

مبتکران

شیمی ۲

مهندس بهمن بازرگانی



مقدمه‌ی مؤلف:

کتاب درسی شیمی پیش‌دانشگاهی (۲)، یکی از چالش‌برانگیزترین منابع مربوط به آزمون ورودی دانشگاه‌ها است. کتابی که پیش رو دارید تلاشی برای درک بهتر دانش‌پژوهان و داوطلبان کنکور از مباحث مربوط به کتاب درسی شیمی پیش‌دانشگاهی (۲) است. مباحث اصلی این کتاب شامل «اسیدها و بازها» و «الکتروشیمی» است. علائم، نمادها و خصوصیات کلی این کتاب مشابه کتاب آموزش شیمی پیش‌دانشگاهی (۱) است بنابراین نیازی به توضیح مجدد آن‌ها ندیدم. در این جا وقت را مغتنم شمرده و از تمامی دوستان عزیز که در واحدهای مختلف انتشارات مبتکران در مراحل مختلف انتشار این کتاب همکاری نزدیک و صمیمانه‌ای داشته‌اند تشکر و قدردانی می‌کنم. از خانم شبنم شکور به عنوان مسئول ویراستاری این کتاب و نیز استاد و هنرمند گرامی آقای امیرحسین داودی که ترسیم طرح‌های کارتونی را به عهده داشته‌اند، سپاسگزارم. خانم لیلا مهرعلیپور در تایپ و صفحه‌آرایی این کتاب، نهایت دقت و حوصله را مبذول داشته‌اند که از ایشان نیز سپاسگزارم. هم‌چنین از دانشجویان گرامی خانم درسا رستگار و آقایان محمد مهدی شیخ‌پور و حمیدرضا بیگی که در بازخوانی و بررسی این کتاب پیش از چاپ، قبول زحمت نموده‌اند، تشکر می‌کنم. امیدوارم این کتاب، مورد قبول دانش‌پژوهان، داوطلبان کنکور و نیز دبیران و کارشناسان محترم شیمی قرار گیرد.

بهمن بازرگانی

اسیدها و بازها

بخش ۳

۳	قسمت اول - مفاهیم کلی اسیدها و بازها
۵۵	قسمت دوم - مسائل مربوط به pH
۶۷	قسمت سوم - آبکافت، محلول‌های بافر و سنجش‌های حجمی
۱۰۵	قسمت چهارم - اسیدهای آلی و بازهای آلی
۱۳۴	تست‌های پایانی بخش ۳

الکتروشیمی

بخش ۴

۱۵۲	قسمت اول - مفاهیم کلی اکسایش - کاهش
۱۶۸	قسمت دوم - پتانسیل الکترودی استاندارد (E°) و سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی
۱۹۹	قسمت سوم - بررسی انجام‌پذیر بودن یا نبودن واکنش‌ها به کمک E°
۲۱۰	قسمت چهارم - زنگ زدن و خوردگی آهن
۲۱۹	قسمت پنجم - برقکافت (الکترولیز)
۲۴۲	تست‌های پایانی بخش ۴

بخش ۳ اسیدها و بازها

۳ مفاهیم کلی اسیدها و بازها	قسمت اول:
۴ یون هیدرونیوم	
۷ واکنش مواد مختلف با آب	
۸ ۱- واکنش اسیدها با آب	
۱۲ ۲- حل شدن هیدروکسیدهای فلزی در آب	
۱۳ ۳- واکنش اکسیدهای نافلزی (اکسیدهای اسیدی) با آب	
۱۵ ۴- واکنش اکسیدهای فلزی (اکسیدهای بازی) با آب	
۱۶ ۵- حل شدن آمونیاک و آمین‌ها در آب	
۱۸ تاریخچه‌ی اسیدها و بازها	
۱۸ تعریف لاووازیه	
۱۸ تعریف دیوی	
۱۹ مدل آرنیوس	
۲۲ مدل لوری - برونستد	
۲۵ مدل لوویس	
۲۷ آمفوتر	
۲۸ بررسی خاصیت آمفوتری Al_2O_3	
۲۸ بررسی تفکیک یونی یا یونش اسیدها	
۳۲ ترتیب قدرت اسیدی در اسیدهای ضعیف	
۳۴ بررسی تفکیک یونی یا یونش بازها	
۳۴ مقایسه‌ی قدرت بازی در هیدروکسیدهای فلزی	
۳۵ مقایسه‌ی قدرت بازی در یون‌های منفی (آنیون‌ها)	
۳۳ بررسی مراحل تفکیک یونی در اسیدهای چند پروتون‌دار	
۳۴ بررسی تفکیک یونی یا یونش آب و مفهوم pH	
۵۰ شناساگرها	
۵۲ pH سنج‌های دیجیتالی	
۵۳ درجه‌ی یونش یا درجه‌ی تفکیک یونی (α)	
۵۶ مسائل مربوط به pH	قسمت دوم:

۶۱	مقیاس pH و گام‌های ده‌تایی
۶۴	قدرت اسیدی با خاصیت اسیدی فرق می‌کند
۶۸	قسمت سوم: آبکافت، محلول بافر و سنجش‌های حجمی
۶۸	آبکافت یا هیدرولیز
۶۸	آ- آبکافت یون‌های منفی (آنیون‌ها)
۷۱	ب- آبکافت یون‌های مثبت (کاتیون‌ها)
۷۴	تقسیم‌بندی نمک‌ها با توجه به آبکافت آن‌ها
۷۴	۱- نمک اسید قوی و باز قوی
۷۴	۲- نمک اسید ضعیف و باز قوی
۷۵	۳- نمک اسید قوی و باز ضعیف
۷۶	۴- نمک اسید ضعیف و باز ضعیف
۷۶	بررسی آبکافت NaHSO_4 و KHSO_4
۷۷	بررسی آبکافت Na_2S و K_2S
۷۸	بررسی آبکافت Na_2CO_3 و K_2CO_3
۷۸	آبکافت نمک‌های دارای یون سولفات (SO_4^{2-})
۸۲	محلول بافر
۸۳	بررسی نحوه‌ی مقاومت محلول بافر (HA و NaA) در برابر تغییرات pH
۸۴	بررسی نحوه‌ی مقاومت محلول بافر NH_3 و NH_4Cl در برابر تغییرات pH
۸۵	ظرفیت بافر
۸۷	بررسی تغییر pH ضمن تهیه‌ی محلول بافر
۸۸	بافر خون
۸۹	معادله‌ی هندرسون - هسل باخ
۹۰	سنجش حجمی اسید - باز و بررسی منحنی‌های آن
۹۳	۱- سنجش حجمی اسید قوی توسط باز قوی
۹۹	۲- سنجش حجمی اسید ضعیف توسط باز قوی
۱۰۰	۳- سنجش حجمی باز ضعیف توسط اسید قوی
۱۰۶	قسمت چهارم: اسیدهای آلی و بازهای آلی
۱۰۶	یادآوری مهم‌ترین مواد آلی و نام‌گذاری آن‌ها
۱۰۶	آلکان‌ها
۱۰۶	چند قاعده برای نام‌گذاری فرمول گسترده‌ی آلکان‌ها به روش ایوپاک
۱۰۹	الکل‌ها
۱۱۱	اترها
۱۱۲	آلدهیدها

۱۱۳	کتون‌ها
۱۱۴	اسیدها یا کربوکسیلیک اسیدها
۱۱۶	استرها
۱۱۸	آمین‌ها
۱۱۹	آمینواسیدها
۱۱۹	مقایسه‌ی قدرت اسیدی در کربوکسیلیک اسیدها
۱۲۵	مقایسه‌ی قدرت بازی در آمین‌ها
۱۲۷	واکنش استری شدن
۱۲۹	واکنش استرها با بازهای قوی
۱۳۰	اسیدهای چرب
۱۳۰	گلیسرین یا گلیسرول
۱۳۱	چربی‌ها و روغن‌ها (تری گلیسریدها)
۱۳۱	صابون
۱۳۱	واکنش صابونی شدن
۱۳۲	آمینواسیدها
۱۳۳	مقایسه‌ی خصوصیات آمینواسیدها با کربوکسیلیک اسید و آمین هم جرم خود
۱۳۴	تست‌های پایانی بخش ۳
۱۴۱	پاسخ‌های تشریحی تست‌های پایانی بخش ۳

الکتروشیمی

بخش ۴

۱۵۲	مفاهیم کلی اکسایش - کاهش
۱۵۲	تعیین عدد اکسایش با توجه به ساختار الکترون نقطه‌ای
۱۵۴	قواعد تعیین عدد اکسایش عنصرها بدون رسم ساختار الکترون نقطه‌ای
۱۵۷	تعریف‌های مختلف برای اکسایش - کاهش
۱۵۷	آ- برمبنای مبادله‌ی اکسیژن
۱۵۷	ب- برمبنای مبادله‌ی هیدروژن
۱۵۸	پ- برمبنای مبادله‌ی الکترون
۱۵۸	ت- برمبنای تغییر عدد اکسایش
۱۶۱	چه واکنش‌هایی از نوع اکسایش - کاهش محسوب می‌شوند؟
۱۶۲	بازی با کلمات در واکنش‌های اکسایش - کاهش
۱۶۴	موازنه‌ی واکنش‌های اکسایش - کاهش
۱۶۶	اکسایش الکل‌ها
۱۶۶	اکسایش آلدهیدها

۱۶۷ اکسایش کتون‌ها
۱۶۷ از متانول تا CO_2 !
۱۶۸	قسمت دوم: پتانسیل الکترودی استاندارد (E°) و سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی
۱۶۸ مفهوم و کاربرد پتانسیل‌های الکترودی استاندارد
۱۶۸ بررسی تعادل موجود در یک نیم‌سلول
۱۶۹ پتانسیل الکترودی استاندارد (E°)
۱۷۰ الکترود استاندارد هیدروژن (SHE) را چگونه می‌سازند؟
۱۷۱ پتانسیل الکترودی (E°) سایر الکترودها را نسبت به SHE چگونه می‌سنجند؟
۱۷۳ نحوه‌ی مقایسه‌ی قدرت اکسندگی و کاهندگی به کمک E°
۱۷۴ جدول پتانسیل‌های کاهش استاندارد یا پتانسیل‌های الکترودی استاندارد (E°)
۱۷۷ سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی
۱۷۷ بیابید برق تولید کنیم!
۱۸۱ بررسی نقش پل نمکی
۱۹۲ اثر غلظت بر پتانسیل‌های الکترودی استاندارد
۱۹۳ سلول غلظتی
۱۹۵ سلول سوختی
۱۹۷ انواع سلول‌های گالوانی
۱۹۷ ۱- سلول‌ها یا باتری‌های نوع اول
۱۹۸ ۲- سلول‌ها یا باتری‌های نوع دوم

قسمت سوم: بررسی انجام‌پذیر بودن یا نبودن واکنش‌ها به کمک E°

۲۰۲ روش سرعتی تعیین انجام‌پذیر بودن یا نبودن واکنش‌ها بدون محاسبه‌ی E°
۲۰۸ نگهداری محلول‌ها در ظرف فلزی

قسمت چهارم: زنگ زدن و خوردگی آهن

۲۱۱ چگونگی خوردگی آهن
۲۱۲ راه‌های جلوگیری از خوردگی آهن
۲۱۳ حفاظت کاتدی
۲۱۴ حل‌ی و بررسی خوردگی آهن در آن
۲۱۵ آهن سفید یا آهن گالوانیزه و چگونگی حفاظت آهن در آن
۲۱۷ اثر عوامل مختلف روی سرعت خوردگی آهن

قسمت پنجم: برقکافت (الکترولیز)

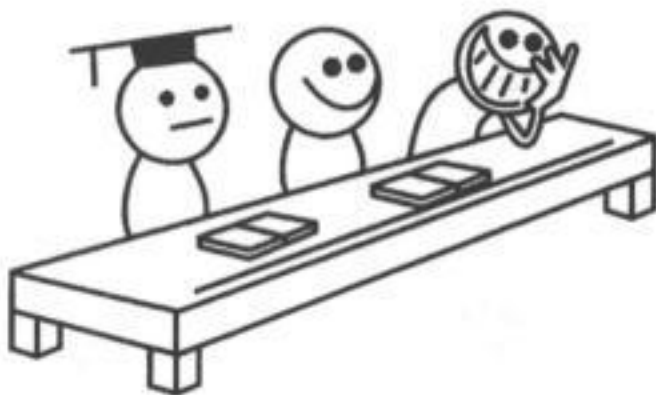
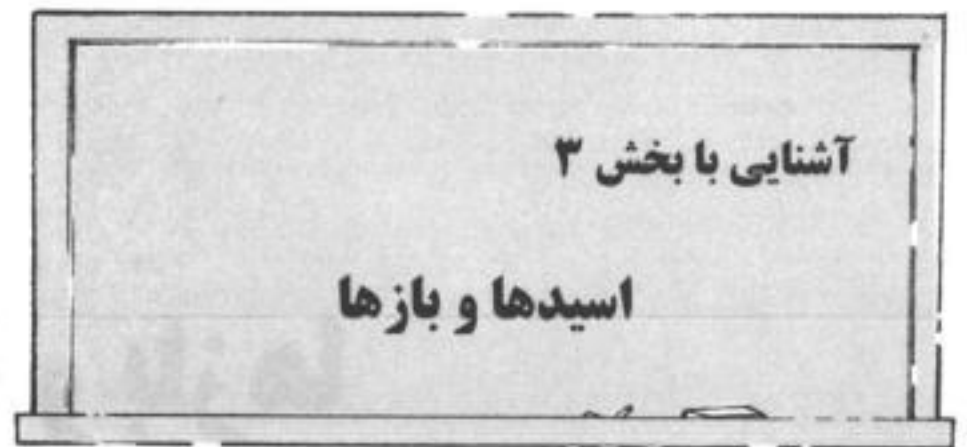
۲۱۹ برقکافت محلول آبی CuF_2
-----	---------------------------------

۲۲۶	برقکافت محلول غلیظ NaCl
۲۲۶	برقکافت محلول رقیق NaCl
۲۲۹	برقکافت آب
۲۳۰	تهیه‌ی فلز سدیم در سلول دانز
۲۳۳	فرایند هال برای تولید آلومینیم
۲۳۵	آبکاری
۲۳۹	پالایش الکتروشیمیایی مس
۲۴۱	مقایسه‌ی سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی و سلول‌های الکتrolیتی (برقکافت)
۲۴۲	تست‌های پایانی بخش ۴
۲۴۷	پاسخ‌های تشریحی تست‌های پایانی بخش ۴
۲۵۱	فهرست منابع و مآخذ

بخش ۳

اسیدها و بازها





آغاز کلاس!

سلام، به کتاب شیمی پیش‌دانشگاهی (۲) خوش آمدید. نمی‌خواهم شما را بترسانم ولی باید اقرار کنم که این بخش به لحاظ درک مفاهیم و میزان یادگیری دانش‌پژوهان و داوطلبان کنکور، دشوارترین، بی‌رحم‌ترین، خطرناک‌ترین، خون‌خوارترین و...! بخش کتاب درسی است. سعی من این است که تا حد امکان مطالب را به روشی ساده و قابل فهم برای شما بازگو کنم اما در این راستا، نیاز است که شما نیز با دقتی دو چندان، این بخش را مطالعه بفرمایید. مطالب این بخش را در چهار قسمت بررسی می‌کنیم:

قسمت اول - مفاهیم کلی اسیدها و بازها

قسمت دوم - مسائل مربوط به pH

قسمت سوم - آبکافت، محلول‌های بافر و سنجش‌های حجمی

قسمت چهارم - اسیدهای آلی و بازهای آلی

با مبحث اول این بخش، شروع می‌کنیم.



موضوع این فصل، بررسی مفاهیم اسیدها و بازها و همچنین روش‌های تشخیص آنها است. در این فصل، به بررسی خواص اسیدها و بازها و همچنین روش‌های تشخیص آنها خواهیم پرداخت.



قسمت اول بخش ۳

مفاهیم کلی اسیدها و بازها

در طول تاریخ شیمی تعریف‌ها و مفهوم‌های گوناگونی از اسید^۱ و باز^۲ پیشنهاد و به کار گرفته شده است. هر یک از این تعریف‌ها در شرایط خاص با توجه به مزیتی که دارند به کار می‌آیند. هر زمان که لازم باشد می‌توان از مفهوم و تعریفی که برای منظور ما مناسب‌تر است استفاده کرد. نخستین معیارهای تشخیص خصوصیات اسیدها و بازها خواصی از محلول‌های آبی این مواد بوده که با آزمایش مشاهده شده‌اند. برخی از ویژگی‌ها به قرار زیر هستند.

- ۱- محلول آبی اسیدها ترش مزه و محلول آبی بازها تلخ مزه است.
- ۲- محلول آبی اسیدها دارای $H^+_{(aq)}$ و محلول آبی بازها دارای $OH^-_{(aq)}$ است.
- ۳- اسیدها شناساگر لیتموس (تورنسل) را سرخ رنگ می‌کنند اما بازها شناساگر لیتموس را آبی رنگ می‌کنند.



شکل (۱) - آگه $H^+_{(aq)}$ بخورید، قیافه تون اینجوری می‌شه!



1. Acid
2. Base

آشنایی با خواص اسیدها و بازها کاربردهای زیادی در زندگی روزمره‌ی ما دارد. به عنوان مثال باران‌های اسیدی آسیب‌های جدی به جنگل‌ها و محیط زیست وارد می‌سازند که با مطالعه‌ی خصوصیات اسیدها و بازها، توانایی ما در حفظ محیط زیست بالا می‌رود.



سال ۱۹۴۴

سال ۱۹۹۴

شکل (۳) - تأثیر باران اسیدی روی مجسمه‌ی مرمرین جورج واشنگتن در شهر نیویورک (اقتباس از منبع شماره‌ی ۲۱)

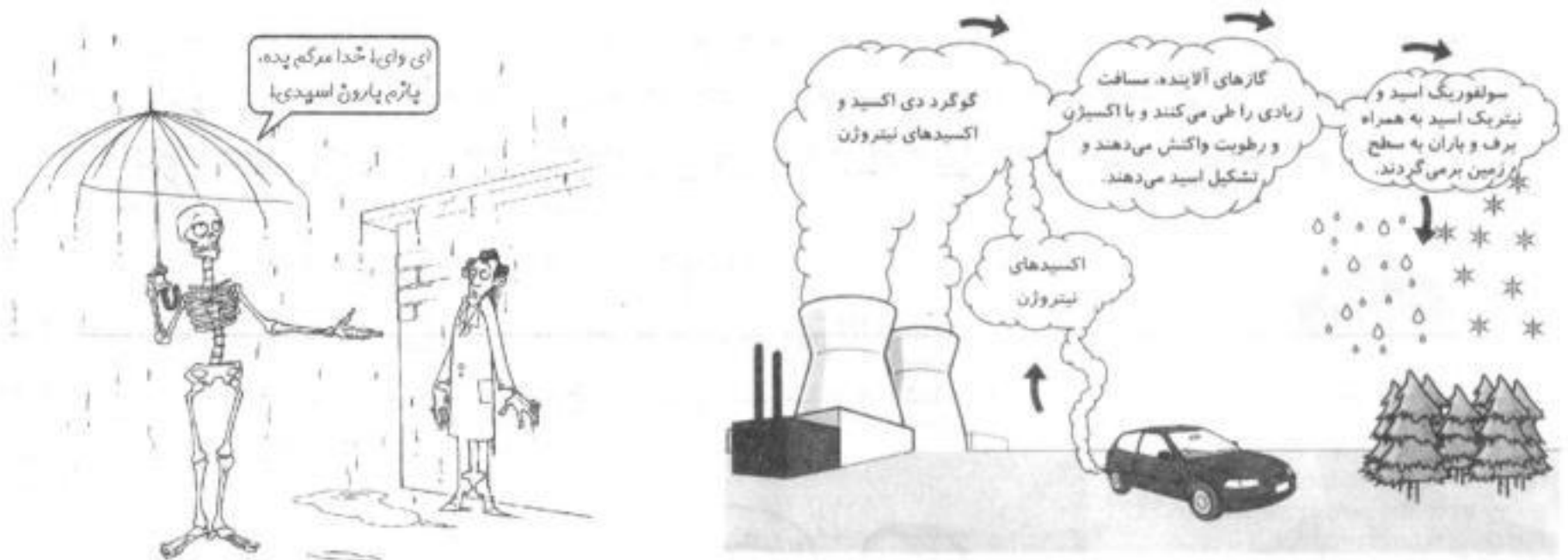


شکل (۲) - این جا زمانی جنگلی انبوه و زیبا بوده است اما بر اثر باران اسیدی به این شکل در آمده است!

پیششید، باران‌های اسیدی چگونه تشکیل می‌شوند؟



بسیاری از کارخانه‌ها یا خودروها سالیانه مقادیر زیادی گوگرد دی اکسید (SO_2) و نیز اکسیدهای نیتروژن تولید می‌کنند^۱ که این گازها وارد جو شده و به نقاط دوردست مهاجرت می‌کنند و به مرور با رطوبت هوا واکنش می‌دهند و در نهایت به هنگام بارش برف و باران به صورت انواع اسیدها (H_2SO_4 ، HNO_3 و...) به سطح زمین برمی‌گردند و باعث آسیب‌های جدی به محیط زیست می‌شوند.



شکل (۴) - چگونگی ایجاد باران اسیدی

برای آشنایی بیشتر با اسیدها و بازها، ابتدا لازم است که با یون هیدرونیوم (H_3O^+) آشنا شویم.

یون هیدرونیوم (H_3O^+)

اتم هیدروژن معمولی (1H) شامل یک پروتون و یک الکترون است. توجه داشته باشید که این اتم، تنها اتمی است که نوترون ندارد. حال به نظر شما اگر یک الکترون از این اتم کم کنیم چه چیزی باقی می‌ماند؟

۱- کشورهای آمریکا و کانادا به همراه کشورهای اروپایی، سالانه ۱۰۰ میلیون تن [!] گاز گوگرد دی اکسید (SO_2) وارد جو زمین می‌کنند که ۹۰ درصد این مقدار ناشی از مصرف سوخت‌های فسیلی است.



: اگر از اتم هیدروژن معمولی (${}^1\text{H}$)، یک الکترون برداریم، یون هیدروژن (${}^1\text{H}^+$) به دست می‌آید که فقط شامل یک پروتون است.

بله، در واقع به همین دلیل است که یون هیدروژن (H^+) را پروتون نیز می‌نامیم.



: پس یعنی همه یون‌های مثبت را می‌توانیم پروتون بنامیم؟

نه، فقط یون ${}^1\text{H}^+$ ، پروتون نام دارد زیرا این یون فاقد الکترون و نوترون است و فقط شامل یک پروتون می‌باشد. خب، حالا به نظر شما اگر یون هیدروژن (${}^1\text{H}^+$) را به اندازه‌ی یک توپ تنیس فرض کنیم، اندازه‌ی سایر یون‌های مثبت (مانند ${}^7\text{Li}^+$) چقدر خواهد بود؟



: لابد اندازه‌ی یک توپ فوتبال.

خیر.



: اندازه‌ی فضای یک کلاس.

نه، باز هم بالاتر بروید!



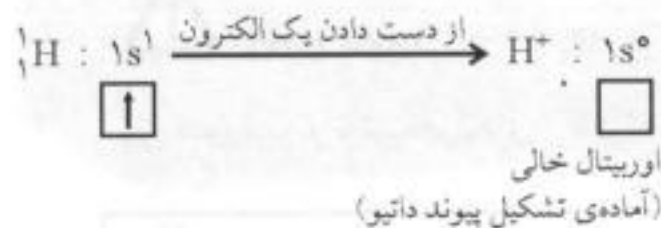
: اندازه‌ی یک استودیوم ورزشی.

بله، در کتاب شیمی (۲) خوانده‌اید قطر هسته‌ی اتم‌ها حدود $\frac{1}{100000}$ قطر خود اتم است. پس قطر یون H^+ (که فقط دارای هسته است) نسبت به سایر یون‌های مثبت (که علاوه بر هسته دارای یک یا چند لایه‌ی الکترونی نیز هستند) حدود $\frac{1}{100000}$ است! معنی این گفته آن است که یک واحد بار الکتریکی مثبت روی سطح بی‌نهایت کوچکی متمرکز شده است، بنابراین واکنش‌پذیری یون H^+ با ذره‌هایی که دارای جفت الکترون ناپیوندی هستند بسیار زیاد است.

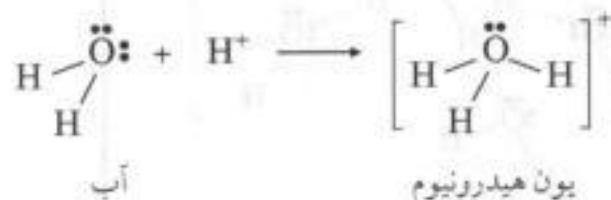


: حالا چرا با ذره‌هایی که دارای جفت الکترون ناپیوندی هستند؟

علت این است که یون H^+ دارای یک اوربیتال خالی است بنابراین می‌تواند با ذره‌هایی که جفت الکترون ناپیوندی دارند، پیوند داتیو تشکیل دهد.



یادآوری: پیوند داتیو، حالت خاصی از پیوند کووالانسی است که طی آن جفت الکترون ناپیوندی از سوی یک اتم در اختیار اوربیتال خالی اتم دیگر قرار داده می‌شود.



طبق این توضیحات، یون H^+ یا همان پروتون نمی‌تواند در آب به صورت آزاد وجود داشته باشد زیرا مولکول‌های آب دارای جفت الکترون ناپیوندی هستند و بلافاصله یون H^+ را با تشکیل پیوند داتیو جذب نموده و تشکیل یون هیدرونیوم (H_3O^+) می‌دهند.

لازم به ذکر است که پیوند داتیو پس از تشکیل، هیچ فرقی با پیوند کووالانسی معمولی ندارد پس در یون هیدرونیوم (H_3O^+) هر سه پیوند کاملاً یکسان هستند.



طبق توضیحات شما یون هیدروژن (H^+) نمی‌تواند در محیط‌های آبی به صورت آزاد و مستقل وجود داشته باشد.

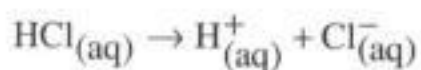
درست فهمیدم!

بله، درست گفتید.

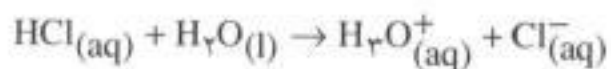


پس چرا در کتاب درسی سال‌های گذشته، صحبت از یون هیدروژن محلول در آب یعنی $H^+(aq)$ می‌شد؟

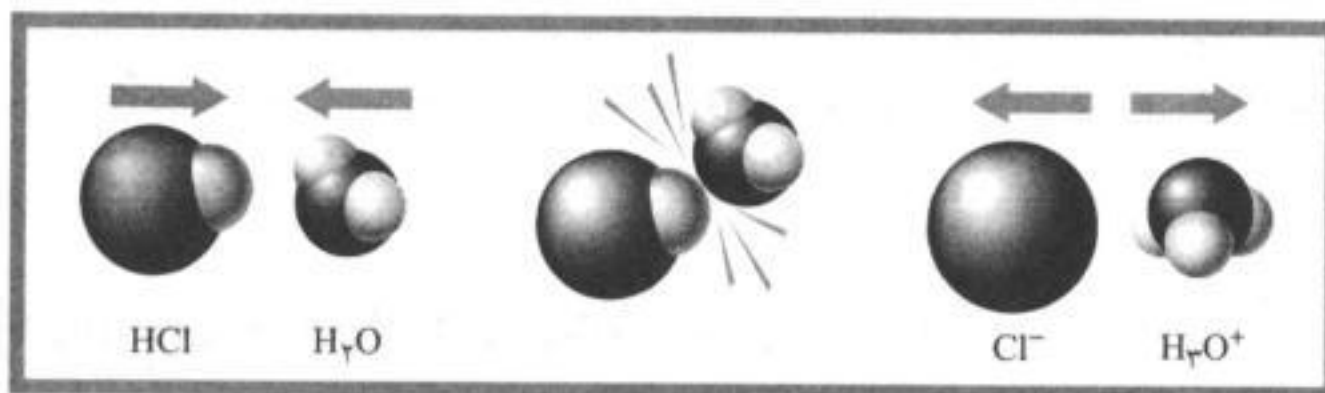
خب، این در واقع یک غلط مصطلح است! در واکنش‌های شیمیایی برای سادگی بیان، اغلب به جای $H_3O^+(aq)$ از $H^+(aq)$ استفاده می‌شود. به عنوان مثال معادله تفکیک یونی هیدروکلریک اسید معمولاً به صورت زیر نوشته می‌شود:



ولی همان‌طور که توضیح دادم، $H^+(aq)$ در واقع وجود ندارد زیرا نمی‌توان پذیرفت که هیدروژن در $H-Cl$ از آرایش الکترونی کامل و پایدار خود صرف‌نظر کند و به صورت پروتون ناپایداری در آب رها شود. واقعیت این است که طی تفکیک یونی HCl ، یون H^+ از این مولکول جدا شده و به یک مولکول H_2O می‌چسبد! و بدین ترتیب یون هیدرونیوم (H_3O^+) به وجود می‌آید.



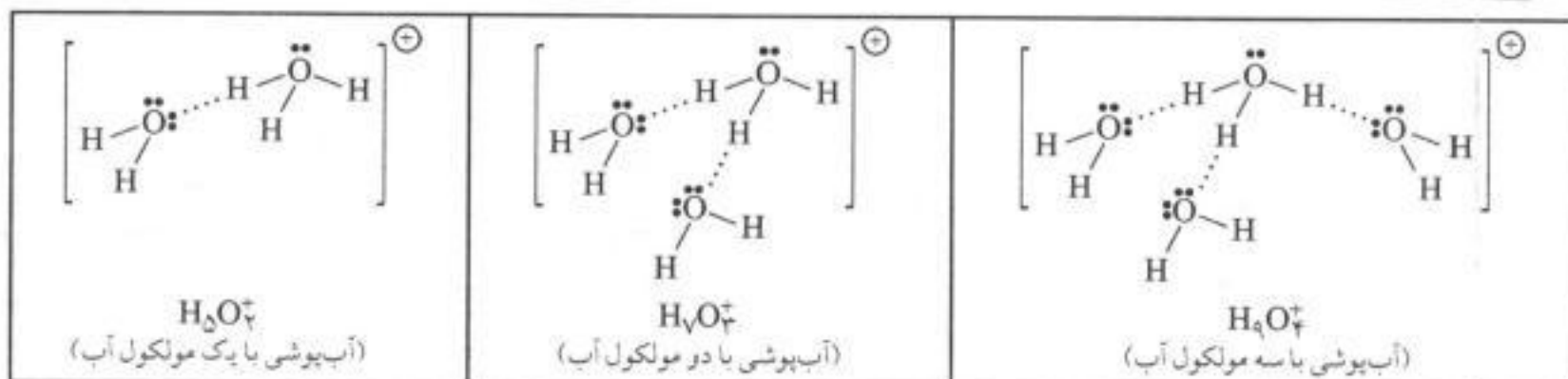
شاید شکل زیر، انتقال پروتون (H^+) را از HCl به H_2O بهتر نشان دهد.



شکل (۵) - یونیده شدن HCl در آب و تولید یون هیدرونیوم

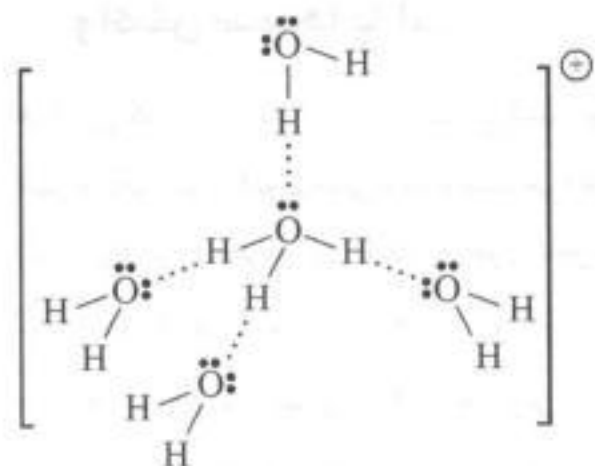


نکته مهم: یون H_3O^+ در آب ممکن است توسط یک، دو و یا حداکثر سه مولکول آب پوشی شود که در این صورت، به ترتیب یون‌های $H_5O_2^+$ ، $H_7O_3^+$ و $H_9O_4^+$ به وجود می‌آید.





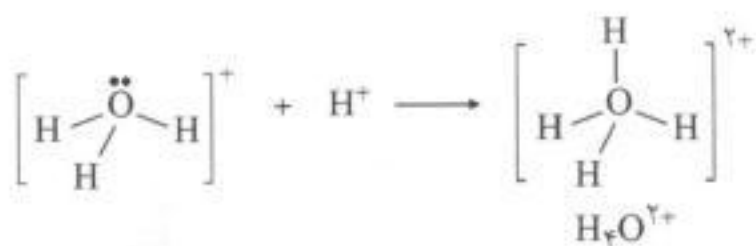
طبق توضیحات شما، یون هیدرونیوم (H_3O^+)، حداکثر توسط ۳ مولکول H_2O ، آب پوشی می‌شود. اما به نظر من یک مولکول آب دیگر نیز می‌تواند از سر هیدروژن خود با اکسیژن مربوط به H_2O^+ ، پیوند برقرار کند و طبق شکل زیر، H_3O^+ توسط ۴ مولکول H_2O ، محاصره و آب پوشی شود.



این شکل فقط تخیل شما است و قابل قبول نیست! زیرا در یون هیدرونیوم (H_3O^+) اتم اکسیژن به دلیل جذب پروتون دارای بار مثبت شده است و نمی‌تواند با اتم هیدروژن مربوط به مولکول H_2O که دارای جزیی بار مثبت (δ^+) است جاذبه برقرار کند و بین آنها دافعه به وجود می‌آید. پس یادتان باشد که یون هیدرونیوم (H_3O^+)، حداکثر توسط سه مولکول H_2O ، آب پوشی می‌شود!



پیششید! حالا یک سؤال دیگر دارم. با توجه به این که اتم اکسیژن در H_3O^+ هنوز دارای یک جفت الکترون ناپیوندی است، آیا این یون می‌تواند طی واکنش زیر، یک پروتون (H^+) دیگر را جذب نموده و تشکیل یون H_4O^{2+} دهد؟

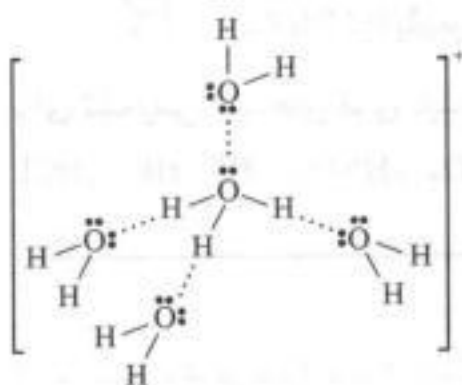


خیر چنین چیزی ممکن نیست، زیرا اتم اکسیژن در یون هیدرونیوم، با جذب یک پروتون دارای بار مثبت شده است و چون اتم اکسیژن الکترونگاتیوی بالایی دارد حاضر نیست بار مثبت زیادی را تحمل کند بنابراین اتم اکسیژن در H_3O^+ و پروتون (H^+) که هر دو دارای بار مثبت هستند یکدیگر را دفع می‌کنند و بین آنها واکنشی صورت نمی‌گیرد پس یون H_4O^{2+} وجود ندارد.

واکنش مواد مختلف با آب

واکنش مواد مختلف با آب در گوشه و کنار قسمت‌های گوناگون این بخش مطرح شده است، پس بهتر است ابتدا واکنش مهم‌ترین مواد با آب را در پنج مورد زیر بررسی کنیم.

- ۱- واکنش اسیدها با آب
- ۲- حل شدن هیدروکسیدهای فلزی در آب



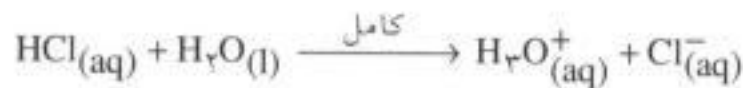
۱- در محلول‌های بسیار رقیق $H_3O^+(aq)$ ، مولکول چهارم آب می‌تواند از سر منفی خود (یعنی سر اکسیژن) با یون H_3O^+ جاذبه‌ی یون-دوقطبی ایجاد کند و تشکیل یون H_4O^+ دهد.

این مطلب از کتاب «شیمی محلول‌ها و الکتروشیمی»، تألیف: دکتر محمود محمودی هاشمی و علی عزآبادی، انتشارات دانشگاه صنعتی شریف، صفحه‌ی ۲۷ اتخاذ شده است. لازم به ذکر است که آب پوشی یون H_3O^+ توسط ۴ مولکول H_2O را در منبع معتبر دیگری مشاهده نکردم!

- ۳- واکنش اکسیدهای نافلزی (اکسیدهای اسیدی) با آب
 ۴- واکنش اکسیدهای فلزی (اکسیدهای بازی) با آب
 ۵- واکنش آمونیاک و آمین‌ها با آب

۱- واکنش اسیدها با آب

هنگامی که یک اسید را وارد آب می‌کنیم، یون H^+ از اسید به روی H_2O منتقل می‌شود و در نتیجه یون هیدرونیوم (H_3O^+) به همراه یک آنیون (یون منفی) به دست می‌آید. به این واکنش، **تفکیک یونی** یا **یونش اسید** می‌گویند. اگر اسید مورد نظر قوی باشد، به طور کامل در آب یونش می‌یابد، به عبارت دیگر اسیدهای قوی به صورت کاملاً یونی در آب حل می‌شوند. به عنوان مثال اگر ۱۰۰۰ مولکول HCl را وارد آب کنیم تقریباً تمامی آن‌ها تبدیل به یون‌های H_3O^+ و Cl^- می‌شوند در واقع در محلول نهایی HCl مولکولی وجود ندارد. به همین دلیل است که واکنش تفکیک یونی یا یونش اسیدهای قوی را اغلب به صورت یک طرفه (کامل) نشان می‌دهند.



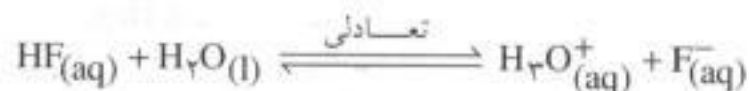
گونه	$HCl(aq)$	$H_2O(l)$	$H_3O^+(aq)$	$Cl^-(aq)$
تعداد اولیه	۱۰۰۰	-	۰	۰
تعداد نهایی	۰	-	۱۰۰۰	۱۰۰۰

چرا در جدول فوق برای غلظت $H_2O(l)$ چیزی ننوشتید؟



زیرا $H_2O(l)$ ، به صورت مایع بوده و حلال سایر ذره‌ها می‌باشد پس غلظت آن ثابت است و در این مثال نیازی به تعیین غلظت $H_2O(l)$ نداریم.

در مورد اسیدهای ضعیف، انحلال در آب به صورت تعادلی صورت می‌گیرد. بدین ترتیب که انحلال **بیش‌تر به صورت مولکولی** و بدون انجام واکنش شیمیایی است و **تعداد کمی** از مولکول‌های اسید نیز با مولکول‌های آب وارد واکنش شده و یونش می‌یابند. به عنوان مثال اگر ۱۰۰۰ مولکول HF را وارد آب کنیم، ۲۴ مولکول آن به یون تبدیل می‌شوند یعنی **یونیده** می‌شوند، اما ۹۷۶ مولکول به صورت یونیده نشده در آب باقی می‌مانند. پس محلول نهایی شامل تعادلی از مولکول‌های $HF(aq)$ با یون‌های H_3O^+ و $F^-(aq)$ است که البته غلظت مولکول‌های $HF(aq)$ بسیار بیش‌تر است. به همین دلیل است که یونش اسیدهای ضعیف را به صورت تعادلی نشان می‌دهیم.

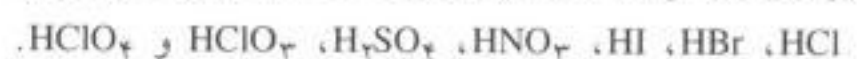


گونه	$HF(aq)$	$H_2O(l)$	$H_3O^+(aq)$	$F^-(aq)$
تعداد اولیه	۱۰۰۰	-	۰	۰
تعداد نهایی	۹۷۶	-	۲۴	۲۴

حالا ما از کجا بفهمیم که یک اسید (مثلاً HF یا HCl) چقدر اسیدهای قوی است یا چقدر اسیدهای ضعیف؟




برای تشخیص اسیدهای قوی باید هفت اسید قوی متداول را به صورت زیر حفظ باشید:



بدیهی است که اگر اسیدی در لیست هفت تایی فوق نباشد، جزو اسیدهای ضعیف محسوب می‌شود. در مورد H_2SO_4 نیز توجه داشته باشید که فقط در مرحله‌ی اول یونش، اسید قوی است و در مرحله‌ی دوم یونش، اسید ضعیف می‌باشد که علت آن را در قسمت‌های بعدی بررسی خواهیم کرد.


حالا با چند سؤال و جواب سعی می‌کنیم مطلب را بهتر جا بیاندازیم. به نظر شما HNO_3 یک اسید قوی است یا یک اسید ضعیف؟

 HNO_3 یک اسید ضعیف است.


از کجا فهمیدید؟

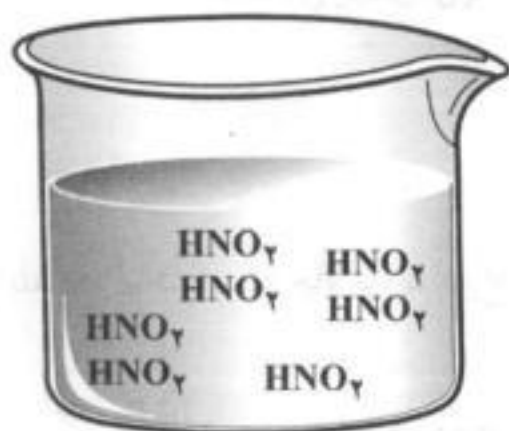
 چون HNO_3 در لیست هفت تایی اسیدهای قوی وجود ندارد پس لابد یک اسید ضعیف است.

بله درست است. حالا بگویید هنگامی که می‌گوییم HNO_3 یک اسید ضعیف است به چه معنی است؟

 معنی آن این است که HNO_3 در آب، پیش‌تر به صورت مولکولی حل می‌شود و تعداد کمی از مولکول‌های آن یونش می‌یابند و تبدیل به یون‌های H_3O^+ و NO_3^- می‌شوند.

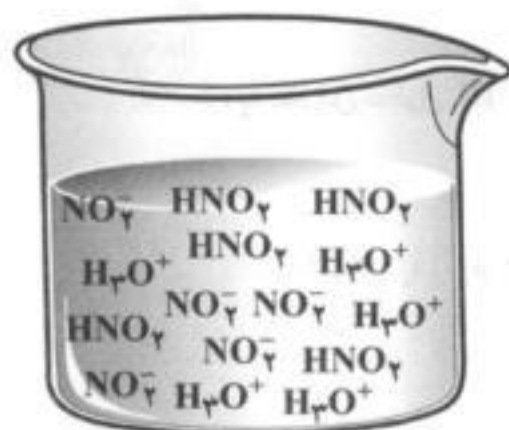
آفرین. آیا می‌توانید تصویری از محلول HNO_3 در آب را برایم رسم کنید؟ منظورم این است که تصور خود را از محلول HNO_3 در آب، با یک شکل ساده بیان کنید.

 تصور من از محلول HNO_3 در آب به صورت زیر است:

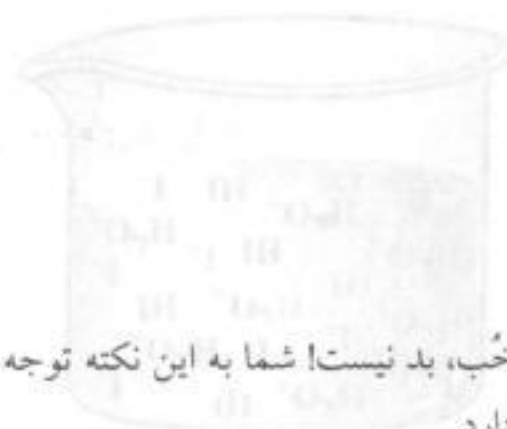


متأسفم اصلاً قابل قبول نیست!

 به نظر من محلول HNO_3 در آب را باید به صورت زیر در نظر بگیریم.

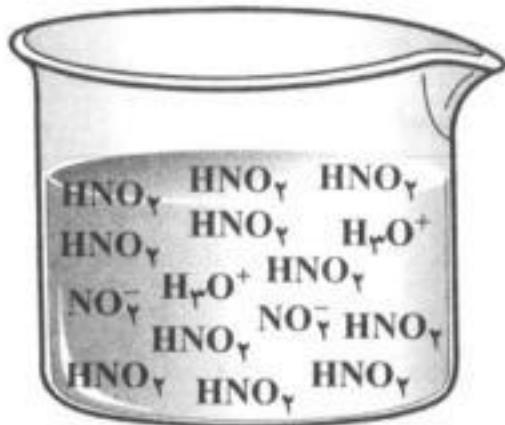


خُب، بد نیست! شما به این نکته توجه داشته‌اید که تعدادی از مولکول‌های HNO_3 یونش می‌یابند ولی در تصور شما نیز خطایی وجود دارد.





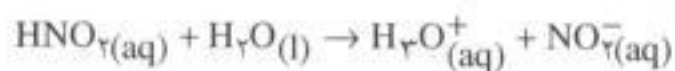
: فکر می‌کنم خطای دوست من این است که تعداد مولکول‌های HNO_3 را با تعداد یون‌های NO_3^- و H_3O^+ تقریباً یکسان فرض کرده است. در حالی که HNO_3 یک اسید ضعیف است پس به میزان بسیار کمی تفکیک یونی می‌شود به همین دلیل تعداد یون‌های NO_3^- و H_3O^+ باید نسبت به تعداد مولکول‌های HNO_3 بسیار کم‌تر باشد. به نظر من محلول HNO_3 در آب به صورت زیر است:



آفرین، عالی بود. آیا می‌توانید معادله یونش HNO_3 را بنویسید.



: به نظر من معادله یونش HNO_3 به صورت زیر است:



واکنش فوق قابل قبول نیست.



: ایراد دوست من این است که واکنش را به صورت یک طرفه نشان داده است در حالی که HNO_3 یک اسید ضعیف است و معادله یونش آن به صورت تعادلی است.



غلظت در حالت تعادل نسبتاً زیاد است.

غلظت این گونه‌ها در حالت تعادل کم است.

بله، حق با شماست. حالا برویم سراغ یک اسید دیگر. به نظر شما HI یک اسید ضعیف است یا یک اسید قوی؟

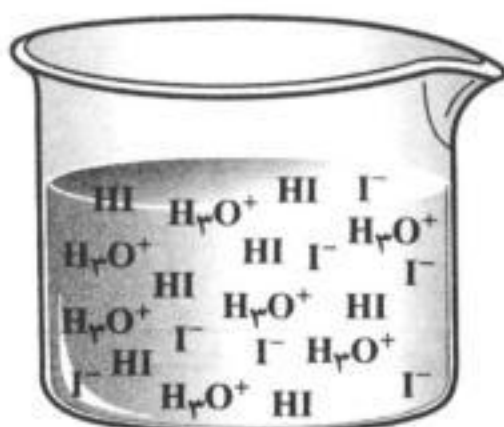


: HI در لیست هفت تایی اسیدهای قوی وجود دارد پس یک اسید قوی است.

بله، اکنون به من بگویید که تصور شما از محلول HI در آب چیست؟



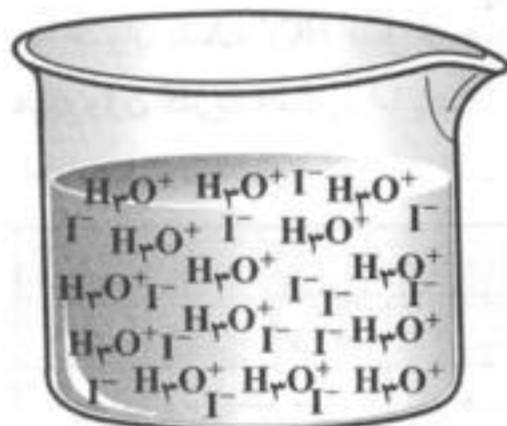
: به نظر من محلول HI در آب به صورت زیر است:



متأسفم، اشتباه کردید.



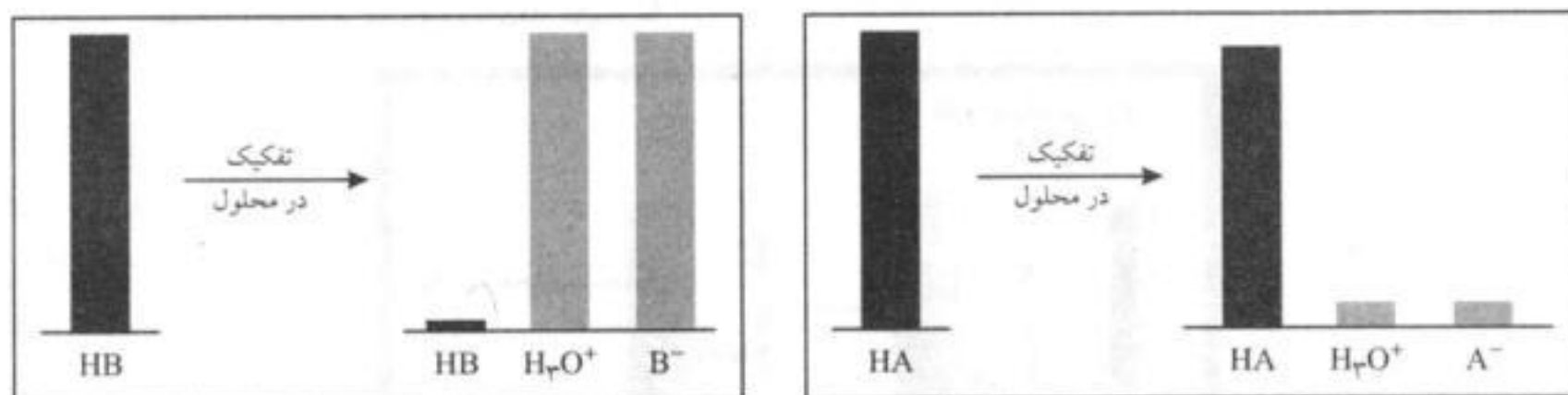
ایراد دوست من این است که در محلول HI در آب، تعدادی از مولکول‌های این اسید را به صورت مولکولی فرض کرده است اما واقعیت این است که HI به صورت کاملاً یونی در آب تفکیک می‌شود پس در محلول حاصل نباید مولکول HI تفکیک نشده داشته باشیم.



بله، درست است.



تمرین ۱: با توجه به شکل‌های زیر، اسید HA قوی‌تر است یا اسید HB؟ چرا؟



جواب:

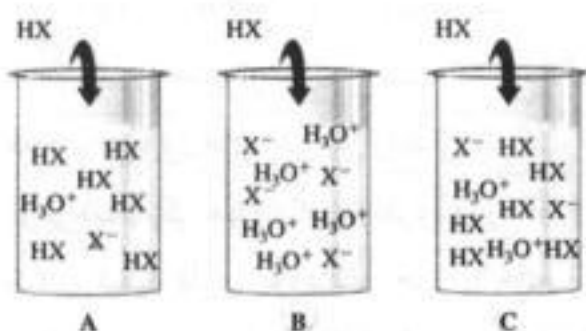


این شکل‌ها نشان می‌دهند که HB به طور تقریباً کامل تفکیک شده است اما HA به میزان بسیار کمی تفکیک شده است پس HB یک اسید قوی و HA یک اسید ضعیف است.

درست است.



تمرین ۲: با توجه به شکل مقابل قدرت اسیدی اسیدهای موجود در ظرف A، B و C را مقایسه کنید. (غلظت اسید در هر سه ظرف یکسان است)



اسید موجود در ظرف B به طور کامل یونیده شده است پس قدرت اسیدی آن از همه پیش‌تر است. از طرفی اسید موجود در ظرف C نسبت به اسید موجود در ظرف A پیش‌تر یونیده شده است پس اسید موجود در ظرف C از اسید موجود در ظرف A قوی‌تر است. پس:

قدرت اسیدی: $B > C > A$



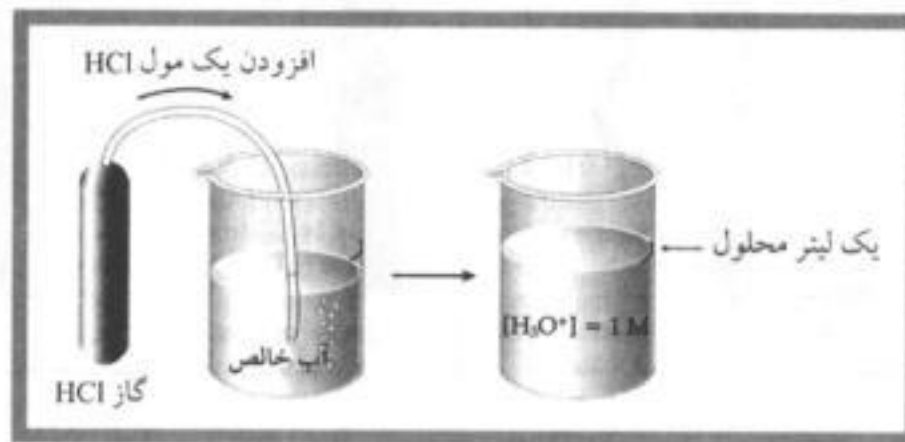
نکته: ترکیب هیدروژن دار هالوژن ها قبل از انحلال در آب گازی شکل است و بر وزن هیدروژن هالید نام گذاری می شود اما محلول آن ها در آب بر وزن **هیدروهالیک اسید** نام گذاری می شود.

به عنوان مثال، HCl قبل از حل شدن در آب گازی شکل است و **هیدروژن کلرید** نام دارد اما بعد از حل شدن در آب **هیدروکلریک اسید** نامیده می شود. به طور کلی بهتر است به جدول زیر توجه کنید.



فرمول شیمیایی	نام	
	قبل از حل شدن در آب	بعد از حل شدن در آب
HF	هیدروژن فلوئورید	هیدروفلوئوریک اسید
HCl	هیدروژن کلرید	هیدروکلریک اسید
HBr	هیدروژن برمید	هیدروبرمیک اسید
HI	هیدروژن یدید	هیدرویدیک اسید

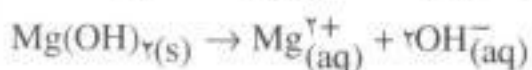
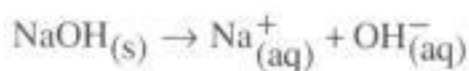
جدول (۱) - نام ترکیب هیدروژن دار هالوژن ها



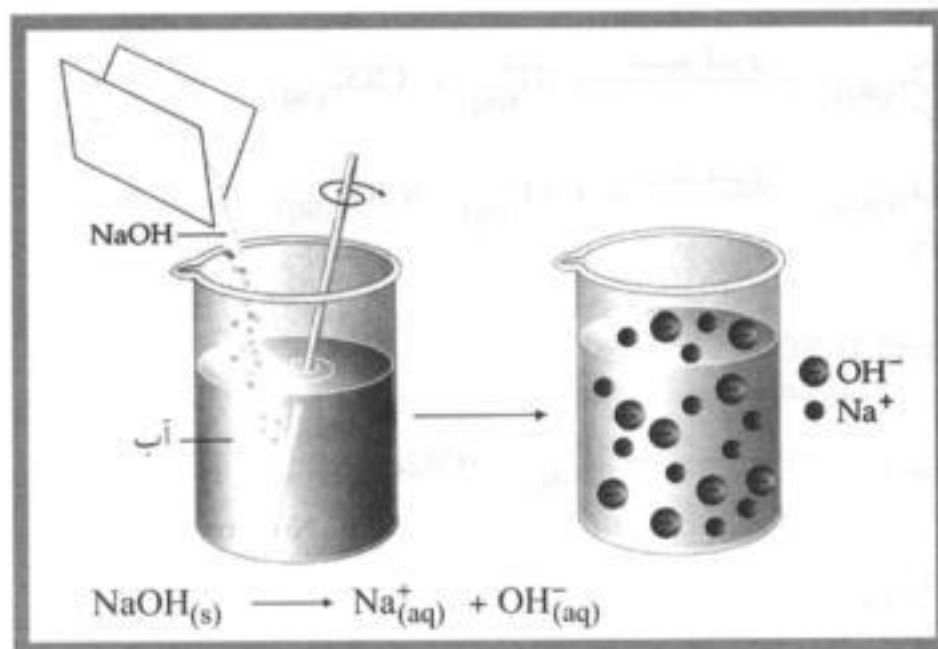
شکل (۶) - HCl یک اسید قوی است بنابراین با حل کردن یک مول گاز هیدروژن کلرید (HCl) در یک لیتر آب، غلظت یون $H_3O^+(aq)$ به یک مولار می رسد.

۲- حل شدن هیدروکسیدهای فلزی در آب

هنگامی که به یک شخص ناشی [!] می گویم واکنش حل شدن NaOH را در آب بنویس، ابتدا سمت چپ واکنش را به صورت « $NaOH + H_2O \rightarrow$ » می نویسد و سپس گیج و مبهوت به واکنش خیره می شود و نمی داند که چگونه سمت راست واکنش را تکمیل کند. نکته ی قابل توجه این است که انحلال هیدروکسیدهای فلزی در آب **جنبه ی فیزیکی** دارد. یعنی طی انحلال هیدروکسیدهای فلزی، مولکول های آب در واکنش شرکت نکرده و فقط یون های مربوط به هیدروکسید فلز، از حالت جامد (s) به حالت محلول (aq) در می آیند. اگر هیدروکسید فلزی مورد نظر جزو **بازهای قوی** باشد واکنش تفکیک یونی آن را به صورت **یک طرفه** می نویسیم اما اگر هیدروکسید فلزی مورد نظر جزو بازهای ضعیف باشد واکنش تفکیک یونی آن را به صورت تعادلی می نویسیم. به عنوان مثال واکنش تفکیک یونی (یونش) NaOH و $Mg(OH)_2$ به صورت زیر است:



توجه داشته باشید که در سمت چپ واکنش‌های فوق، مولکول‌های آب را نمی‌نویسیم زیرا همان‌طور که گفته شد انحلال هیدروکسیدهای فلزی در آب جنبه‌ی فیزیکی دارد و با انجام واکنش شیمیایی همراه نیست.



شکل (۷) - با حل کردن NaOH در آب، این ماده به طور کامل تفکیک یونی می‌شود.



نکته ۱: منظور از بازهای قوی، هیدروکسیدهای گروه‌های ۱ و ۲ به جز $\text{Be}(\text{OH})_2$ و $\text{Mg}(\text{OH})_2$ است، به عبارت دیگر بازهای قوی را می‌توان به صورت زیر معرفی نمود:

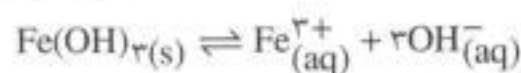
۱ از گروه ۱: $\text{LiOH} - \text{NaOH} - \text{KOH} - \text{RbOH} - \text{CsOH}$

۲ از گروه ۲: $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Sr}(\text{OH})_2 - \text{Ba}(\text{OH})_2$



نکته ۲: بازهایی که در آب محلول هستند را قلیا می‌نامیم. کلیه‌ی هیدروکسیدهای فلزی که باز قوی هستند قلیا محسوب می‌شوند زیرا در آب حل می‌شوند. اما سایر هیدروکسیدهای فلزی، مانند هیدروکسیدهای فلزهای واسطه و نیز $\text{Be}(\text{OH})_2$ یا $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ، با این که باز هستند اما قلیا محسوب نمی‌شوند زیرا در آب نامحلول هستند.

به عنوان مثال انحلال آهن III هیدروکسید در آب را می‌توان به صورت روبه‌رو نشان داد.



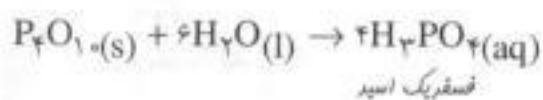
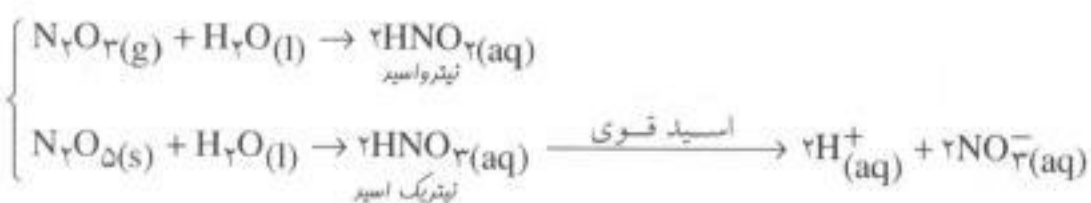
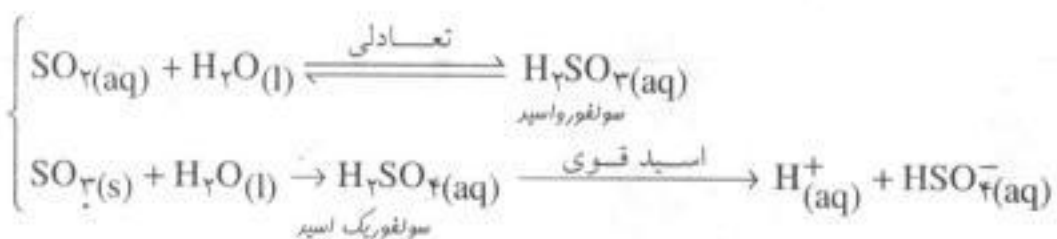
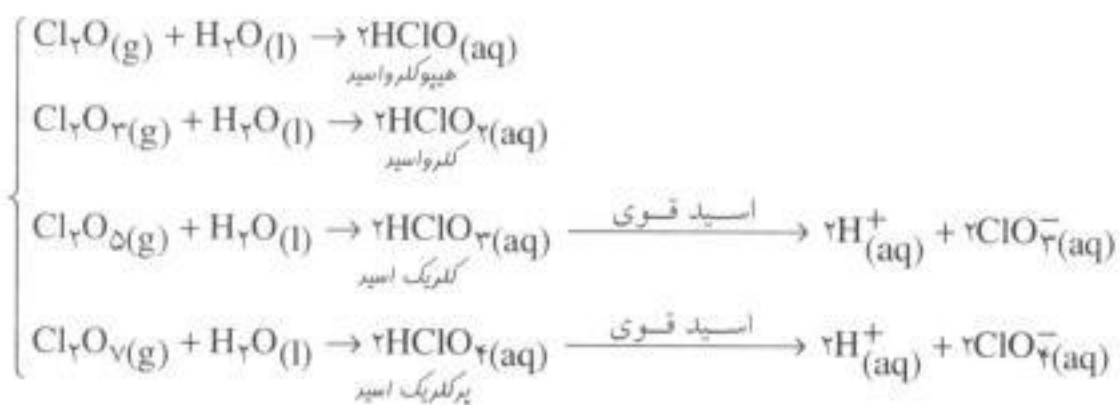
پیششید! شما که گفتید هیدروکسیدهای فلزی (از جمله $\text{Fe}(\text{OH})_3$) جزو بازهای قوی نیستند و در آب نامحلول هستند پس چرا برای $\text{Fe}(\text{OH})_3$ واکنش مربوط به انحلال در آب و تفکیک یونی آن را مطرح کرده‌اید؟

هنگامی که می‌گوییم یک ماده در آب نامحلول است بدین معنی نیست که اصلاً در آب حل نمی‌شود بلکه معنی آن این است که انحلال‌پذیری آن در آب از حد معینی کم‌تر است. پس ترکیباتی مانند $\text{Fe}(\text{OH})_3$ که در آب نامحلول هستند در واقع به میزان بسیار کمی در آب حل می‌شوند.

۳- واکنش اکسیدهای نافلزی (اکسیدهای اسیدی) با آب

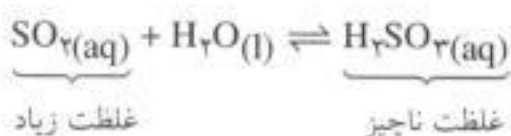
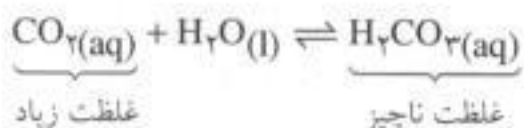
از واکنش اکسیدهای نافلزی با آب، یک اسید اکسیژن‌دار به دست می‌آید که اگر قوی باشد آن را به صورت تفکیک شده و اگر ضعیف باشد آن را به صورت مولکولی می‌نویسیم. به شما توصیه می‌کنم که واکنش چند اکسید نافلزی زیر را با آب به خوبی حفظ کنید!

۱- برای این که این واکنش‌ها را راحت‌تر حفظ کنید یادتان باشد که عدد اکسایش نافلز در دو سمت واکنش یکسان است. به عنوان مثال در واکنش Cl_2O_7 با آب، عدد اکسایش کلر هم در Cl_2O_7 و هم در اسید حاصل یعنی در HClO_4 برابر ۳+ است.



چرا در واکنش‌های فوق، فقط واکنش CO_2 و SO_2 را با آب به صورت تعادلی نشان داده‌اید؟

ابتدا بگذارید بار دیگر به واکنش‌های CO_2 و SO_2 با آب نگاهی بیندازیم:



H_2CO_3 و H_2SO_3 اسیدهایی ناپایدار هستند و میزان تشکیل آن‌ها بسیار ناچیز است. به عبارت دیگر تعادل‌های فوق در سمت چپ قرار دارند یعنی غلظت $\text{CO}_2(\text{aq})$ نسبت به غلظت $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ بسیار بیشتر است و غلظت $\text{SO}_2(\text{aq})$ نیز نسبت به غلظت $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})$ بسیار بیشتر است.



در واقع منظور شما این است که چون در محلول CO_2 در آب غلظت $\text{CO}_2(\text{aq})$ نسبت به غلظت $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ بسیار پیش‌تر است کل محلول را بهتر است به صورت $\text{CO}_2(\text{aq})$ نشان دهیم نه به صورت $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$. درست فهمیدم؟

دقیقاً. بگذارید نتیجه‌ی بحث را به صورت نکته‌ی زیر خلاصه کنم.

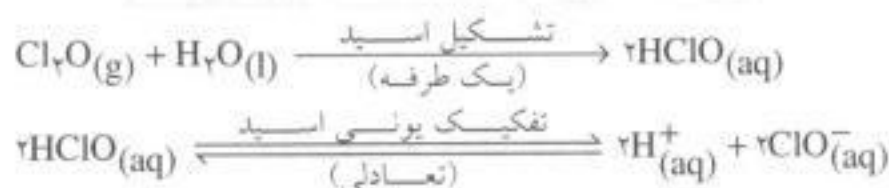
نکته: $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ و $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})$ اسیدهایی ناپایدار هستند به همین دلیل بهتر است آن‌ها را به ترتیب به صورت $\text{CO}_2(\text{aq})$ و $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ و نیز $\text{SO}_2(\text{aq})$ و $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ نشان دهیم.



: آقا اجازه! من یک چیزی را در مورد واکنش Cl_2O با آب نمی‌فهمم. شما قبلاً گفته بودید که واکنش مربوط به اسیدهای ضعیف را به صورت تعادلی و واکنش مربوط به اسیدهای قوی را به صورت یک طرفه می‌نویسیم. پس چرا واکنش Cl_2O را با آب که منجر به تشکیل یک اسید ضعیف (HClO) می‌شود به صورت یک طرفه نشان داده‌اید؟

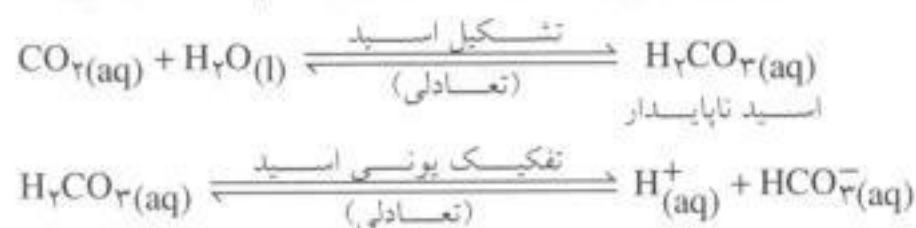


چه ربطی داره؟! هنگامی که یک اسید ضعیف است، واکنش تفکیک یونی (یونش) آن را به صورت تعادلی می‌نویسیم اما واکنش تشکیل اسید ضعیف از اکسید مربوطه را به صورت یک طرفه می‌نویسیم.



: پس چرا در مورد H_2CO_3 و H_2SO_3 ، واکنش تشکیل اسید را به صورت تعادلی نوشتید؟

H_2CO_3 و H_2SO_3 اسیدهایی ناپایدار هستند به همین دلیل واکنش تشکیل آنها از اکسید مربوطه را به صورت تعادلی می‌نویسیم. از طرفی چون این دو اسید، اسیدهای ضعیف هستند واکنش تفکیک یونی آنها را نیز به صورت تعادلی نمایش می‌دهیم.



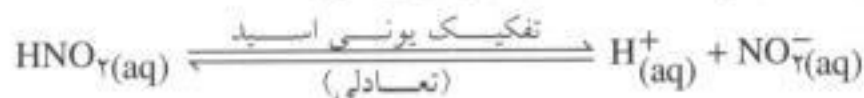
خب، حالا ببینم یاد گرفتید یا نه؟ آیا می‌توانید واکنش تشکیل HNO_2 از اکسید مربوطه و نیز واکنش تفکیک یونی (یونش) آن را بنویسید؟



: HNO_2 برخلاف H_2CO_3 یا H_2SO_3 اسید ناپایدار نیست پس واکنش تشکیل آن از اکسید مربوطه را به صورت یک طرفه نشان می‌دهیم.



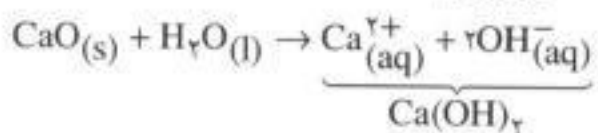
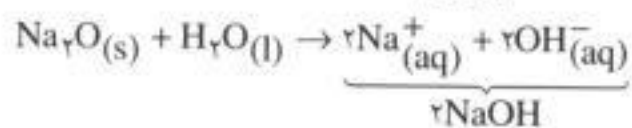
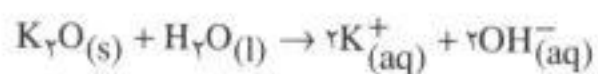
از طرفی چون HNO_2 یک اسید ضعیف است واکنش تفکیک یونی آن را به صورت تعادلی نمایش می‌دهیم.



بله، به طور کلی می‌توان گفت که واکنش تشکیل یک اسید از اکسید مربوطه را به شرطی به صورت تعادلی می‌نویسیم که اسید حاصل ناپایدار باشد (مانند H_2CO_3 و H_2SO_3)، اما واکنش تفکیک یونی (یونش) اسید را به شرطی به صورت تعادلی می‌نویسیم که اسید مورد نظر ضعیف باشد (مانند HNO_2 ، H_2CO_3 ، HF و...).

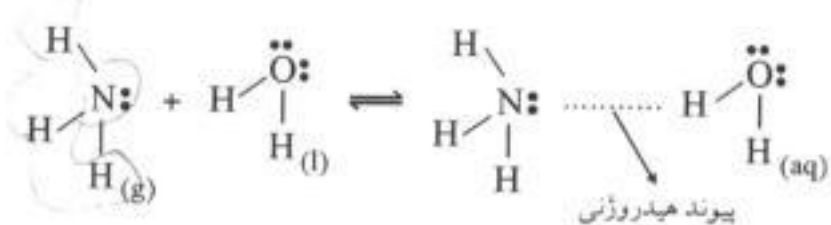
۴- واکنش اکسیدهای فلزی یا اکسیدهای بازی با آب

از واکنش اکسید فلزات با آب، هیدروکسید فلز به دست می‌آید که اگر یک باز قوی باشد آن را به صورت تفکیک شده می‌نویسیم. به مثال‌های زیر توجه کنید.



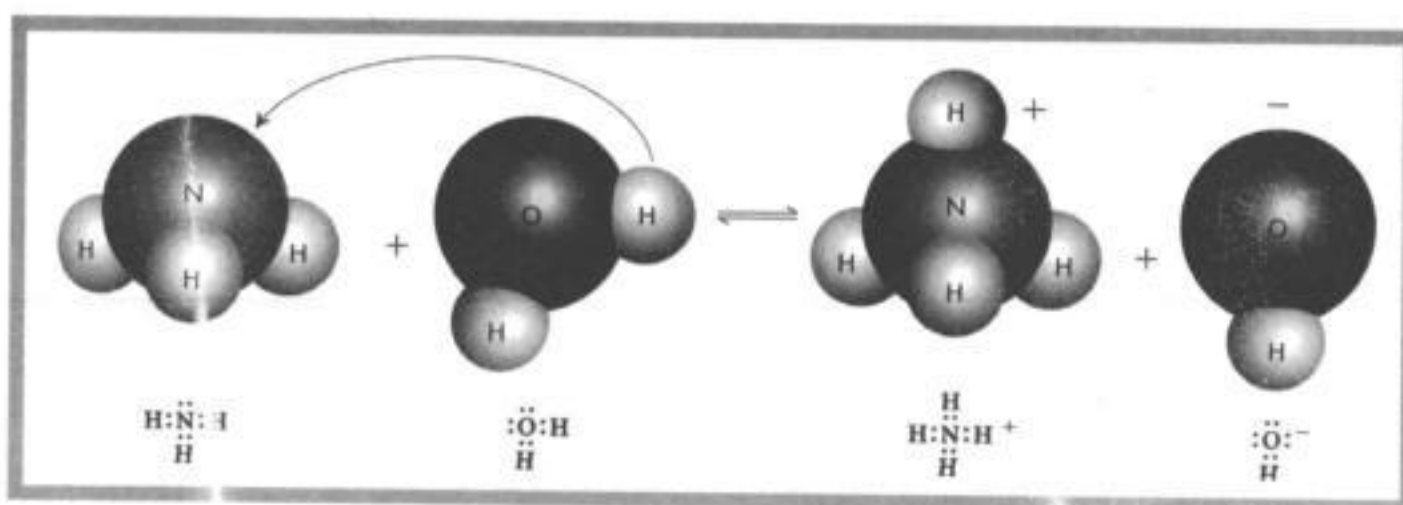
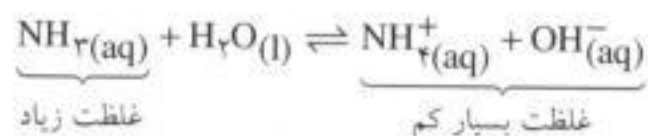
نکته: اکسید فلزهای واسطه و نیز MgO ، BeO و Al_2O_3 در آب نامحلول هستند.

۵- حل شدن آمونیاک و آمین‌ها در آب



حل شدن NH_3 در آب اهمیت زیادی دارد. گاز آمونیاک انحلال‌پذیری بسیار خوبی در آب دارد زیرا مولکول‌های NH_3 به خوبی با مولکول‌های آب پیوند هیدروژنی برقرار می‌کنند:

حل شدن آمونیاک در آب **بیش‌تر به صورت مولکولی انجام می‌شود** یعنی مولکول‌های NH_3 بدون انجام واکنش، لابه‌لای مولکول‌های آب قرار می‌گیرند. اما **تعداد کمی** از مولکول‌های آمونیاک در واکنش با آب، با جذب پروتون به یون آمونیوم (NH_4^+) و یون هیدروکسید (OH^-) تفکیک می‌شوند، به این دلیل محلول خاصیت قلیایی ضعیفی پیدا می‌کند.



شکل (۸) - تفکیک یونی NH_3 در آب

نکته: با توجه به این که انحلال آمونیاک در آب بیش‌تر به صورت مولکولی است، بهتر است محلول NH_3 در آب را **محلول آمونیاک** بنامیم نه **آمونیم هیدروکسید** و بهتر است آن را به صورت $NH_3(aq)$ نشان دهیم نه به صورت $NH_4OH(aq)$.

انحلال آمین‌ها نیز در آب درست مانند انحلال آمونیاک می‌باشد یعنی عمل انحلال بیش‌تر به صورت مولکولی انجام می‌شود و فقط به میزان بسیار کمی به صورت یونی انجام می‌شود. بنابراین غلظت $OH^-_{(aq)}$ در محلول آمین‌ها در آب نیز کم است پس محلول حاصل یک باز ضعیف محسوب می‌شود.

تاریخچه‌ی اسیدها و بازها



آنتوان لاووازیه (۱۷۴۳-۱۷۹۴)

در طول تاریخ علم شیمی، تعریف‌های مختلفی برای اسیدها و بازها پیشنهاد شده است که مهم‌ترین آن‌ها به ترتیب قدمت به شرح زیر هستند.

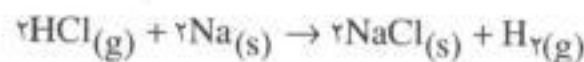
تعریف لاووازیه: لاووازیه^۱ اکسیژن را به عنوان عنصر اصلی سازنده‌ی اسیدها در نظر گرفت. ضمن این که هیدروژن نیز در ساختار اسیدهای مورد نظر لاووازیه وجود داشت. به نظر می‌رسد که اسیدهای مورد نظر لاووازیه، اسیدهای اکسیژن‌دار (مانند H_2SO_4 ، HNO_3 و...) بوده‌اند.



همفری دیوی (۱۷۷۸-۱۸۲۹)

تعریف دیوی: همفری دیوی^۲ با کشف و بررسی خواص هیدروکلریک اسید (HCl) نشان داد که عنصر اصلی در ساختار اسیدها، هیدروژن است نه اکسیژن.

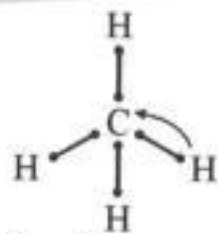
در واقع طبق تعریف دیوی، اسید به ترکیبی گفته می‌شود که در مولکول آن، اتم هیدروژنی وجود دارد که بتوان طی واکنشی آن را با یک اتم فلزی جایگزین کرد. چنین هیدروژنی را **هیدروژن اسیدی** می‌نامند. به عنوان مثال هیدروژن موجود در HCl یک هیدروژن اسیدی است زیرا هنگامی که HCl با فلز سدیم (Na) واکنش می‌دهد، فلز سدیم، جانشین هیدروژن مربوط به HCl شده و سدیم کلرید (NaCl) به دست می‌آید.^۳



نکته: به طور کلی فقط هیدروژن متصل به عنصرهای گروه‌های ۱۶ و ۱۷ (مانند H_2O ، H_2S ، HF، HCl و...) خاصیت اسیدی دارد زیرا عنصرهای این دو گروه، الکترونگاتیوی بالایی دارند و می‌توانند با کندن جفت الکترون پیوندی هیدروژن، آن را به صورت H^+ اسیدی آزاد کنند. این در حالی است که به عنوان مثال، هیدروژن متصل به کربن خاصیت اسیدی ندارد زیرا الکترونگاتیوی کربن نسبتاً کم است و نمی‌تواند با کندن الکترون هیدروژن آن را به صورت H^+ اسیدی آزاد کند.

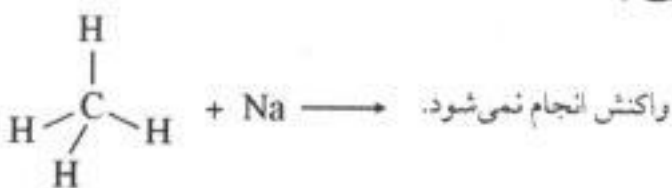


کدر می‌تواند با کندن الکترون هیدروژن، H^+ تولید کند.



کربن نمی‌تواند با کندن الکترون هیدروژن، H^+ تولید کند.

در واقع به همین دلیل است که هیدروژن متصل به کربن بر فلزی چون سدیم بی‌اثر است.^۴



امروزه برای تفسیر خاصیت اسیدی یا بازی، اغلب از سه مدل مختلف استفاده می‌شود که به ترتیب قدمت عبارت‌اند از: مدل آرنیوس^۵، مدل لوری^۶ - برونستد^۷ و مدل لوویس^۸. در ادامه‌ی درس به بررسی این سه مدل می‌پردازیم.

1. Antoine Lavoisier
2. Sir Humphry Davy

۳- برای انجام این آزمایش باید $HCl(g)$ را با فلز سدیم واکنش دهیم نه $HCl(aq)$ را. زیرا در محلول $HCl(aq)$ ، آب نیز در محیط وجود دارد و مولکول‌های آب نیز با فلز سدیم وارد واکنش می‌شوند. در حالی که ما می‌خواهیم فقط واکنش HCl را با Na بررسی کنیم.

۴- البته هیدروژن متصل به کربن پیوند سه‌گانه (مانند $H-C \equiv C-H$ و $H-C \equiv N$) خاصیت اسیدی دارد و می‌تواند با فلز سدیم واکنش دهد.

5. Svante August Arrhenius
6. Thomas Martin Lowry
7. Johannes Nicolaus Bronsted
8. Gilbert Newton Lewis

مدل آرنیوس



سوانته آگوست آرنیوس (۱۸۵۹-۱۹۲۷)

طبق مدل آرنیوس، اسید و باز به صورت زیر تعریف می‌شوند.

اسید آرنیوس: ماده‌ای است که در آب حل می‌شود و یون هیدروژن ($H^+_{(aq)}$) تولید می‌کند.

باز آرنیوس: ماده‌ای است که در آب حل می‌شود و یون هیدروکسید ($OH^-_{(aq)}$) تولید می‌کند.

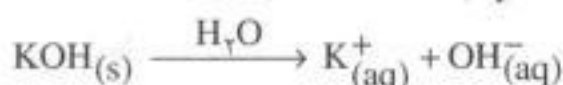
برای درک بهتر مدل آرنیوس به کاربرد آن در چند مورد زیر توجه کنید:

● گاز هیدروژن کلرید ($HCl(g)$)، یک اسید محسوب می‌شود زیرا به هنگام حل شدن

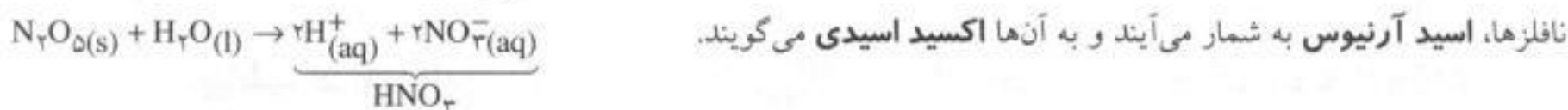


محلول آبی حاصل که دارای یون‌های $H^+_{(aq)}$ و $Cl^-_{(aq)}$ است، **هیدروکلریک اسید** نام دارد.

● ۲- پتاسیم هیدروکسید (KOH) یک باز است زیرا بر اثر حل شدن در آب یون هیدروکسید ($OH^-_{(aq)}$) تولید می‌کند.



● ۳- **اکسید نافلزها** (مانند N_2O_5) به هنگام حل شدن در آب، واکنش می‌دهند و یون $H^+_{(aq)}$ تولید می‌کنند. به همین دلیل اکسید

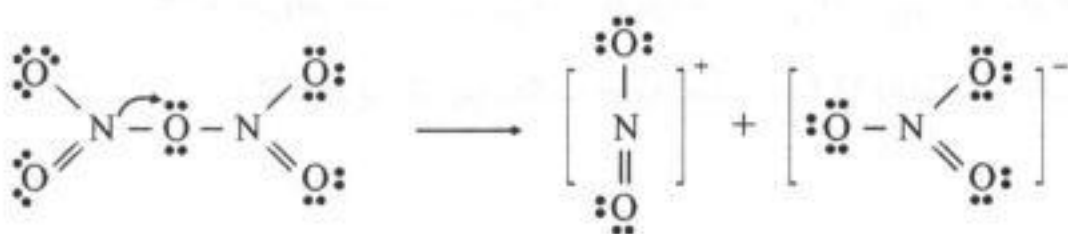


نکته: N_2O_5 یک جامد یونی بی‌رنگ است که در دمای $32/4^\circ C$ تصعید می‌شود.

پیششید! در شیمی (۲) خوانده‌ایم که ترکیب‌های یونی شامل یک فلز و یک نافلز هستند. پس چگونه می‌توانیم ادعا کنیم

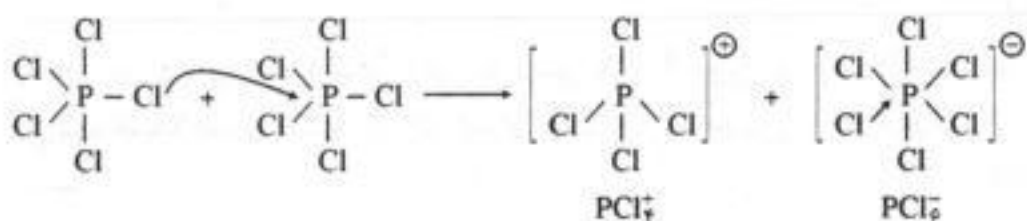
N_2O_5 که فاقد فلز است یک ترکیب یونی می‌باشد؟

اولاً قرار نیست که یک ترکیب یونی الزاماً شامل یک فلز و یک نافلز باشد و فقط مهم این است که از یون‌های مثبت و منفی تشکیل شده باشد. ثانیاً ساختار N_2O_5 شامل یون‌های $[NO_2]^+$ و $[NO_3]^-$ است به همین دلیل N_2O_5 را یک ترکیب یونی محسوب می‌کنیم. در مورد نحوه تبدیل N_2O_5 به یون‌های $[NO_2]^+$ و $[NO_3]^-$ به فرایند زیر توجه کنید.

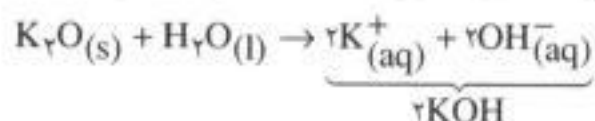


۱- در تأیید این جمله می‌توان ترکیب‌های یونی از قبیل NH_4Cl یا NH_4NO_3 را مثال زد که فاقد فلز هستند.

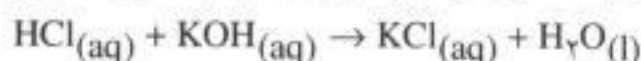
۲- تبدیل ترکیب‌هایی که به ظاهر ترکیب مولکولی هستند به ترکیب‌های یونی، معمولاً هنگامی انجام می‌شود که عدد اکسایش نافلز مورد نظر بسیار مثبت باشد. به عنوان مثال در N_2O_5 ، عدد اکسایش نیتروژن به بالاترین مقدار خود (یعنی +۵) رسیده است به همین دلیل اتم N، ابر الکترونی پیوندی با O مرکزی در N_2O_5 را به سمت خود می‌کشد و O نیز الکترون پیوندی با اتم N دیگر را بیش‌تر به سمت خود می‌کشد به طوری که در نهایت N_2O_5 به یون‌های NO_2^+ و NO_3^- تجزیه می‌شود. نمونه‌ی دیگر، تبدیل PCl_5 به یون‌های PCl_4^+ و PCl_6^- است. بدین ترتیب که در PCl_5 عدد اکسایش فسفر به بالاترین مقدار خود (یعنی +۵) رسیده است و چگالی بار مثبت روی اتم فسفر بسیار زیاد است به همین دلیل اتم فسفر می‌تواند اتم کلر از مولکول PCl_5 مجاور خود را به صورت دائمی جذب کند و بدین ترتیب یون‌های PCl_4^+ و PCl_6^- به وجود می‌آیند.



● ۴- اکسید فلزها (مانند K_2O) به هنگام حل شدن در آب، واکنش می‌دهند و یون $OH^-(aq)$ تولید می‌کنند. به همین دلیل اکسید فلزها، باز آرنیوس به شمار می‌آیند و به آنها **اکسید بازی** می‌گویند.

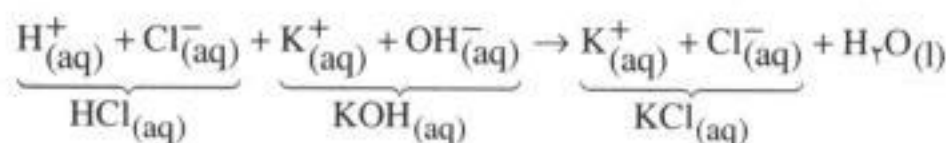


واکنش خنثی شدن اسید - باز در مدل آرنیوس: واکنش محلول هیدروکلریک اسید با محلول پتاسیم هیدروکسید به صورت زیر



است:

اگر مواد یونی موجود در این واکنش را به صورت تفکیک شده بنویسیم، خواهیم داشت.



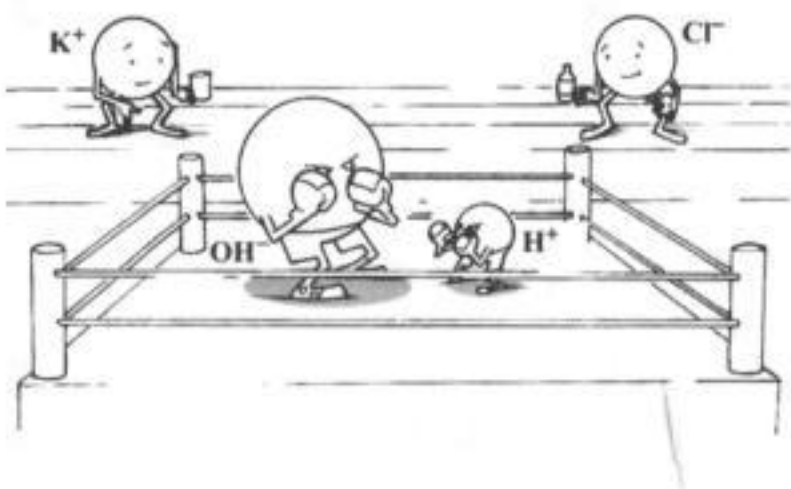
همان‌طور که مشاهده می‌شود یون‌های $Cl^-(aq)$ و $K^+(aq)$ عیناً در دو طرف واکنش تکرار شده‌اند و هیچ نقشی در انجام واکنش نداشته‌اند. به این گونه یون‌ها، **یون ناظر یا تماشاگر** می‌گویند. پس یون ناظر یا تماشاگر را می‌توان به صورت زیر تعریف نمود.

یون ناظر یا تماشاگر: به یونی گفته می‌شود که عیناً در دو طرف واکنش تکرار شده است و طی واکنش، هیچ گونه پیوند شیمیایی جدیدی ایجاد نکرده است.



پیششید. اگر $H_2O(l)$ را در سمت راست به صورت $H^+(aq)$ و $OH^-(aq)$ بنویسید، می‌توانیم نتیجه بگیریم که یون‌های

$H^+(aq)$ و $OH^-(aq)$ نیز یون ناظر یا تماشاگر بوده‌اند.



نه خیر! ما حق نداریم $H_2O(l)$ را به صورت $H^+(aq)$ و $OH^-(aq)$ بنویسیم زیرا H_2O یک ترکیب مولکولی است و میزان تفکیک آن به یون‌های $H^+(aq)$ و $OH^-(aq)$ بسیار ناچیز است. اما $HCl(aq)$ و $KOH(aq)$ و $KCl(aq)$ همگی به صورت کاملاً یونی و تفکیک شده در آب وجود دارند، به همین دلیل باید این سه ترکیب را به صورت تفکیک شده در نظر بگیریم.

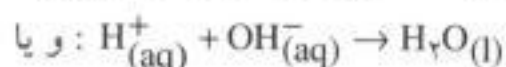
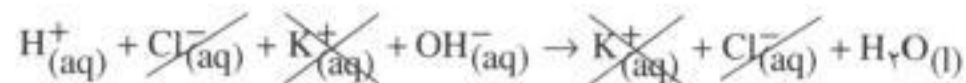


در واقع منظور شما این است که یون‌های $H^+(aq)$ و $OH^-(aq)$ طی فرایند فوق پیکار نبوده‌اند و با یکدیگر واکنش داده‌اند

و تشکیل یک ترکیب مولکولی جدید یعنی $H_2O(l)$ داده‌اند. در حالی که یون‌های $Cl^-(aq)$ و $K^+(aq)$ به صورت تماشاگر در

طرفین واکنش ظاهر شده‌اند و هیچ نقش مؤثری در انجام واکنش نداشته‌اند. درست فهمیدم؟

دقیقاً. حال اگر این یون‌های تماشاگر و در واقع سیاهی لشکر [!] را حذف کنیم، می‌توانیم واکنش خنثی شدن اسید و باز مربوطه را به صورت زیر نشان دهیم.



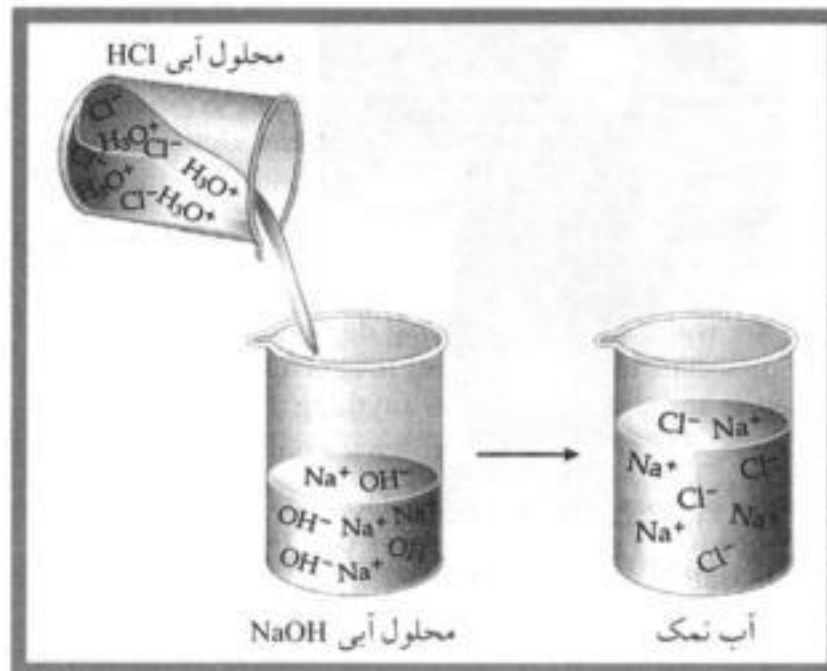
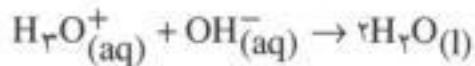
آرنیوس این واکنش را به عنوان واکنش اصلی در فرایند **خنثی شدن اسید - باز** در نظر گرفت.

۱- در زمان آرنیوس یک دلیل محکم برای تأیید درستی نظریه‌ی آرنیوس، این بود که گرمای واکنش (ΔH) خنثی شدن همه‌ی اسیدها و بازهای قوی که منجر به تولید یک مول آب می‌شود، همیشه مقداری ثابت و برابر -56 کیلوژول است و این امر نشان می‌دهد که در واکنش اسید و باز، نوع اسید و باز مهم نیست بلکه واکنش اصلی بین $H^+(aq)$ و $OH^-(aq)$ است.

$NaOH(aq) + HNO_3(aq) \rightarrow NaNO_3(aq) + H_2O(l)$ ، $\Delta H = -56kJ$

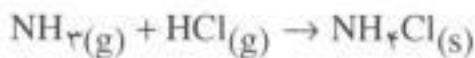
$KOH(aq) + HCl(aq) \rightarrow KCl(aq) + H_2O(l)$ ، $\Delta H = -56kJ$

البته همان طور که قبلاً توضیح دادم، یون H^+ در واقع نمی‌تواند به صورت آزاد در محلول وجود داشته باشد و بلافاصله جذب آب شده و تبدیل به $H_3O^+(aq)$ می‌گردد. به همین دلیل امروزه واکنش خنثی شدن را به صورت زیر نشان می‌دهیم^۱.

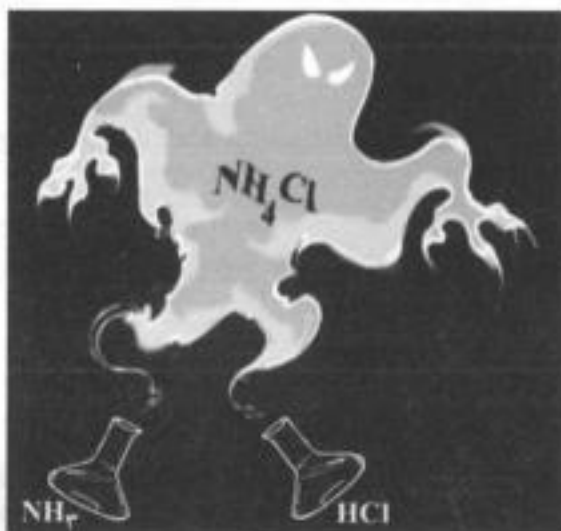


شکل (۱۰) - در واکنش خنثی شدن NaOH با HCl، یونهای $H_3O^+(aq)$ و $OH^-(aq)$ با یکدیگر واکنش داده و از بین می‌روند اما یونهای تماشاچی یعنی یونهای $Na^+(aq)$ و $Cl^-(aq)$ در پایان در محلول باقی می‌مانند.

یک ایراد مهم بر مدل آرنیوس: ایراد مهم مدل آرنیوس این است که اسید و باز را به محیط آبی محدود کرده بود. در حالی که گاهی یک اسید و یک باز بدون حضور آب نیز ممکن است اثر یکدیگر را خنثی کنند. به عنوان مثال گاز آمونیاک ($NH_3(g)$) و گاز هیدروژن کلرید ($HCl(g)$) که هر یک به تنهایی در آب به ترتیب خاصیت بازی و اسیدی دارند می‌توانند بدون حضور آب نیز اثر یکدیگر را خنثی کنند و تولید یک نمک، یعنی آمونیوم کلرید یا نشادر (NH_4Cl) کنند.



باز اسید نمک



بدون شرح



شکل (۱۱) - واکنش گاز هیدروژن کلرید با گاز آمونیاک که منجر به تشکیل جامد یونی سفیدرنگی می‌شود.

توجه داشته باشید که آمونیوم کلرید (NH_4Cl) یک جامد یونی سفید رنگ است اما در واکنش فوق، NH_4Cl در لحظه‌ی تشکیل خود به صورت ذره‌های ریز معلق در هوا است به همین دلیل به صورت یک دود سفید رنگ یا ابر سفیدرنگ دیده می‌شود که البته این ذره‌های ریز معلق، پس از مدتی ته‌نشین شده و پودر سفید رنگ NH_4Cl به دست می‌آید.

۱- البته در زمان آرنیوس هنوز یون هیدرونیوم (H_3O^+) کشف نشده بود و آرنیوس تصور می‌نمود که یون هیدروژن در آب به صورت $H^+(aq)$ وجود دارد.

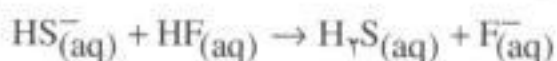
آدرس تستی: لطفاً تستهای ۴ و ۵ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

مدل لوری - برونستد

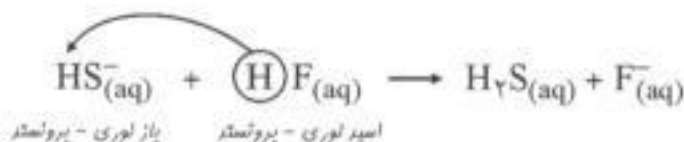
در سال ۱۹۲۳، آقایان برونستد از دانمارک و لوری از انگلستان به طور مستقل و همزمان، تعریف تازه و فراگیرتری (نسبت به مدل آرنیوس) برای اسید و باز ارائه کردند.

اسید لوری - برونستد: ماده‌ای است که طی واکنش، پروتون (H^+) از دست بدهد.
باز لوری - برونستد: ماده‌ای است که طی واکنش، پروتون (H^+) بگیرد.

برای درک بهتر مدل لوری - برونستد به واکنش زیر توجه کنید:



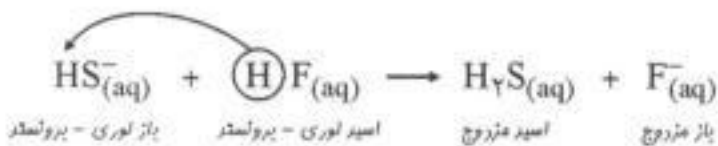
در این واکنش برای این که بتوانید اسید و باز لوری - برونستد را تعیین کنید ابتدا معادله‌ی واکنش را به دقت بررسی کنید تا بتوانید دهنده‌ی پروتون و گیرنده‌ی پروتون را در جهت رفت پیدا کنید. در جهت رفت، HF دهنده‌ی پروتون و HS^- گیرنده‌ی پروتون است. پس HF نقش اسید لوری - برونستد و HS^- نقش باز لوری - برونستد را دارد.



اسید مزدوج^۱: به اسیدی گفته می‌شود که نسبت به باز مربوط به خود، یک پروتون (H^+) بیش‌تر دارد. در واکنش فوق، H_2S اسید مزدوج HS^- محسوب می‌شود.

باز مزدوج^۲: به بازی گفته می‌شود که نسبت به اسید مربوط به خود، یک پروتون (H^+) کم‌تر دارد. در واکنش فوق، F^- باز مزدوج HF محسوب می‌شود.

خلاصه نقش هر ماده در واکنش فوق به صورت زیر است:



نکته: در تست‌ها و سؤالات اگر واکنش اسید و باز را به صورت یک‌طرفه نشان داده باشند مواد سمت چپ واکنش به عنوان اسید لوری - برونستد و باز لوری - برونستد نام‌گذاری می‌شوند و مواد سمت راست واکنش به عنوان اسید مزدوج و باز مزدوج آن‌ها محسوب می‌شوند.

به عبارت دیگر اگر واکنش اسید - باز را به صورت یک‌طرفه نشان داده بودند، نمی‌توانیم مواد سمت راست واکنش را اسید لوری - برونستد و باز لوری - برونستد بنامیم و نیز نمی‌توانیم مواد سمت چپ واکنش را اسید مزدوج و باز مزدوج در نظر بگیریم.

1. Conjugate acid
2. Conjugate base



یوهانس برونستد (۱۸۷۹-۱۹۴۷)



توماس لوری (۱۸۷۴-۱۹۳۶)

طبق تعریف من و همکارم لوری، اسید، دهنده‌ی پروتون و باز، گیرنده‌ی پروتون است.



برای درک بهتر موضوع، بیایید نگاهی به یک تست کنکور سراسری (سال ۸۴) بیاندازیم.



مثال: کدام عبارت درباره‌ی واکنش: $\text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$ درست است؟ (ریاضی سراسری - ۸۴)

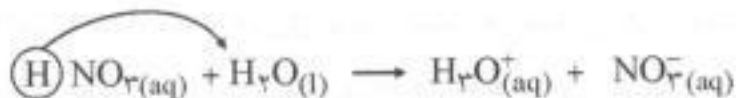
(۱) H_3O^+ اسید مزدوج H_2O است.

(۲) NO_3^- باز مزدوج H_3O^+ است.

(۳) H_2O نقش اسید برونستد را دارد.

(۴) NO_3^- نقش باز برونستد را دارد.

جواب: ابتدا نقش هر ماده را در واکنش مربوطه تعیین می‌کنیم:

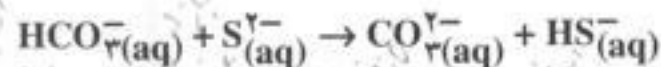
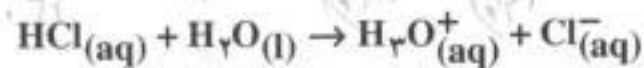
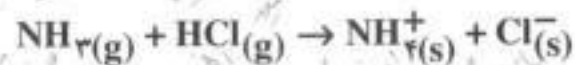
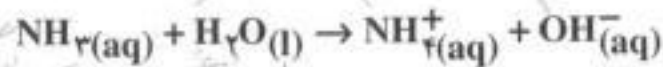


باز مزدوج اسید مزدوج باز لوری - برونستد اسید لوری - برونستد

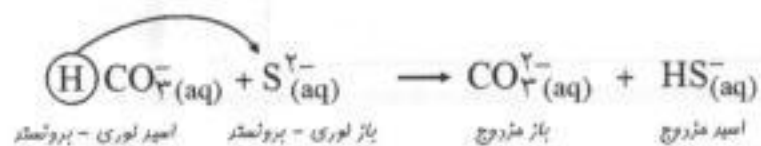
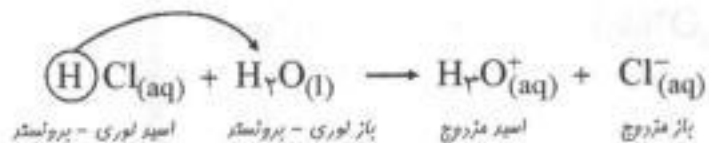
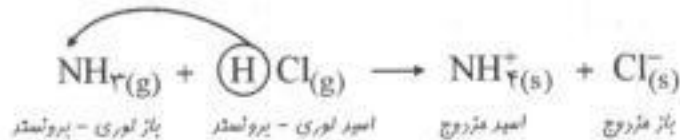
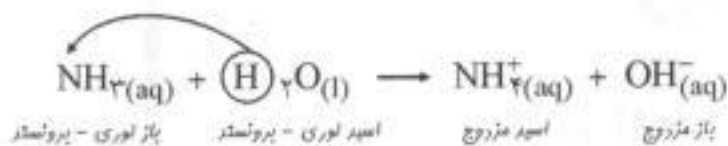
با توجه به نقش هر ماده در واکنش فوق، گزینه‌ی (۱) درست است. توجه داشته باشید که گزینه‌ی (۴) به عنوان یک گزینه‌ی نادرست محسوب شده است زیرا این واکنش یک‌طرفه فرض شده است پس نمی‌توانیم مواد سمت راست واکنش را به عنوان اسید لوری - برونستد یا باز لوری - برونستد محسوب کنیم، به همین دلیل نباید بگوییم $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ نقش اسید برونستد را دارد بلکه باید بگوییم $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ نقش اسید مزدوج را دارد.



مثال: در هر یک از واکنش‌های زیر نقش هر ماده را مشخص کنید.

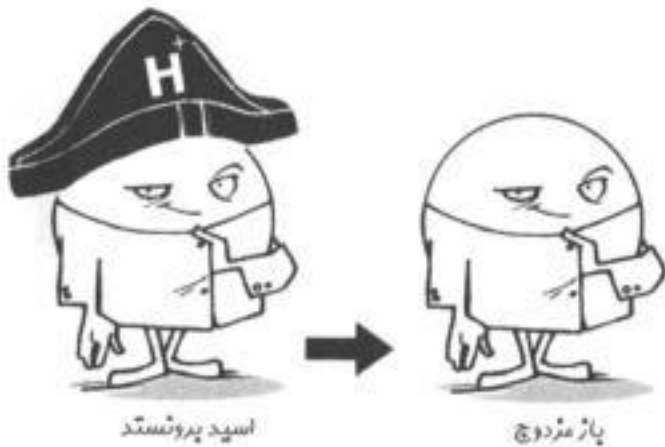


جواب: بعد از این که دهنده‌ی پروتون و گیرنده‌ی پروتون را در سمت چپ واکنش تعیین کردیم می‌توانیم نقش هر ماده را به صورت زیر بیان کنیم.



: این طور که من فهمیدم در واکنش‌های یک‌طرفه، اسید یا باز سمت چپ واکنش را با پسوند «لوری - برونستد» مشخص می‌کنیم در حالی که اسید یا باز سمت راست واکنش را با پسوند «مزدوج» مشخص می‌نماییم.

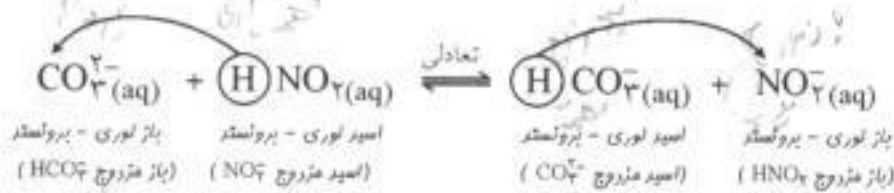
بله، کاملاً درست فهمیدید.



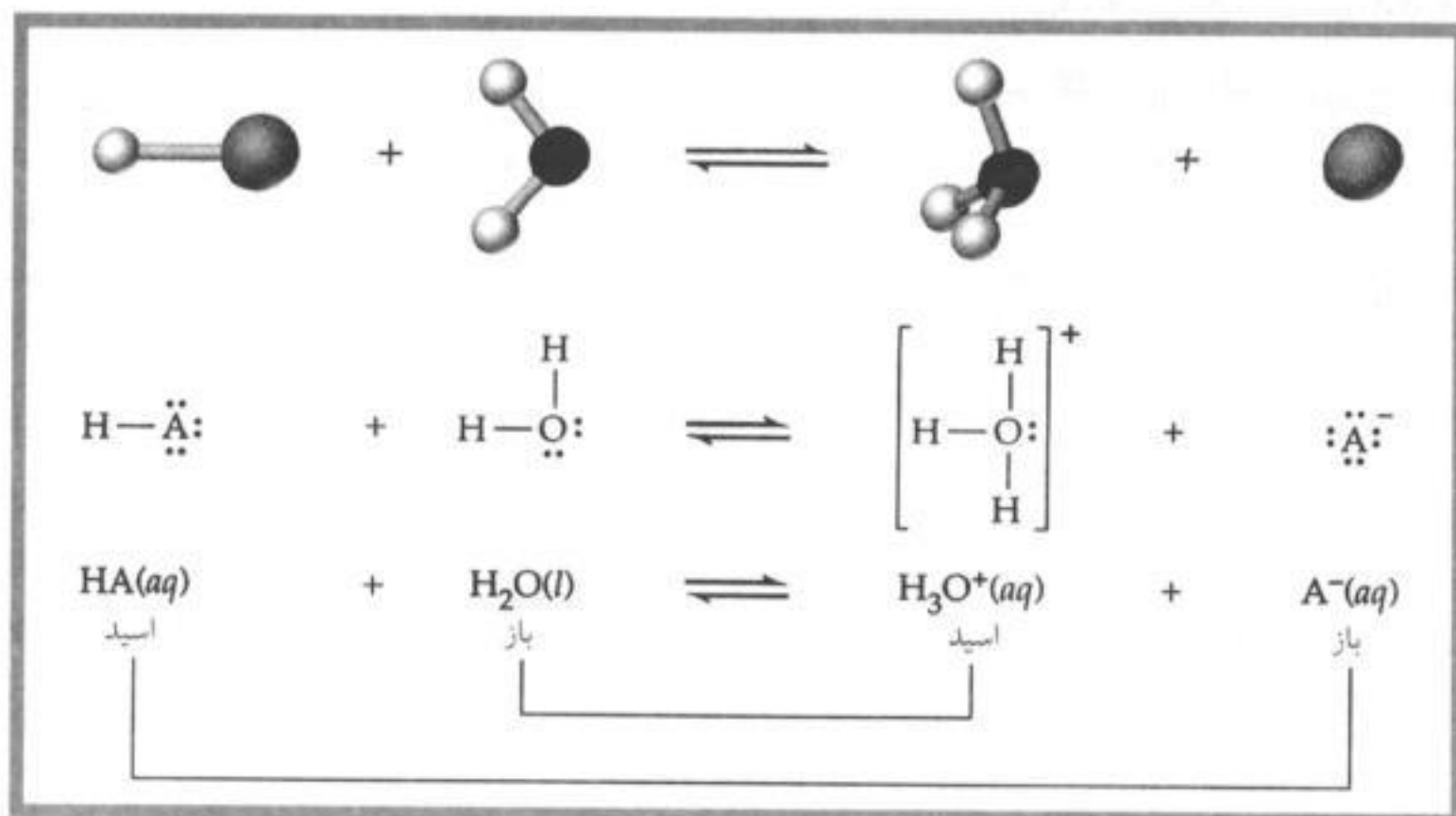
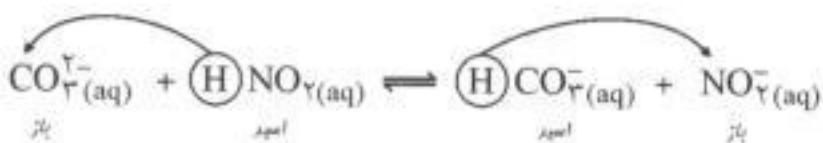
حالا اگر واکنش تعادلی بود، چگونه عمل می‌کنیم؟

اگر واکنش تعادلی بود، می‌گوییم در جهت رفت اسید و باز سمت چپ واکنش، اسید و باز «لوری - پروتستند» و اسید و باز سمت راست واکنش اسید و باز «مزدوج» آن‌ها هستند. از طرفی در جهت برگشت اسید و باز سمت راست

واکنش، اسید و باز «لوری - پروتستند» و اسید و باز سمت چپ واکنش، اسید و باز «مزدوج» آن‌ها می‌باشند. به عبارت دیگر اگر واکنش تعادلی بود، اسید و باز هر دو طرف واکنش هم اسید و باز لوری - پروتستند و هم اسید و باز مزدوج محسوب می‌شوند. برای درک بهتر موضوع به واکنش تعادلی زیر توجه کنید.



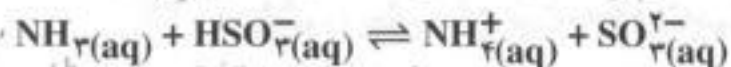
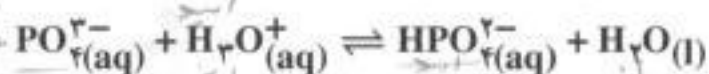
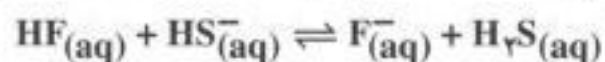
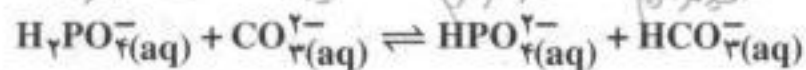
توجه: در کتاب درسی، حتی در مورد واکنش‌های تعادلی نیز، اسید و باز سمت چپ تعادل به عنوان اسید لوری - پروتستند یا باز لوری - پروتستند و اسید و باز سمت راست تعادل به عنوان اسید مزدوج و یا باز مزدوج نام‌گذاری شده‌اند. به نظر می‌رسد که مؤلف‌های کتاب درسی در واکنش‌های تعادلی نقش هر یک از مواد را با توجه به انجام واکنش در جهت رفت نام‌گذاری کرده‌اند. اغلب برای سادگی بیشتر، در واکنش‌های تعادلی، از واژه‌ی «لوری - پروتستند» یا واژه‌ی «مزدوج» صرف‌نظر می‌کنیم و واکنش فوق را به صورت زیر می‌نویسیم.



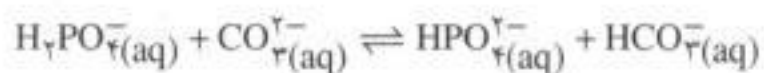
شکل (۱۲) - نقش‌های اسید و باز در یونیده شدن اسید HA در آب

مثال: در واکنش‌های تعادلی زیر، نقش هر یک از مواد را مشخص کنید.

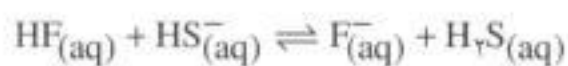




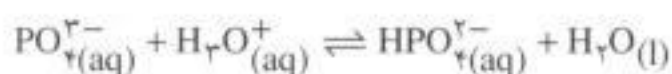
جواب: نقش هر یک از مواد در واکنش‌های فوق به صورت زیر است:



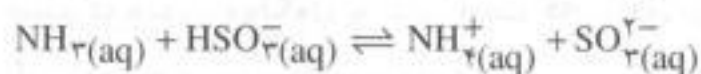
اسید باز باز اسید



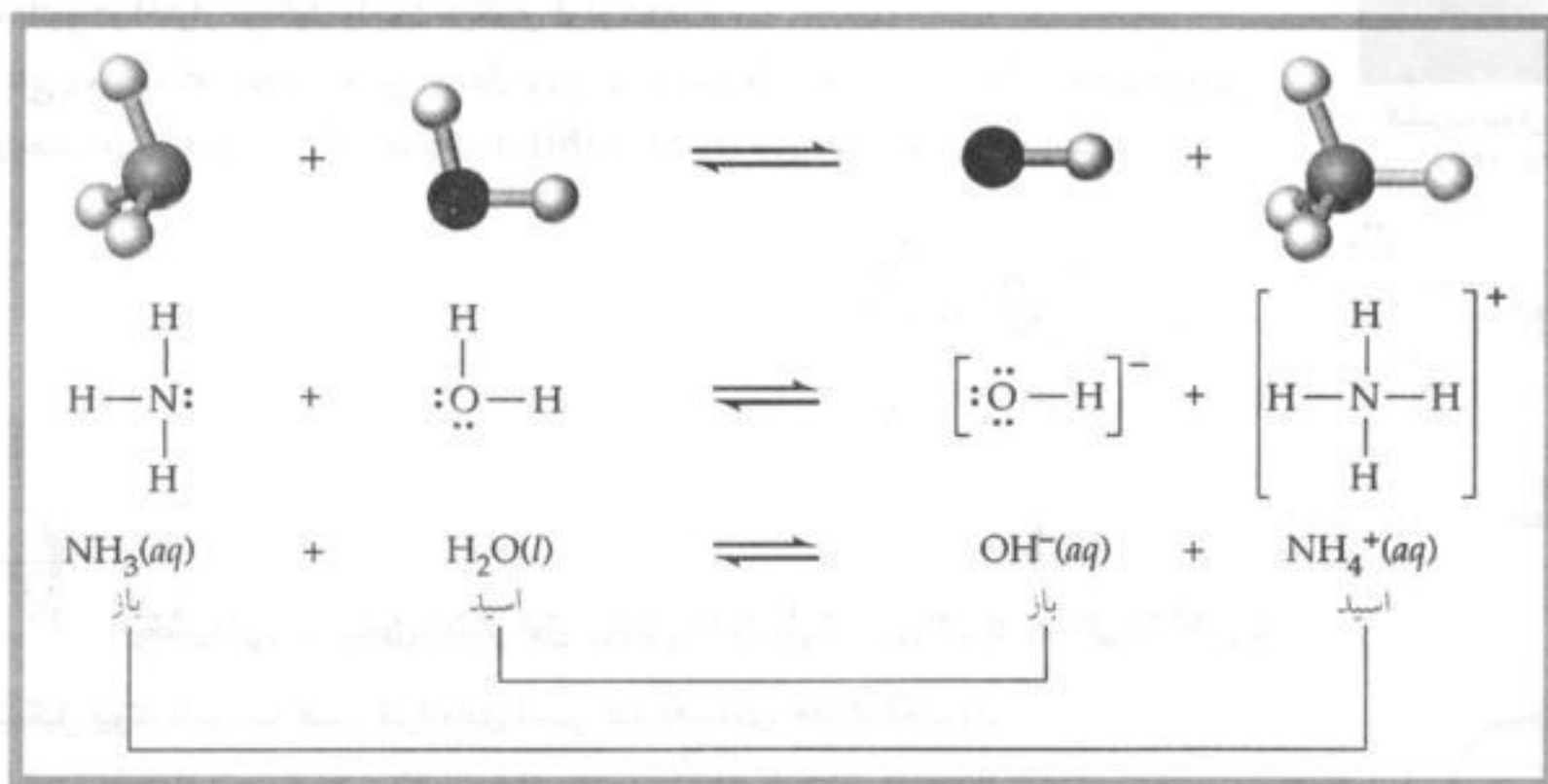
اسید باز باز اسید



باز اسید اسید باز



باز اسید اسید باز



شکل (۱۳) - نقش‌های اسید و باز در یونیده شدن NH_3 در آب

نکته! برتری مدل لوری - برونستد نسبت به مدل آرنیوس این است که مدل لوری - برونستد برخلاف مدل آرنیوس به محیط آبی محدود نمی‌شود و در سایر فازها مانند جامد، مایع یا گاز نیز کاربرد دارد.

آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۶ تا ۸ در پایان این بخش را حل فرمایید.

مدل لوویس

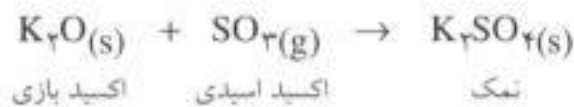
هم مدل آرنیوس و هم مدل لوری - برونستد، اسیدها را به موادی محدود می‌کنند که دارای هیدروژن هستند تا بتوانند پروتون (H^+)

آزاد کنند^۱. گیلبرت نیوتن لوویس شیمی‌دان مشهور آمریکایی در سال ۱۹۲۳ تعریف جامع‌تر و کامل‌تری از اسیدها و بازها را مطرح کرد که پدیده‌های اسید - باز را از قید پروتون (H^+) آزاد می‌کند.



پیششید! یعنی ممکن است ماده‌ای خاصیت اسیدی داشته باشد ولی H^+ نداشته باشد!

بله، برای مثال ترکیب پتاسیم اکسید (که یک اکسید بازی معروف است) با گوگرد تری اکسید (که یک اکسید اسیدی معروف است) منجر به تشکیل نمک پتاسیم سولفات می‌شود. این فرایند خود نوعی «ختی شدن» است که بدون مبادله‌ی پروتون (H^+) صورت گرفته است.



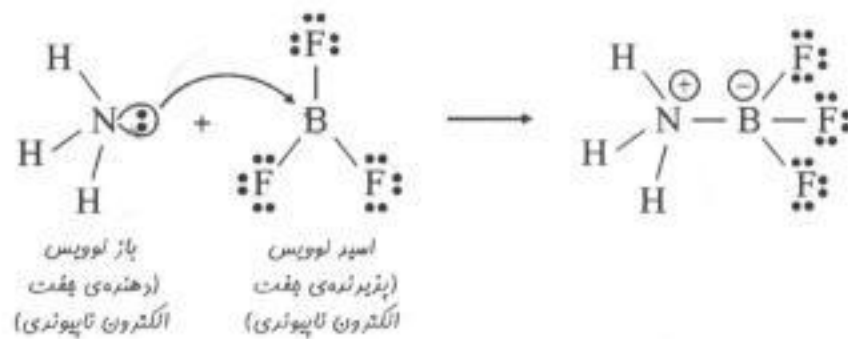
گیلبرت نیوتن لوویس
(۱۸۷۵-۱۹۴۶)

به هر حال محدودیت مدل آرنیوس و نیز مدل لوری - برونستد باعث شد که لوویس، مدل زیر را برای اسید و باز ارائه دهد.

اسید لوویس: مولکول یا یونی است که دارای اوربیتال خالی است و می‌تواند جفت الکترون ناپیوندی به صورت داتیو بپذیرد.

باز لوویس: مولکول یا یونی است که دارای جفت الکترون ناپیوندی است و می‌تواند آن را به صورت داتیو در اختیار مولکول یا یون دیگری قرار دهد^۲.

یک نمونه‌ی معروف که با مدل آرنیوس یا مدل لوری - برونستد قابل تفسیر نیست اما با مدل لوویس توجیه و تفسیر می‌شود، واکنش گاز آمونیاک (NH_3) با گاز بور تری فلئورید (BF_3) است^۳.



پیششید! چرا در محصول واکنش فوق روی اتم N بار مثبت و روی اتم B بار منفی گذاشته‌اید؟



اسید، پذیرنده‌ی داتیو و باز،
دهنده‌ی داتیو است.

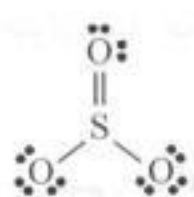
بعد از تشکیل پیوند داتیو، به طور قراردادی اتمی که دهنده‌ی جفت الکترون ناپیوندی است را با بار مثبت و اتمی که پذیرنده‌ی جفت الکترون ناپیوندی است را با بار منفی مشخص می‌کنند که به آنها **بارهای قراردادی** می‌گویند.

همان طور که مشاهده می‌کنید براساس مدل لوویس، نه تنها H^+ ، بلکه هر ذره‌ی دیگری که دارای اوربیتال خالی است و می‌تواند جفت الکترون ناپیوندی بپذیرد (مانند $AlCl_3$ ، BF_3 و SO_3) نیز اسید محسوب می‌شوند.

۱- واقعیت این است که طبق مدل لوری - برونستد، مفهوم یک باز در واقع بسیار وسیع‌تر از مفهوم یک اسید است. در سیستم لوری - برونستد، باز مولکول یا یونی است که حداقل یک جفت الکترون ناپیوندی دارد و می‌تواند پروتون (H^+) را به صورت داتیو جذب نماید. در حالی که اسید لوری - برونستد فقط به موادی که دارای هیدروژن هستند و می‌توانند H^+ آزاد کنند محدود می‌شود.

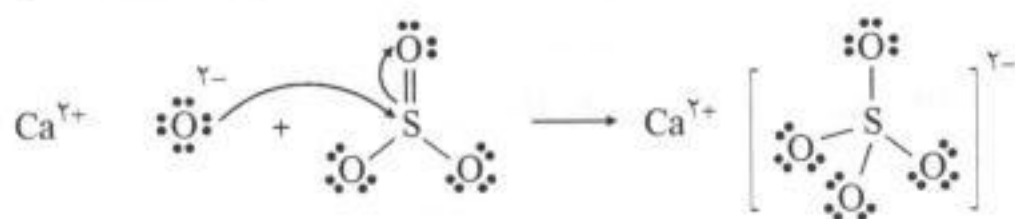
۲- در واقع موادی که در مدل لوری - برونستد باز هستند بنابر مفهوم لوویس نیز باز محسوب می‌شوند. اما تعریف لوویس از یک اسید به طور قابل ملاحظه‌ای وسیع‌تر است. اسید لوویس باید اوربیتال خالی داشته باشد که بتواند جفت الکترون باز را دریافت کند. در واقع پروتون (H^+) تنها زیرمجموعه‌ی کوچکی از مفهوم وسیع اسید در مدل لوویس است.

۳- بسیاری از اسید و بازهای لوویس را می‌توان با استفاده از شناساگرهای مناسب در برابر هم، سنجش حجمی (تیتراژ) کرد. به همان طریقی که اسید و بازهای سنتی را سنجش حجمی (تیتراژ) می‌کنند.



ببخشید! من با SO_3 مشکل دارم! اگر فرمول ساختاری SO_3 را رسم کنیم درمی یابیم که اتم گوگرد در SO_3 در لایه‌ی ظرفیت خود دارای هشت الکترون است و به آرایش پایدار گازهای نجیب رسیده است پس چگونه می توانیم ادعا کنیم که اوربیتال خالی دارد و می تواند جفت الکترون ناپیوندی به صورت داتیو بپذیرد؟

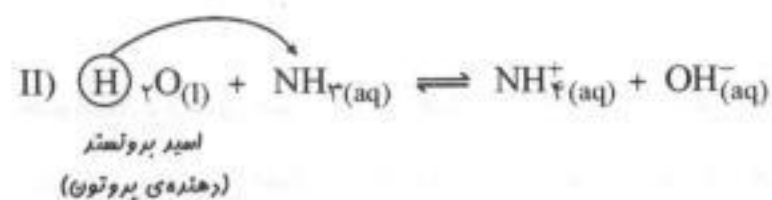
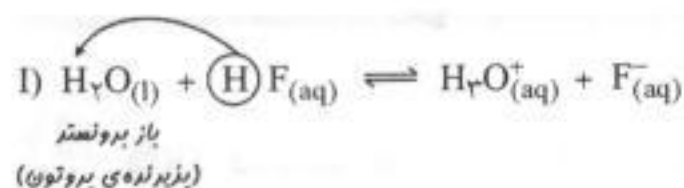
سؤال به جایی است! در پاسخ باید گفت که اتم گوگرد در SO_3 به بالاترین عدد اکسایش خود (یعنی +۶) رسیده است بنابراین تراکم بار مثبت روی اتم گوگرد در SO_3 بسیار زیاد است به همین دلیل اتم گوگرد در SO_3 تمایل دارد با پذیرفتن یک جفت الکترون ناپیوندی به صورت داتیو، تراکم بار مثبت را روی خود کم کند. به عنوان مثال به جابه جایی الکترون های لایه‌ی ظرفیت در واکنش CaO با SO_3 توجه کنید.



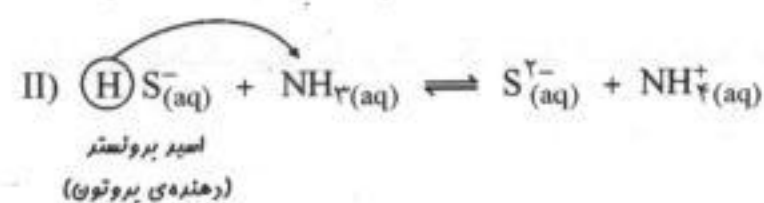
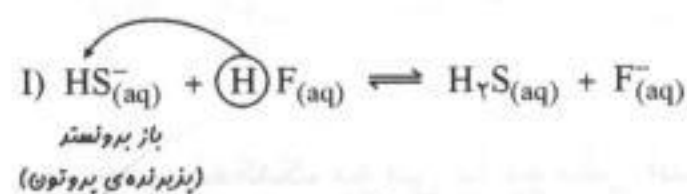
آمفوتر

به ماده‌ای که در برابر اسیدها به عنوان باز و در برابر بازها به عنوان اسید عمل می کند، آمفوتر^۱ می گویند. مهم ترین موادی که می توانند به عنوان آمفوتر عمل کنند عبارتند از:

- ۱- فلزهای سارقا (حرف اول عنصرهای سرب، آلومینیم، روی و قلع) و بریلیم آمفوترند. اکسید و هیدروکسید این فلزها نیز آمفوترند. به عنوان مثال Al ، Al_2O_3 و $\text{Al}(\text{OH})_3$ همگی آمفوترند.
- ۲- H_2O نیز یک آمفوتر محسوب می شود زیرا هم می تواند پروتون (H^+) بدهد و هم می تواند پروتون (H^+) بگیرد. به نقش H_2O در دو واکنش زیر توجه کنید تا بهتر متوجه قضیه شوید.



همان طور که مشاهده می شود H_2O در واکنش (I) به عنوان باز و در واکنش (II) به عنوان اسید عمل کرده است پس H_2O یک آمفوتر محسوب می شود.



- ۳- اغلب یون های منفی دارای هیدروژن که حاصل یونش اسید هستند (مانند HS^- ، H_2PO_4^- ، H_2PO_3^- ، HCO_3^- و...) آمفوتر محسوب می شوند^۲ زیرا هم می توانند در نقش اسید، پروتون (H^+) از دست بدهند و هم در نقش باز، پروتون (H^+) جذب کنند. به واکنش های روبه رو توجه کنید.

۱- آمفوتر (amphoteric) از واژه‌ی یونانی amphoteros به معنای «هر دو» گرفته شده است.

۲- یون های هیپوفسیت (H_2PO_3^-) و هیدروژن فسفیت (HPO_3^{2-}) آمفوتر نیستند زیرا در ساختار این دو یون، اتم های هیدروژن به فسفر متصل هستند و فسفر نیز الکترونگاتیوی نسبتاً کمی دارد و نمی تواند با کندن الکترون هیدروژن آن را به صورت H^+ آزاد کند. این دو یون فقط می توانند در نقش یک باز، پروتون (H^+) جذب کنند. لازم به ذکر است که این نکته در کتاب های درسی سال های گذشته مطرح شده بود و گاهی در کنکورهای سراسری یا آزاد مطرح می شد اما با توجه به حذف این نکته در کتاب های درسی جدید، اکنون این نکته، کاربردی در آزمون ورودی دانشگاه ها ندارد.

برای این واکنش تعادلی می‌توان نوشت:

$$K = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF][H_2O]}$$

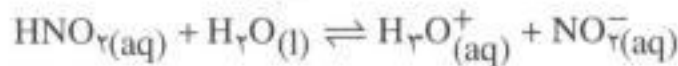
همان طور که در بخش (۲) کتاب پیش‌دانشگاهی آمده است، غلظت $H_2O(l)$ ثابت است و بهتر است به نوعی آن را از معادله‌ی K حذف کنیم، پس با یک جابه‌جایی خواهیم داشت:

$$K \times [H_2O] = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]}$$

در معادله‌ی فوق، حاصل ضرب $K \times [H_2O]$ را با نماد K_a نشان می‌دهند و به آن ثابت یونش اسید می‌گویند.

$$\underbrace{K \times [H_2O]}_{K_a} = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]} \Rightarrow K_a = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]}$$

به هر حال یادتان باشد که هنگامی که از شما خواسته می‌شود ثابت یونش (K_a) یک اسید را بنویسید، از نوشتن $H_2O(l)$ خودداری کنید. به مثال دیگری توجه کنید.

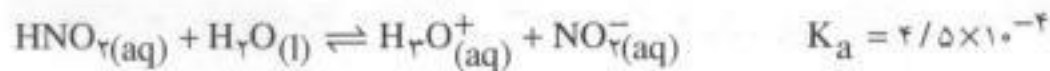
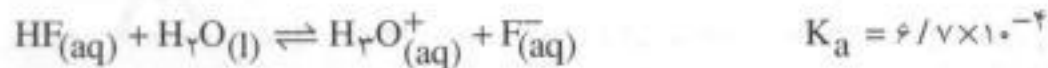


$$K_a = \frac{[H_3O^+][NO_3^-]}{[HNO_3]}$$

اجازه حالا این K_a به چه دردی می‌خورد؟!



کاربرد اصلی ثابت یونش اسیدها (K_a) برای مقایسه‌ی قدرت اسیدها است. بدین ترتیب که هر چه یک اسید دارای ثابت یونش اسیدی (K_a) بزرگ‌تری باشد نشان دهنده‌ی آن است که به میزان بیش‌تری تفکیک یونی (یونش) شده است و $H_3O^+(aq)$ بیش‌تری تولید کرده است پس قدرت اسیدی آن بیش‌تر می‌باشد و اسید قوی محسوب می‌شود. به عنوان مثال به مقادیر K_a در دو اسید زیر توجه کنید:



با توجه به این اطلاعات، به نظر شما HF اسید قوی‌تری است یا HNO_3 ؟

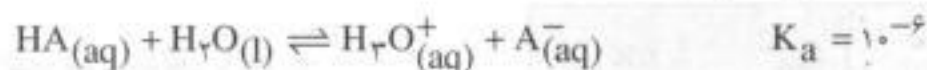
با توجه به این که K_a مربوط به HF از K_a مربوط به HNO_3 عدد بزرگ‌تری است می‌گوییم قدرت اسیدی HF از



قدرت اسیدی HNO_3 بیش‌تر است.

صحیح است. ثابت یونش چند اسید متداول را در جدول (۲) ملاحظه می‌فرمایید. از آنجایی که مقدار K_a برای اغلب اسیدها، عددهای بسیار کوچک یا بسیار بزرگی است و درک و به کارگیری آن‌ها دشوار می‌باشد، از مقادیر K_a منفی لگاریتم ($-\log$) می‌گیرند و آن را با نماد pK_a نشان می‌دهند: $pK_a = -\log K_a$

به عنوان مثال، به معادله‌ی زیر که مربوط به یک اسید فرضی (HA) است توجه فرمایید:



اگر از مقدار K_a ، منفی لگاریتم ($-\log$) بگیریم خواهیم داشت:

$$pK_a = -\log K_a = -\log 10^{-6} = 6$$

همان طور که مشاهده می‌شود اگر به جای K_a از pK_a استفاده کنیم عدد قابل لمس‌تر و قابل فهم‌تری به دست می‌آید که راحت‌تر می‌توان با آن کار کرد. اصولاً یادتان باشد که p هر پارامتری، برابر $-\log$ آن پارامتر است به همین دلیل p مربوط به K_a برابر $-\log K_a$ است.

اسید	ثابت یونش اسیدی (K_a)	
	فرمول شیمیایی	نام
<p>↑</p> <p>اسیدهای قوی</p>	HClO _۴	پرکلریک اسید
	H _۲ SO _۴	سولفوریک اسید
	HI	هیدرویدیک اسید
	HBr	هیدروبرمیک اسید
	HCl	هیدروکلریک اسید
	HNO _۳	نیتریک اسید
	H_۳O⁺	یون هیدرونیوم
<p>↓</p> <p>اسیدهای ضعیف</p>	HSO _۴ ⁻	هیدروژن سولفات
	H _۳ PO _۴	فسفریک اسید
	HF	هیدروفلوئوریک اسید
	HNO _۲	نیترواسید
	H _۲ CO _۳	کربنیک اسید
	NH _۴ ⁺	یون آمونیوم
	H _۲ O	آب
	NH _۳	آمونیاک

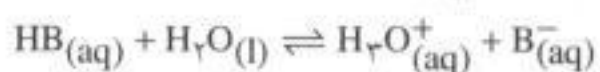
جدول (۲) - ثابت یونش اسیدی (K_a) چند اسید

نکته مهم: به طور کلی p هر پارامتری با خود آن پارامتر رابطه‌ی عکس دارد. یعنی به عنوان مثال pK_a با K_a رابطه‌ی عکس دارد. پس هر چه یک اسید قوی‌تر باشد، K_a آن بزرگ‌تر و pK_a آن کوچک‌تر خواهد بود.

برای نمونه به اطلاعات زیر توجه کنید:



$$K_a = 10^{-4} \Rightarrow pK_a = -\log K_a = -\log 10^{-4} = 4$$



$$K_a = 10^{-2} \Rightarrow pK_a = -\log K_a = -\log 10^{-2} = 2$$

حال به نظر شما $HA_{(aq)}$ اسید قوی‌تری است یا $HB_{(aq)}$ ؟

طبق اطلاعات داده شده K_a مربوط به HB بزرگ‌تر و pK_a آن کوچک‌تر است پس قدرت اسیدی HB از HA

پیش‌تر است.

↑ قدرت اسیدی

↑ K_a

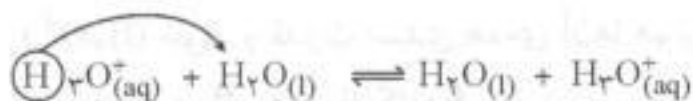
↓ pK_a

بله، پس یادتان باشد که ⇐

تعیین ثابت یونش در یون هیدرونیوم: به طور کلی برای نوشتن معادله‌ی یونش یا تفکیک یونی یک اسید باید واکنش آن

را با آب بنویسیم. پس واکنش مربوط به یونش H_3O^+ به صورت زیر است:

۱- در این جا منظور از رابطه‌ی عکس، این نیست که بین آن‌ها رابطه‌ی $pK_a = \frac{1}{K_a}$ برقرار است! بلکه منظور این است که هر چه K_a کم‌تر باشد pK_a بیش‌تر است، همین!



اگر بخواهیم مقدار ثابت یونش اسیدی (K_a) را حساب کنیم خواهیم داشت:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1$$

برای تعیین pK_a خواهیم داشت:

$$pK_a = -\log K_a = -\log 1 = 0$$

پس یادتان باشد که در مورد یون هیدرونیوم (H_3O^+)، مقدار K_a برابر یک و مقدار pK_a برابر صفر است.



نکته مهم: یون هیدرونیوم (H_3O^+) مرز بین اسیدهای قوی و اسیدهای ضعیف محسوب می‌شود. یعنی اسید قوی اسیدی است که قدرت اسیدی آن از قدرت اسیدی یون هیدرونیوم بیشتر باشد به عبارت دیگر K_a اسید قوی باید بزرگ‌تر از یک و pK_a آن باید کوچک‌تر از صفر (یعنی عددی منفی) باشد. اسید ضعیف نیز اسیدی است که قدرت اسیدی آن از قدرت اسیدی یون هیدرونیوم کم‌تر باشد یعنی K_a اسید ضعیف کوچک‌تر از یک و pK_a آن باید بزرگ‌تر از صفر (یعنی عددی مثبت) باشد.

اسیدهای ضعیف	اسیدهای قوی	H_3O^+	اسید
کوچک‌تر از یک	بزرگ‌تر از یک	۱	K_a
بزرگ‌تر از صفر (عددی مثبت)	کوچک‌تر از صفر (عددی منفی)	۰	pK_a

خب، حالا بگویید چند اسید می‌شناسید که pK_a آن‌ها عددی منفی است؟

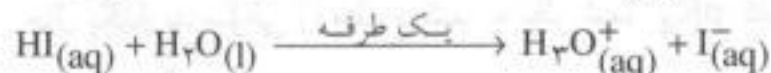
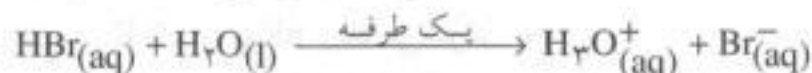


هنگامی که می‌گوییم pK_a عددی منفی است پدین معنی است که K_a بزرگ‌تر از یک و اسید مربوطه جزو اسیدهای قوی است. از طرفی چون قبلاً هفت اسید (HCl ، HBr ، HI ، HNO_3 ، H_2SO_4 ، HClO_3 و HClO_4) را به عنوان اسید قوی معرفی کرده بودید پس لابد هفت اسید وجود دارد که K_a آن‌ها بزرگ‌تر از یک و pK_a آن‌ها عددی منفی است.

عالی بود.



اثر هم‌تراز کنندگی آب: HBr و HI هر دو جزو اسیدهای قوی هستند. به معادله‌ی تفکیک یونی یا یونش این دو اسید توجه کنید:

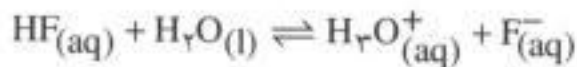


همان طور که مشاهده می‌شود واکنش‌های فوق، واکنش‌هایی یک‌طرفه هستند یعنی در محلول حاصل، مولکول‌های HBr و HI به صورت تفکیک نشده وجود ندارند. در واقع می‌توان نتیجه گرفت که اسیدهای قوی (از قبیل HBr یا HI) نمی‌توانند در محلول آبی وجود داشته باشند به همین دلیل است که می‌گوییم قوی‌ترین اسیدی که می‌تواند در محلول آبی وجود داشته باشد، یون هیدرونیوم (H_3O^+) است به عبارت دیگر می‌توان گفت که آب باعث می‌شود که همه‌ی اسیدهای قوی، تبدیل به یون هیدرونیوم

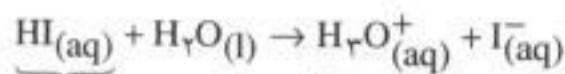
(H_3O^+) شوند و قدرت اسیدی همه‌ی آنها هم‌تراز با یون هیدرونیوم می‌شود. به همین دلیل است که اصطلاحاً می‌گویند آب برای اسیدهای قوی اثر هم‌تراز کنندگی دارد!



بیخشید! چرا در مورد اسیدهای ضعیف اثر هم‌تراز کنندگی مطرح نمی‌شود؟ به عنوان مثال، محلول HF در آب نیز تولید یون هیدرونیوم می‌کند پس چرا اثر هم‌تراز کنندگی را برای HF مطرح نمی‌کنید؟



در مورد اسیدهای ضعیف مانند HF، واکنش تفکیک یونی یا یونش یک واکنش تعادلی است، یعنی در محلول حاصل، هم $HF(aq)$ تفکیک نشده و هم $H_3O^+(aq)$ به طور هم‌زمان وجود دارند پس می‌توان قدرت اسیدی آنها را با یکدیگر مقایسه نمود یعنی با توجه به مقدار K_a می‌توان گفت که کدام اسید قوی‌تر و کدام یک ضعیف‌تر است (در این مورد در قسمت‌های بعدی بیشتر توضیح خواهم داد). پس به هر حال نمی‌توان گفت که قدرت اسیدی $HF(aq)$ هم‌تراز با قدرت اسیدی $H_3O^+(aq)$ شده است. اما در مورد اسیدهای قوی، مانند HI، واکنش تفکیک یونی یا یونش، یک واکنش یک‌طرفه است و می‌توان ادعا نمود که $HI(aq)$ تفکیک نشده، تقریباً در محلول وجود ندارد پس نمی‌توان در محلول‌های آبی قدرت اسیدی $HI(aq)$ را با قدرت اسیدی $H_3O^+(aq)$ مقایسه نمود، زیرا تمامی مولکول‌های $HI(aq)$ تولید یون هیدرونیوم $H_3O^+(aq)$ کرده‌اند.



در محلول آبی
وجود ندارد.

تنها اسید موجود در
محلول است.

مطالب فوق را می‌توان در نکته‌ی زیر خلاصه نمود.



نکته: قوی‌ترین اسید در محلول‌های آبی، یون هیدرونیوم (H_3O^+) است زیرا هیچ یک از هفت اسید قوی $(HCl, HBr, HI, HNO_3, H_2SO_4, HClO_3, HClO_4)$ نمی‌تواند به صورت مولکولی در آب باقی بماند. هر هفت اسید قوی به طور کامل در آب تفکیک یونی شده و تبدیل به یون هیدرونیوم می‌شوند و در واقع قدرت اسیدی آنها هم‌تراز با قدرت اسیدی یون هیدرونیوم (H_3O^+) می‌شود.

ترتیب قدرت اسیدی در اسیدهای ضعیف: با توجه به جدول موجود در صفحه‌ی ۵۸ کتاب درسی، ترتیب قدرت اسیدی را در اسیدهای ضعیف متداول باید به صورت زیر حفظ باشیم.



توجه داشته باشد که از چپ به راست قدرت اسیدی کم می‌شود یعنی در ترتیب فوق، هر چه به سمت راست می‌رویم قدرت اسیدی کم، K_a کم و pK_a زیاد می‌شود.

حال بگذارید سؤالی را مطرح کنم. به نظر شما pK_a کدام یک از اسیدهای فوق عددی منفی است؟



خوب، قاعدتاً چوآپ شما اسیدی می‌شود که قدرت اسیدی پیش‌تری دارد، مثلاً HSO_4^- .

متأسفم جوابتان قابل قبول نیست.

۱- اثر هم‌تراز کنندگی برای حلال‌های دیگر، به غیر از آب، نیز مشاهده می‌شود. به عنوان مثال قوی‌ترین اسید در محلول‌های آمونیاک مایع، اسید مزدوج آمونیاک، یعنی NH_4^+ است. هم‌چنین قوی‌ترین باز در محلول‌های آمونیاک مایع، باز مزدوج آمونیاک، یعنی NH_2^- است.



به نظر من pK_a در هیچ کدام از اسیدهای فوق، عددی منفی نیست، زیرا قبلاً خوانده‌ایم که pK_a فقط در مورد هفت اسید قوی عددی منفی است و چون تمامی اسیدهای فوق، اسیدهایی ضعیف هستند مقدار pK_a برای تمامی آنها عددی مثبت می‌باشد.

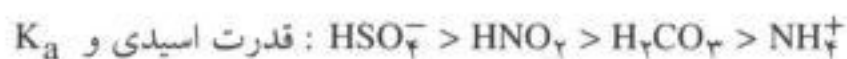
آفرین به تو که همیشه حواست هست! بله، تمامی اسیدهای فوق اسیدهایی ضعیف هستند بنابراین K_a تمامی آنها کوچکتر از یک و pK_a تمامی آنها عددی مثبت است. حال بیایید چند مثال را با هم بررسی کنیم.



مثال ۱: کدام ماده K_a کوچک‌تری دارد؟



جواب: ترتیب قدرت اسیدی و در نتیجه K_a به صورت زیر است:



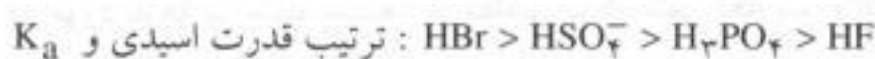
همان‌طور که مشاهده می‌شود قدرت اسیدی و K_a مربوط به NH_4^+ از همه کم‌تر است پس گزینه‌ی (۲) درست است.



مثال ۲: کدام ماده pK_a کوچک‌تری دارد؟

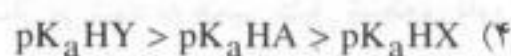
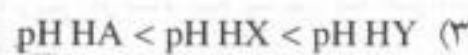
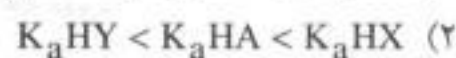
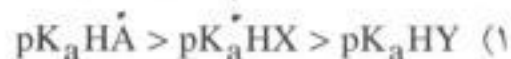


جواب: HBr جزو هفت اسید قوی است پس قدرت اسیدی و K_a آن از همه بیشتر و در نتیجه pK_a آن از همه کم‌تر است، یعنی گزینه‌ی (۳) درست است.

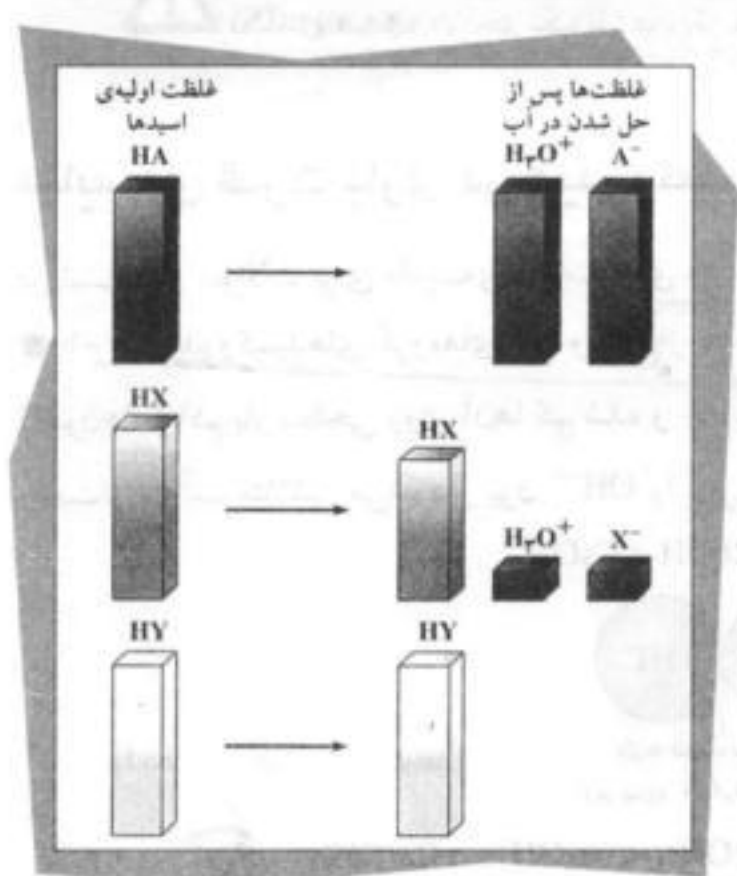
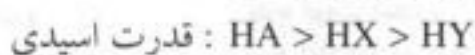


مثال ۳: با توجه به شکل مقابل اگر بدانیم غلظت اسید در هر

سه مورد یکسان است، کدام مقایسه درست انجام شده است؟



جواب: طبق شکل داده شده، HA به طور کامل تفکیک یونی شده است پس HA یک اسید قوی است. HX به میزان کمی تفکیک یونی شده است پس HX یک اسید ضعیف است. HY نیز تقریباً تفکیک یونی نشده است پس HY یک اسید بسیار ضعیف است پس می‌توان نوشت:



$$pK_a : HA < HX < HY$$

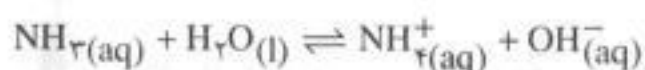
(با غلظت‌های یکسان) $pH : HA < HX < HY$

طبق این توضیحات، گزینه‌ی (۳) درست است.

آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۱۱ تا ۱۳ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

بررسی تفکیک یونی یا یونش بازها

معادله‌ی تفکیک یونی یا یونش یک باز ضعیف مانند محلول آمونیاک (NH_3) در آب به صورت زیر است:



$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H_2O]}$$

برای این واکنش تعادلی می‌توان نوشت:

همان‌طور که در بخش (۲) کتاب پیش‌دانشگاهی آمده است، غلظت $H_2O(l)$ ثابت است و بهتر است به نوعی آن را از معادله‌ی K حذف کنیم. بدین منظور با یک جابه‌جایی خواهیم داشت:

$$K \times [H_2O] = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

در معادله‌ی فوق، حاصل ضرب $K \times [H_2O]$ را با نماد K_b نمایش می‌دهند و به آن ثابت یونش باز می‌گویند.

$$\underbrace{K \times [H_2O]}_{K_b} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

هر چه مقدار K_b برای یک باز بزرگ‌تر باشد نشان دهنده‌ی آن است که به میزان بیش‌تری تفکیک یونی (یونش) یافته است و $OH^-(aq)$ بیش‌تری تولید کرده است پس قدرت بازی آن بیش‌تر می‌باشد و باز قوی‌تری محسوب می‌شود.

در مورد بازها نیز مانند اسیدها، از مقادیر K_b ، منفی لگاریتم ($-\log$) می‌گیرند و آن را با نماد pK_b نمایش می‌دهند:

$$pK_b = -\log K_b$$

نکته‌ی مهم: هر چه یک باز قوی‌تر باشد، K_b آن بزرگ‌تر و pK_b آن کوچک‌تر خواهد بود.

مقایسه‌ی قدرت بازی در هیدروکسیدهای فلزی

در تست‌ها و سؤالات برای مقایسه‌ی قدرت بازی هیدروکسیدهای فلزی باید به موارد زیر توجه نمود:

- ۱- در هیدروکسیدهای گروه‌های اول و دوم (از بالا به پایین قدرت بازی افزایش می‌یابد) زیرا از بالا به پایین با افزایش شعاع کاتیون‌ها، تراکم بار سطحی روی آن‌ها کم شده و جاذبه‌ی آن‌ها با یون‌های OH^- ضعیف‌تر می‌شود به همین دلیل شبکه‌ی بلوری آن‌ها راحت‌تر در آب متلاشی می‌شود و یون OH^- را بهتر آزاد می‌کنند پس قدرت بازی و نیز انحلال‌پذیری آن‌ها در آب بیش‌تر می‌شود.
- ترتیب قدرت بازی و انحلال‌پذیری (در گروه ۱): $LiOH < NaOH < KOH < RbOH < CsOH$



جاذبه قوی‌تر است و آزاد شدن OH^- مشکل‌تر است.



جاذبه ضعیف‌تر است و آزاد شدن OH^- راحت‌تر است.

ترتیب قدرت بازی و انحلال‌پذیری (در گروه ۲): $Be(OH)_2 < Mg(OH)_2 < Ca(OH)_2 < Sr(OH)_2 < Ba(OH)_2$



نکته: در بین هیدروکسیدهای گروه دوم، Be(OH)_2 و Mg(OH)_2 بازهایی ضعیف هستند اما از Ca(OH)_2 به بعد، با این که انحلال پذیری کمی در آب دارند باز قوی به شمار می آیند.



بیخشید! اگر بازهایی مانند Ca(OH)_2 و Sr(OH)_2 انحلال پذیری کمی در آب دارند پس چگونه آن‌ها را جزو بازهای قوی محسوب می‌کنید؟

واقعیت این است که Ca(OH)_2 و Sr(OH)_2 انحلال پذیری چندان زیادی در آب ندارند اما چون همان مقداری که در آب حل می‌شوند به صورت کاملاً تفکیک شده در می‌آیند، آن‌ها را جزو بازهای قوی محسوب می‌کنیم.

● ۲- قدرت بازی و انحلال پذیری هیدروکسیدهای گروه اول از هیدروکسیدهای گروه دوم بیشتر است، زیرا کاتیون‌های گروه دوم شعاع کوچک‌تر و بار مثبت بیشتری دارند بنابراین تراکم بار سطحی روی کاتیون‌های گروه دوم بیشتر بوده و جاذبه‌ی آن‌ها با یون OH^- قوی‌تر است پس مشکل‌تر یون OH^- را در آب رها می‌کنند.

قدرت بازی : $\text{NaOH} > \text{Mg(OH)}_2$

قدرت بازی : $\text{KOH} > \text{Ca(OH)}_2$



مقایسه‌ی قدرت بازی در یون‌های منفی (آنیون‌ها)

در یون‌های منفی، منظور از قدرت بازی، قابلیت جذب پروتون (H^+) است به همین دلیل در یون‌های منفی، به قدرت بازی، **قدرت پروتون‌گیری** نیز می‌گویند. در مقایسه‌ی قدرت بازی در یون‌های منفی باید به دو مورد زیر توجه نمود.

● ۱- بین یون‌های منفی حاصل از تفکیک یونی اسیدهای چند پروتون‌دار، هر چه بار منفی یک یون بیشتر باشد، راحت‌تر یون H^+ را جذب می‌کند و در نتیجه قدرت بازی (پروتون‌گیری) آن بیشتر می‌شود. به مثال‌های زیر توجه کنید:

قدرت بازی : $\text{H}_2\text{PO}_4^- < \text{HPO}_4^{2-} < \text{PO}_4^{3-}$

قدرت بازی : $\text{HS}^- < \text{S}^{2-}$

● ۲- هر چه یک اسید ضعیف‌تر باشد، باز مزدوج آن قوی‌تر خواهد بود. علت این است که هر چه یک اسید ضعیف‌تر باشد، مشکل‌تر H^+ را از دست می‌دهد بنابراین باز مزدوج آن راحت‌تر H^+ را جذب می‌کند پس باز مزدوج آن قوی‌تر خواهد بود.

به عنوان مثال در تعادل: $\text{HA(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{A}^-(\text{aq})$ ، اگر فرض کنیم HA یک اسید نسبتاً ضعیف است و به سختی H^+ را از دست می‌دهد نتیجه می‌شود که این واکنش در جهت رفت به خوبی انجام نمی‌شود پس این واکنش در جهت برگشت به خوبی انجام می‌شود یعنی A^- نسبتاً راحت H^+ را جذب می‌کند به همین دلیل می‌گوییم قدرت بازی A^- نسبتاً زیاد است. در قسمت‌های قبل گفته بودیم که ترتیب قدرت اسیدی در چند اسید ضعیف متداول به صورت زیر است:

قدرت اسیدی و K_a : $\text{HSO}_4^- > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{HF} > \text{HNO}_2 > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{NH}_4^+ > \text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3 > \text{H}_2$

از طرفی همان طور که گفته شد، هر چه یک اسید ضعیف‌تر باشد باز مزدوج آن قوی‌تر خواهد بود، پس می‌توان نوشت:

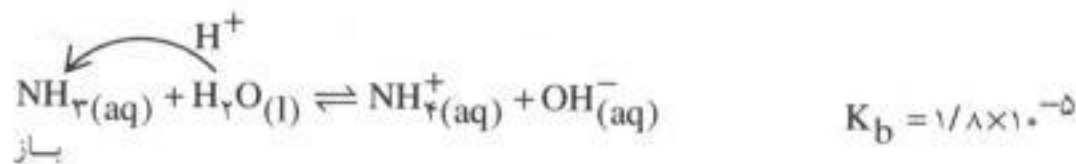
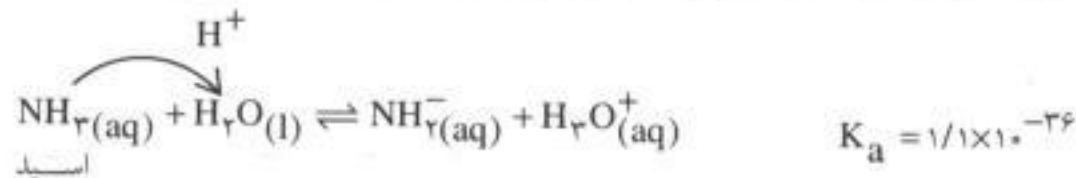
قدرت بازی و K_b : $\text{SO}_4^{2-} < \text{H}_2\text{PO}_4^- < \text{F}^- < \text{NO}_2^- < \text{HCO}_3^- < \text{NH}_3 < \text{OH}^- < \text{NH}_4^- < \text{H}^-$

بدیهی است که اگر ترتیب قدرت اسیدی را حفظ باشید، ترتیب قدرت بازی را نیز خودبه‌خود حفظ خواهید بود.



پیششید، شما قبلاً NH_3 را به عنوان یک باز معرفی کرده بودید. اما در این جا NH_3 را هم در ترتیب قدرت اسیدی و هم در ترتیب قدرت بازی مطرح کرده‌اید. جریان چیست؟

برای پاسخ به این سؤال، ابتدا بگذارید نگاهی به ثابت یونش اسیدی (K_a) و نیز ثابت یونش بازی (K_b) محلول NH_3 در آب بیندازیم:



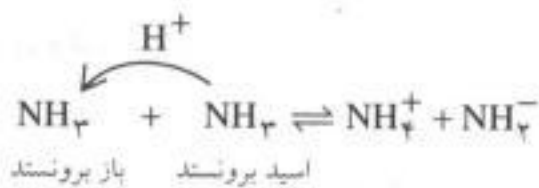
همان طول که مشاهده می‌شود NH_3 در آب هم به عنوان اسید و هم به عنوان باز عمل می‌کند اما چون ثابت یونش اسیدی (K_a) مربوط به آمونیاک بسیار ناچیز ($1/1 \times 10^{-36}$) است عملاً می‌توان گفت که NH_3 در آب خاصیت اسیدی ندارد و رفتارهای متداول یک اسید (مانند ترش مزه بودن، تأثیر بر فلزها، تغییر رنگ شناساگرها به صورت اسیدی و...) را ندارد. از طرفی ثابت یونش بازی (K_b) مربوط به آمونیاک از ثابت یونش اسیدی (K_a) آن بسیار بزرگ‌تر است به همین دلیل در مجموع، محلول NH_3 در آب یک باز محسوب می‌شود که دارای یون‌های $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ و $\text{OH}^-(\text{aq})$ است.



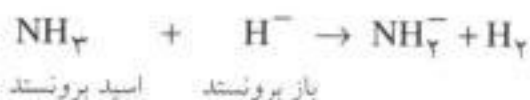
یعنی منظورتان این است که NH_3 در آب فقط خاصیت بازی دارد و چون خاصیت اسیدی ندارد آفوت‌تر محسوب نمی‌شود.

درست فهمیدم!

تا حدودی! در واقع می‌توان گفت که NH_3 در محیط‌های آبی فقط خاصیت بازی دارد. اما به عنوان مثال در آمونیاک مایع، مولکول‌های NH_3 مقداری دچار خود یونش می‌شوند که در آن برخی از مولکول‌های NH_3 نقش اسید و برخی دیگر نقش باز را دارند و در این حالت می‌توان گفت که NH_3 یک آفوت‌تر است:



اگر یون هیدرید (H^-) را وارد آمونیاک مایع کنید، مولکول NH_3 در نقش اسید برونستد ظاهر می‌شود:



نتیجه:

- ۱) آمونیاک در محیط‌های آبی فقط خاصیت بازی دارد.
- ۲) آمونیاک در برخی از محیط‌های غیرآبی (مانند آمونیاک مایع) می‌تواند خاصیت اسیدی نیز از خود نشان دهد که در این شرایط آفوت‌تر محسوب می‌شود.

تعیین ثابت یونش در یون هیدروکسید: واکنش مربوط به یونش OH^- به صورت زیر است:



اگر بخواهیم مقدار ثابت یونش بازی (K_b) را بنویسیم خواهیم داشت:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = 1$$

برای تعیین pK_b می‌توان نوشت:

$$pK_b = -\log K_b = -\log 1 = 0$$

پس یادتان باشد که در مورد یون هیدروکسید (OH^-)، مقدار K_b برابر یک و مقدار pK_b برابر صفر است.



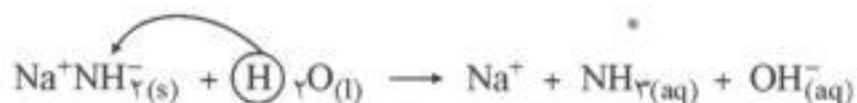
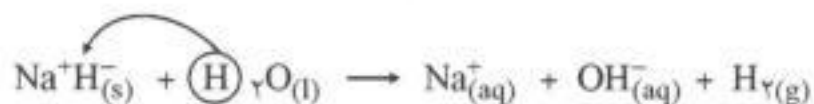
نکته مهم: یون هیدروکسید (OH^-)، مرز بین بازهای قوی و بازهای ضعیف است. یعنی باز قوی بازی است که قدرت بازی آن از قدرت بازی یون هیدروکسید (OH^-) بیش‌تر باشد به عبارت دیگر K_b باز قوی بزرگ‌تر از یک و pK_b آن باید کوچک‌تر از صفر (یعنی عددی منفی) باشد. باز ضعیف نیز بازی است که قدرت بازی آن از قدرت بازی یون هیدروکسید (OH^-) کم‌تر باشد یعنی K_b باز ضعیف کوچک‌تر از یک و pK_b آن باید بزرگ‌تر از صفر (یعنی عددی مثبت) باشد.

بازهای ضعیف	بازهای قوی	OH^-	باز
کوچک‌تر از یک	بزرگ‌تر از یک	!	K_b
بزرگ‌تر از صفر (عددی مثبت)	کوچک‌تر از صفر (عددی منفی)	۰	pK_b

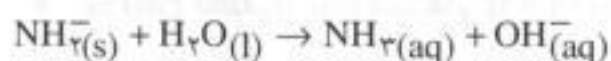
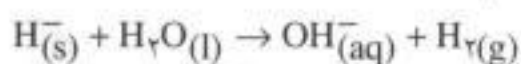


نکته: قوی‌ترین باز در محلول‌های آبی، یون هیدروکسید (OH^-) است زیرا همه‌ی بازهای قوی‌تر از یون هیدروکسید (مانند H^- یا NH_2^-) بلافاصله با آب واکنش داده و تبدیل به یون هیدروکسید (OH^-) می‌شوند.

به مثال‌های زیر توجه کنید.



در واکنش‌های فوق، اگر یون ناظر یا تماشاگر (یعنی Na^+) را از طرفین واکنش حذف کنیم خواهیم داشت:



در این‌جا نیز در واقع اثر هم‌تراز کنندگی آب مطرح است بدین ترتیب که آب باعث می‌شود که قدرت بازی H^- و NH_2^- با قدرت بازی OH^- هم‌تراز شود.



نکته: یون H^- ، یون هیدرید و یون NH_2^- یون آمید نام دارد.

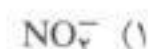


: پیخشید! شما قبلاً در لیست بازهای قوی گفته بودید که منظور از بازهای قوی کلیه‌ی هیدروکسیدهای گروه‌های ۱ و ۲ (البته به جز $Be(OH)_2$ و $Mg(OH)_2$) است. سؤال من این است که چرا یون‌های H^- و NH_2^- را جزو لیست بازهای قوی مطرح نکرده بودید؟

در قسمت‌های قبل هدف این بود که بازهای قوی موجود در محیط‌های آبی را معرفی کنیم. از طرفی، یون‌های H^+ و NH_4^+ بلافاصله با آب واکنش داده و تبدیل به یون OH^- می‌شوند به عبارت دیگر یون‌های H^+ و یا NH_4^+ نمی‌توانند در محلول‌های آبی وجود داشته باشند به همین دلیل جزو بازهای قوی موجود در محیط‌های آبی بیان نمی‌شوند. حال بگذارید چند مثال را حل و بررسی کنیم.



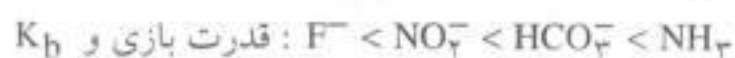
مثال ۱: کدام گزینه K_b کوچک‌تری دارد؟



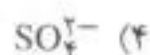
جواب: ترتیب قدرت اسیدی به صورت زیر است:



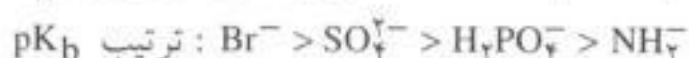
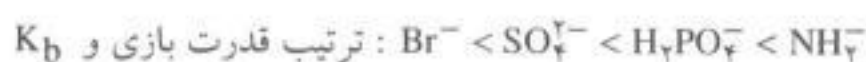
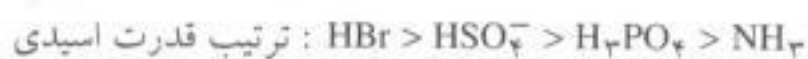
پس ترتیب قدرت بازی در بازهای مزدوج آن‌ها به صورت زیر خواهد بود، یعنی گزینه‌ی (۴) درست است.



مثال ۲: کدام گزینه pK_b کوچک‌تری دارد؟



جواب: برای این که pK_b کوچک‌تر باشد باید K_b بزرگ‌تر و قدرت بازی بیش‌تر باشد پس قدرت اسیدی اسید مزدوج مربوطه باید کم‌تر باشد.



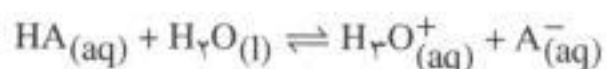
با توجه به ترتیب‌های فوق، گزینه‌ی (۳) درست است.

آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۱۴ تا ۱۶ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

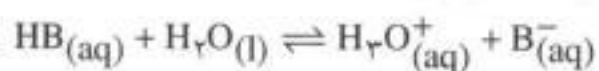


نکته: در مقایسه‌ی پایداری آنیون‌های محلول در آب باید توجه داشت که هر چه یک اسید، قوی‌تر باشد، آنیون مربوط به آن در حالت محلول پایدارتر است، زیرا یون منفی مربوط به آن کم‌تر تمایل دارد با یون هیدرونیوم (H_3O^+) واکنش دهد و بیش‌تر تمایل دارد به صورت آب‌پوشیده در محلول باقی بماند.

برای نمونه به اطلاعات زیر توجه کنید:



$$K_a = 10^{-2}, pK_a = 2$$



$$K_a = 10^{-5}, pK_a = 5$$

به نظر شما یون $A^-_{(aq)}$ پایدارتر است یا یون $B^-_{(aq)}$ ؟

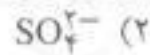
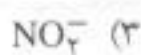


با توجه به این که K_a مربوط به HA بزرگتر است می‌توان دریافت که واکنش یونش HA نسبت به واکنش یونش HB، پیش‌تر به سمت راست واکنش پیشرفت می‌کند و تمایل کم‌تری برای انجام شدن در جهت برگشت دارد پس یون $A^-(aq)$ تمایل کم‌تری دارد با $H_3O^+(aq)$ واکنش دهد و پیش‌تر مایل است که به صورت یون آب پوشیده در محلول باقی بماند. خلاصه این که یون $A^-(aq)$ پایدار است.

توضیحات شما فوق‌العاده ماهرانه بود. آفرین به تو. حالا برویم سراغ یک تست.



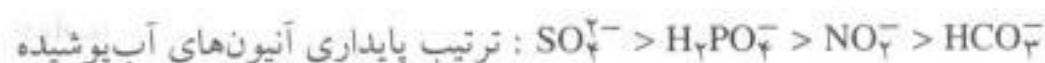
مثال: کدام یون زیر در حالت آب پوشیده پایدارتر است؟



جواب: هر چه یک اسید قوی‌تر باشد، آنیون مربوط به آن در حالت آب پوشیده پایدارتر است. اگر به همه‌ی گزینه‌ها یک پروتون (H^+) اضافه کنیم ترتیب قدرت اسیدی به صورت زیر خواهد بود:



پس ترتیب پایداری آنیون‌های مربوطه در حالت آب پوشیده به صورت زیر است.



خلاصه این که در این گونه تست‌ها، به همه‌ی گزینه‌ها یک H^+ اضافه کنید و هر کدام که قدرت اسیدی بیش‌تری داشته باشد، آنیون مربوط به آن در حالت آب پوشیده، پایدارتر خواهد بود، یعنی گزینه‌ی (۲) جواب درست است.

در ادامه‌ی درس ابتدا بگذارید سوالی را مطرح کنیم. به نظر شما تعادل زیر و K مربوطه در مورد HA چه نام دارد؟



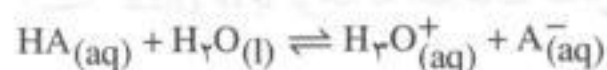
با توجه به این که طی این واکنش، HA یون H^+ خود را از دست داده است و در نقش یک اسید ظاهر شده است این واکنش، تفکیک یونی یا یونش HA نام دارد و K مربوط به آن نیز در واقع ثابت یونش (K_a) مربوط به HA است.

متأسفم! توضیح شما قابل قبول نیست. برای این که متوجه خطای خود شوید به نکته‌ی زیر توجه فرمایید.



نکته: به شرطی که یک واکنش، تفکیک یونی یا یونش اسید می‌گوییم که طی آن ماده‌ی مورد نظر، پروتون (H^+) خود را به $H_2O(l)$ (نه ماده‌ی دیگری) تحویل داده باشد.

به عنوان مثال واکنش تفکیک یونی یا یونش HA به صورت زیر است:



بیخشید! پس تکلیف واکنشی مانند: $HA(aq) + B^-(aq) \rightleftharpoons A^-(aq) + HB(aq)$ چیست؟ این واکنش چه نام دارد؟

این واکنش، نام خاصی ندارد! فقط یک تعادل معمولی است که طی آن مبادله‌ی پروتون صورت گرفته است و K مربوط به آن نیز ربطی به ثابت تفکیک یونی یا ثابت یونش ندارد.



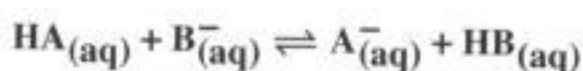
نکته مهم: در یک تعادل اسید - باز که طی آن مبادله‌ی پروتون صورت گرفته است تعادل در سمت اسید و باز ضعیف‌تر قرار دارد. یعنی با توجه به مقدار عددی K ، سمتی که غلظت گونه‌های آن بیش‌تر است دارای اسید و باز ضعیف‌تر و سمتی که غلظت گونه‌های آن کم‌تر است دارای اسید و باز قوی‌تری است.



علت این است که اسید قوی‌تر به شدت تمایل دارد که H^+ بدهد و باز قوی‌تر نیز به شدت تمایل دارد که H^+ بپذیرد. بنابراین اسید قوی و باز قوی شدیداً به جان هم می‌افتند!! و یکدیگر را از بین می‌برند (درست مانند آتش و پنبه!) و تبدیل به مواد دیگری می‌شوند که اسید ضعیف‌تر و باز ضعیف‌تر هستند. به بیان دیگر اسید ضعیف‌تر و باز ضعیف‌تر کم‌تر تمایل دارند که با یکدیگر واکنش دهند و بیش‌تر مایل هستند به صورت دست نخورده در محلول باقی بمانند به همین دلیل غلظت آن‌ها بالا می‌رود. بگذارید روی چند مثال، مطلب فوق را بهتر جا بیاندازیم.



مثال ۱: اگر فرض کنیم قدرت اسیدی HA از قدرت اسیدی HB بیش‌تر است به نظر شما مقدار K در تعادل زیر، بزرگ‌تر از یک است یا کوچک‌تر از یک؟ چرا؟



جواب:



بگذارید من توضیح دهم. با توجه به این که قدرت اسیدی HA از قدرت اسیدی HB بیش‌تر است می‌توان گفت که

قدرت بازی A^- از قدرت بازی B^- کم‌تر است پس:

قدرت اسیدی: $HA > HB$

اسید ضعیف‌تر اسید قوی‌تر

قدرت بازی: $A^- < B^-$

باز قوی‌تر باز ضعیف‌تر

حال در تعادل مربوطه می‌توان نوشت:



اسید ضعیف باز ضعیف باز قوی‌تر اسید قوی‌تر

همان‌طور که خودتان گفتید اسید قوی‌تر و باز قوی‌تر یکدیگر را از بین می‌برند و تبدیل به اسید ضعیف‌تر و باز ضعیف‌تر می‌شوند پس تعادل فوق در سمت راست قرار دارد یعنی غلظت تعادلی مواد سمت راست (اسید ضعیف‌تر و باز ضعیف‌تر) بیش‌تر است و در نتیجه مقدار K بزرگ‌تر از یک است.

مرسی، چه زیبا توضیح دادید!



مثال ۲: با توجه به اطلاعات مقابل، قدرت اسیدی و قدرت بازی گونه‌های موجود در تعادل را مقایسه کنید.



$$K = 1/3 \times 10^{-6}$$

جواب: با توجه به این که مقدار K برای واکنش فوق کوچک‌تر از یک است می‌توان دریافت که غلظت مواد سمت چپ تعادل از غلظت مواد سمت راست تعادل بیش‌تر است یعنی اسید و باز موجود در سمت چپ تعادل، ضعیف‌تر هستند. پس می‌توان نوشت:

۱- در واکنش‌های اسید بروئستد با باز بروئستد، اغلب دوگونه در سمت چپ و دوگونه در سمت راست تعادل داریم. پس اگر غلظت مواد واکنش‌دهنده با غلظت فرآورده‌ها برابر باشد، یعنی تعادل در حالت میانه باشد، مقدار K برابر یک خواهد بود.



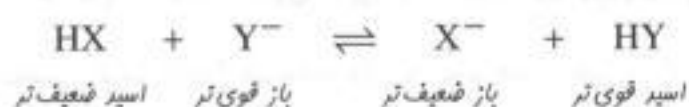
در واقع مقایسه‌ی قدرت اسید و بازهای موجود در این تعادل به صورت زیر است:

قدرت اسیدی: $\text{HX} < \text{HY}$

قدرت بازی: $\text{X}^- > \text{Y}^-$



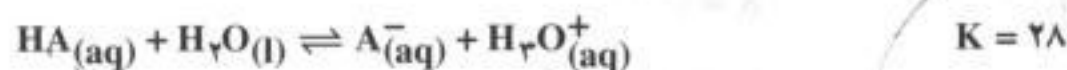
پینخشید، من یک سؤال دارم. آیا امکان دارد که اسید ضعیف‌تر و باز ضعیف‌تر موجود در یک تعادل در دو سمت مخالف هم قرار بگیرند. یعنی آیا امکان دارد تعادلی شبیه تعادل زیر ایجاد شود؟



در محدوده‌ی واکنش‌های اسید و باز برونستد چنین چیزی محال است! زیرا در واکنش‌های اسید و باز برونستد با دو جفت اسید و باز مزدوج مواجه هستیم، پس هنگامی که به عنوان مثال HX نسبت به HY اسید ضعیف‌تری است، خودبه‌خود می‌توان دریافت که باز مزدوج آن، یعنی X^- ، نسبت به باز مزدوج دیگر، یعنی Y^- ، باز قوی‌تری می‌باشد. خلاصه این که اسید قوی‌تر و باز قوی‌تر (یعنی HX و Y^-) در یک سمت تعادل و اسید ضعیف‌تر و باز ضعیف‌تر (یعنی X^- و HY) در سمت دیگر تعادل قرار خواهند گرفت.



مثال ۱۳: با توجه به اطلاعات مقابل، به نظر شما آیا HA می‌تواند جزو هفت اسید قوی باشد؟



جواب: با توجه به این که مقدار عددی K بزرگ‌تر از یک است، غلظت گونه‌های سمت راست تعادل بیشتر است یعنی اسید و باز



موجود در سمت راست تعادل، ضعیف‌تر هستند پس می‌توان نوشت: همان طور که از تعادل فوق پیداست، قدرت اسیدی HA از قدرت اسیدی H_3O^+ بیشتر است و همان طور که قبلاً توضیح دادیم، اگر قدرت اسیدی یک اسید از قدرت اسیدی H_3O^+ بیش باشد، آن اسید جزو اسیدهای قوی (یعنی جزو هفت اسید قوی) محسوب می‌شود، پس HA جزو هفت اسید قوی می‌باشد.



پینخشید! اگر HA جزو هفت اسید قوی است پس چرا واکنش تفکیک یونی آن را به صورت تعادلی نوشته‌اید؟! مگر نباید واکنش تفکیک یونی اسیدهای قوی به صورت کامل و یک‌طرفه باشد؟

در کتاب درسی، واکنش تفکیک یونی اسیدها (مانند HNO_3 ، HCl و ...) یک‌طرفه و کامل نشان داده شده است اما در واقع حتی واکنش تفکیک یونی اسیدهای قوی نیز تعادلی است اما چون مقدار K آن بزرگ است، اغلب به طور تقریبی آن را یک‌طرفه فرض می‌کنیم.

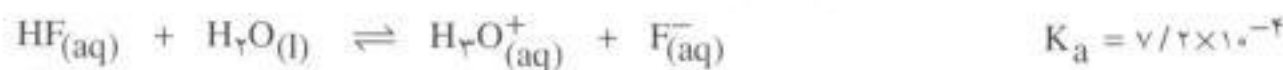


خب، حالا یک سؤال دیگری به ذهنم رسید! در مثال فوق شما پس از یک تحلیل نسبتاً طولانی به این نتیجه رسیدید که HA جزو لیست هفت تایی اسیدهای قوی است. ولی به نظر من نیازی به این تحلیل طولانی نیست. همان طور که قبلاً خودتان گفته بودید اگر K_a یک اسید بزرگ‌تر از K_a مربوط به یون هیدرونیوم (یعنی بزرگ‌تر از یک) باشد آن اسید جزو اسیدهای قوی به شمار می‌آید و چون در مثال فوق K_a مربوط به HA برابر ۲۸ است (یعنی از یک بزرگ‌تر است) می‌توان به راحتی دریافت که HA یک اسید قوی است.

بله، کاملاً حق با شماست. ولی هدف من از مثال فوق، به عنوان یک تمرین آموزشی، این بود که نشان دهم تعادل در سمت اسید و باز ضعیف‌تر قرار دارد. ولی مسلماً در شرایط آزمون‌های مختلف، جواب شما راحت‌تر و بهتر است.



بیخشید! باز هم یک سؤال! در یک اسید ضعیف، مانند HF، واکنش تفکیک یونی یا یونش، به صورت زیر است:



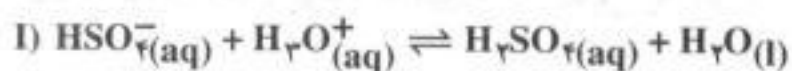
باز قوی‌تر اسید قوی‌تر باز ضعیف‌تر اسید ضعیف‌تر

همان‌طور که می‌دانیم قدرت اسیدی HF از قدرت اسیدی H_3O^+ پیش‌تر است، پس قاعدتاً HF باید به راحتی بتواند H^+ خود را به H_2O تحمیل نماید و K واکنش فوق باید بزرگ‌تر از یک باشد، ولی چرا چنین نیست؟

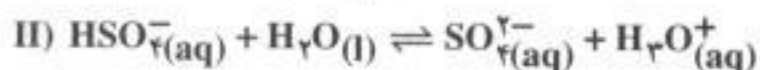
اصول تحلیل شما کاملاً اشتباه بود! اگر بخواهید مقدار K را در واکنش فوق بررسی کنید باید قدرت اسیدی HF را با قدرت اسیدی اسید موجود در سمت دیگر واکنش (یعنی H_3O^+) مقایسه کنید نه با قدرت اسیدی H_2O . زیرا در واکنش فوق H_2O به عنوان یک باز عمل نموده است نه به عنوان یک اسید. پس باید بگوییم که چون قدرت اسیدی HF از قدرت اسیدی H_3O^+ کم‌تر است، واکنش تعادلی فوق در جهت رفت با میل چندانی انجام نمی‌شود و مقدار ثابت تعادل آن، کوچک خواهد بود. حالا اگر موافقید یک تست کنکور سراسری را حل و بررسی می‌کنیم.



مثال ۴: با توجه به واکنش‌های مقابل:



$$K = 10^{-3}$$



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

کدام مطلب درست است؟ (کنکور سراسری ریاضی - سال ۸۰)

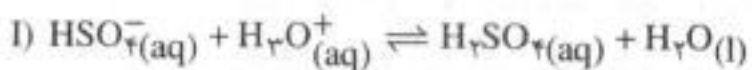
۱) قدرت اسیدی یون HSO_4^- از قدرت اسیدی یون H_3O^+ بیش‌تر است.

۲) قدرت بازی یون HSO_4^- از قدرت بازی آب بیش‌تر است.

۳) مولکول H_2O در واکنش (II)، نقش باز را دارد.

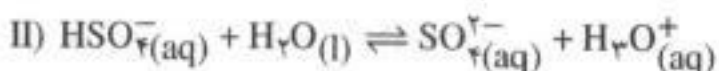
۴) یون HSO_4^- در واکنش (I)، نقش اسید را دارد.

جواب: با توجه به این که مقدار K در هر دو تعادل از یک کوچک‌تر است می‌توان دریافت که هر دو تعادل در سمت چپ قرار دارند یعنی در هر دو تعادل اسید و باز سمت چپ، اسید و باز ضعیف‌تری هستند.



$$K = 10^{-3}$$

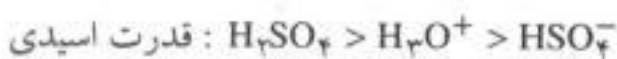
باز قوی‌تر اسید قوی‌تر اسید ضعیف‌تر باز ضعیف‌تر



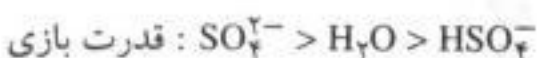
$$K = 1/2 \times 10^{-2}$$

اسید قوی‌تر باز قوی‌تر باز ضعیف‌تر اسید ضعیف‌تر

از واکنش (I) می‌توان دریافت که قدرت اسیدی H_2SO_4 از قدرت اسیدی H_3O^+ بیش‌تر است. از واکنش (II) نیز می‌توان دریافت که قدرت اسیدی H_3O^+ از قدرت اسیدی HSO_4^- بیش‌تر است پس می‌توان نوشت:



از طرفی، طبق واکنش (I) می‌توان دریافت که قدرت بازی H_2O از قدرت بازی HSO_4^- بیش‌تر است و طبق واکنش (II) نیز می‌توان فهمید که قدرت بازی SO_4^{2-} از قدرت بازی H_2O بیش‌تر است پس:

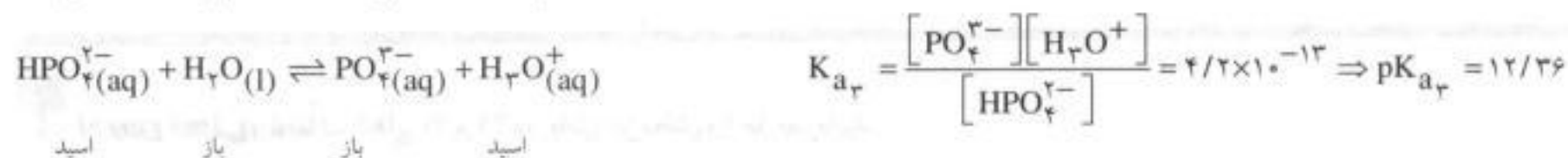
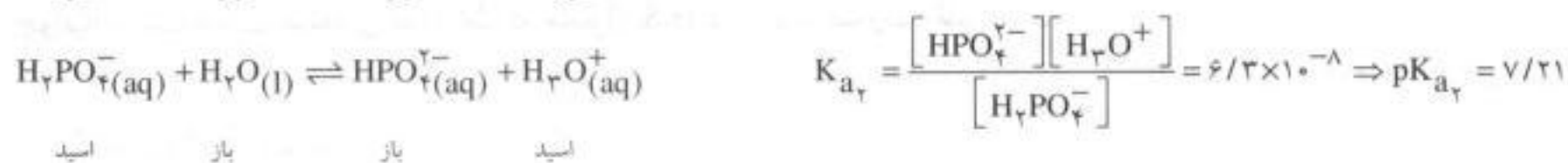
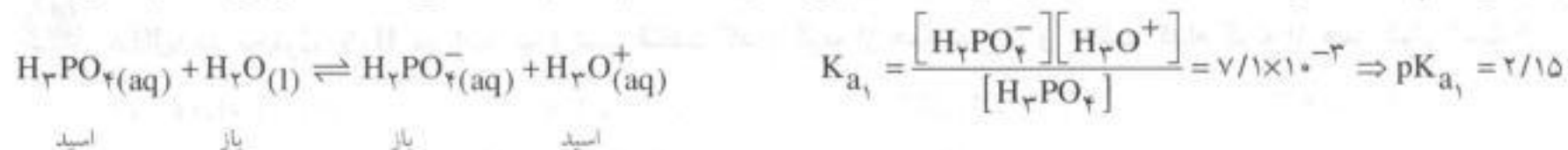


با توجه به توضیحات فوق گزینه‌های (۱)، (۲) و (۴) نادرست هستند. اما گزینه (۳) عبارت درستی است زیرا در واکنش (II)، مولکول H_2O ، پروتون (H^+) گرفته است پس نقش باز برونستد را دارد.

آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۱۷ تا ۱۹ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

بررسی مراحل تفکیک یونی در اسیدهای چند پروتون‌دار

واکنش تفکیک یونی اسیدهای چند پروتون‌دار (مانند H_3PO_4 و H_2S) در چند مرحله‌ی پیاپی صورت می‌گیرد و ثابت یونش (K) برای این مراحل باهم تفاوت می‌کند. به‌عنوان مثال به‌مراحل تفکیک یونی فسفریک‌اسید (H_3PO_4) و نقش ذره‌ها در هر مرحله توجه فرمایید:



همان‌طور که ملاحظه می‌شود ترتیب مقادیر K_a و pK_a به‌صورت زیر است:

$$K_{a_1} > K_{a_2} > K_{a_3} \Rightarrow pK_{a_1} < pK_{a_2} < pK_{a_3}$$

علت ترتیب فوق این است که جدا شدن H^+ از مولکول خنثی (مانند H_3PO_4) نسبتاً راحت‌تر صورت می‌گیرد اما هرچه بار منفی یون بیشتر می‌شود جدا شدن H^+ از آن مشکل‌تر شده و واکنش تفکیک یونی پیشرفت کم‌تری خواهد داشت لذا مقدار K_a کوچک‌تر و pK_a بزرگ‌تر خواهد شد.

نکته: با توجه به مراحل تفکیک یونی فوق، می‌توان دریافت که مولکول اسید اولیه (H_3PO_4) فقط به‌عنوان اسید و آخرین آنیون (PO_4^{3-}) فقط به‌عنوان باز عمل می‌کند. سایر آنیون‌ها هم به‌عنوان اسید و هم به‌عنوان باز عمل می‌کنند یعنی آمفوتر هستند.

H_3PO_4 و H_3O^+ : فقط نقش اسید دارند.

PO_4^{3-} و H_2O : فقط نقش باز دارند.

$H_2PO_4^-$ و HPO_4^{2-} : هم نقش اسید و هم نقش باز دارند پس آمفوتر هستند.

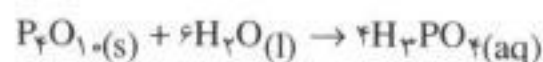
نکته: در محلول اسیدهای چند پروتون‌دار، غلظت یون H_3O^+ از سایر یون‌ها بیشتر است زیرا در تمام مراحل یون H_3O^+ تولید می‌شود. در ضمن، هر چه بار منفی یک یون بیشتر باشد احتمال تولید آن کم‌تر بوده و در نتیجه غلظت آن نیز کم‌تر می‌باشد. پس ترتیب غلظت یون‌ها در محلول فسفریک اسید به‌صورت زیر است:

ترتیب غلظت یون‌ها: $H_3O^+ > H_2PO_4^- > HPO_4^{2-} > PO_4^{3-}$

لازم به ذکر است که فسفریک اسید، یک اسید ضعیف است و بیشتر به صورت مولکول‌های تفکیک نشده باقی می‌ماند؛ به همین دلیل غلظت H_3PO_4 تفکیک نشده از غلظت هم‌یون‌ها بیشتر است.

● **تذکر:** فسفریک اسید از جمله پرمصرف‌ترین مواد شیمیایی در صنعت است. که چند نمونه از کاربردهای آن عبارت‌اند از: ۱- به عنوان ماده‌ی افزودنی در نوشابه‌های گازدار؛ ۲- تولید کودهای شیمیایی؛ ۳- تولید پاک‌کننده‌های صابونی و غیرصابونی؛ ۴- تصفیه‌ی آب؛ ۵- خوراک دام؛ ۶- داروسازی.

● **تذکر:** فسفریک اسید خوراکی را از افزودن آب به P_2O_5 می‌سازند.



مثال: در محلول H_2S در آب، به ترتیب غلظت کدام گونه از همه بیشتر و غلظت کدام گونه از همه کم‌تر است؟

(۱) HS^- و H_3O^+ (۲) S^{2-} و HS^- (۳) S^{2-} و H_3O^+ (۴) HS^- و S^{2-}

جواب: ترتیب غلظت گونه‌های مورد نظر در محلول H_2S در آب به صورت مقابل است.

ترتیب غلظت: $H_3O^+ > HS^- > S^{2-}$

پس گزینه‌ی (۳) درست است.



آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۲۰ و ۲۱ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

بررسی تفکیک یونی یا یونش آب و مفهوم pH

آزمایش نشان می‌دهد که آب خالص در دمای $25^\circ C$ به صورت زیر یونش می‌یابد.



به این واکنش، که طی آن مولکول‌های آب خودبه‌خود یونش می‌یابند واکنش «خود - یونش» آب می‌گویند. ثابت تعادل این واکنش به صورت زیر نوشته می‌شود:

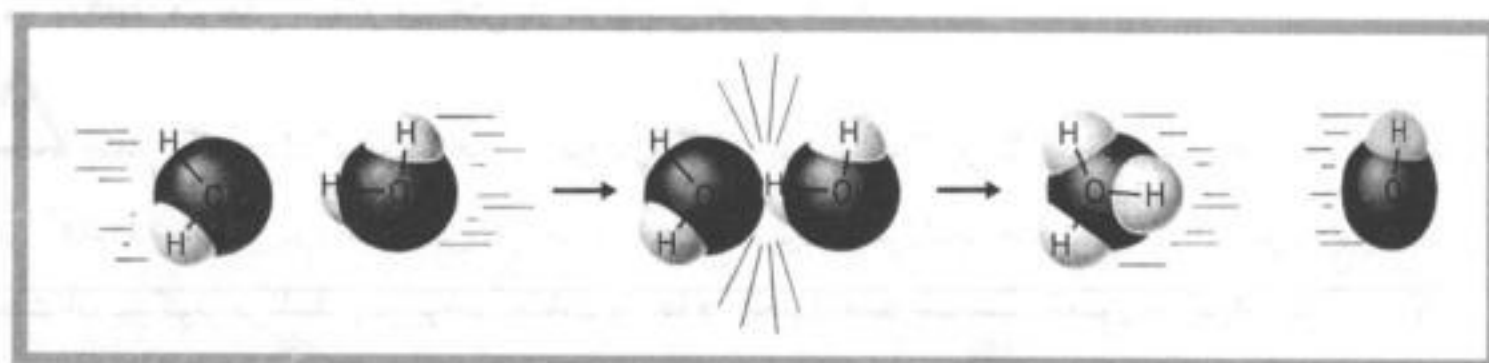
$$K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

با توجه به ثابت بودن غلظت $H_2O(l)$ ، با یک جابه‌جایی می‌توان نوشت:

$$K \cdot [H_2O]^2 = [H_3O^+][OH^-]$$

در این معادله، حاصل ضرب $K \cdot [H_2O]^2$ را با نماد K_w نشان می‌دهند و به آن ثابت یونش یا حاصل ضرب یونی آب می‌گویند.

$$\underbrace{K \cdot [H_2O]^2}_{K_w} = [H_3O^+][OH^-] \Rightarrow \boxed{K_w = [H_3O^+][OH^-]}$$



شکل (۱۵) - تشکیل یون هیدرونیوم (H_3O^+) و یون هیدروکسید (OH^-) بر اثر خود - یونش آب



پیششید، یعنی هنگامی که می‌گوییم در یک لیوان مقداری آب وجود دارد، علاوه بر مولکول‌های H_2O ، یون‌های H_3O^+ و OH^- نیز وجود دارند!

بله، البته غلظت یون‌های H_3O^+ و OH^- در آب خالص بسیار ناچیز است. به طوری که اندازه‌گیری‌های تجربی نشان داده است که در آب خالص در دمای $25^\circ C$ ، غلظت یون‌های H_3O^+ و نیز OH^- برابر 10^{-7} مول بر لیتر است، پس می‌توان نوشت:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-7} \text{ molL}^{-1} \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1} = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{L}^{-2}$$

با توجه به کوچک بودن مقدار K_w ، بهتر است از آن $-\log$ بگیریم و آن را با نماد pK_w نشان دهیم، پس می‌توان نوشت:

$$pK_w = -\log K_w \Rightarrow \text{در دمای } 25^\circ C : pK_w = -\log 10^{-14} = 14$$



سورن پیتر لاریتس سورن سن
(۱۸۶۸-۱۹۳۹)
زیست - شیمی دان دانمارکی

بررسی غلظت H_3O^+ در اواخر سده‌ی نوزدهم برای برخی از صاحبان صنایع شیمیایی اهمیت ویژه‌ای پیدا کرد. به عنوان مثال غلظت H_3O^+ به شدت روی فرایند تخمیر و فعالیت مخمرها اثر می‌گذارد و چون غلظت H_3O^+ در طول فرایند تخمیر تغییر می‌کرد لازم بود که غلظت H_3O^+ دائماً مورد بررسی و کنترل قرار گیرد. از طرفی چون غلظت H_3O^+ معمولاً عدد بسیار کوچکی است و کار کردن با آن دشوار است، نخستین بار سورن سن^۱ دانشمند دانمارکی در سال ۱۹۰۹ میلادی مقیاسی به نام pH را بنا نهاد که در واقع منفی لگاریتم غلظت H_3O^+ است.

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 10^{-7} = 7$$

در دمای $25^\circ C$ می‌توان نوشت:

همان طور که قبلاً نیز اشاره کردم، p هر پارامتری با خود آن پارامتر رابطه‌ی عکس دارد. به عنوان مثال در قسمت‌های قبل دیدید که pK_a با خود K_a رابطه‌ی عکس داشت، پس باید بدانید که pH نیز با غلظت یون هیدروژن یعنی با $[H_3O^+]$ رابطه‌ی عکس دارد. به طوری که می‌توان گفت:

هر چه خاصیت اسیدی محلول بیش‌تر باشد $[H_3O^+]$ بیش‌تر است \Leftrightarrow pH کم‌تر است.

هر چه خاصیت اسیدی محلول کم‌تر باشد $[H_3O^+]$ کم‌تر است \Leftrightarrow pH بیش‌تر است.

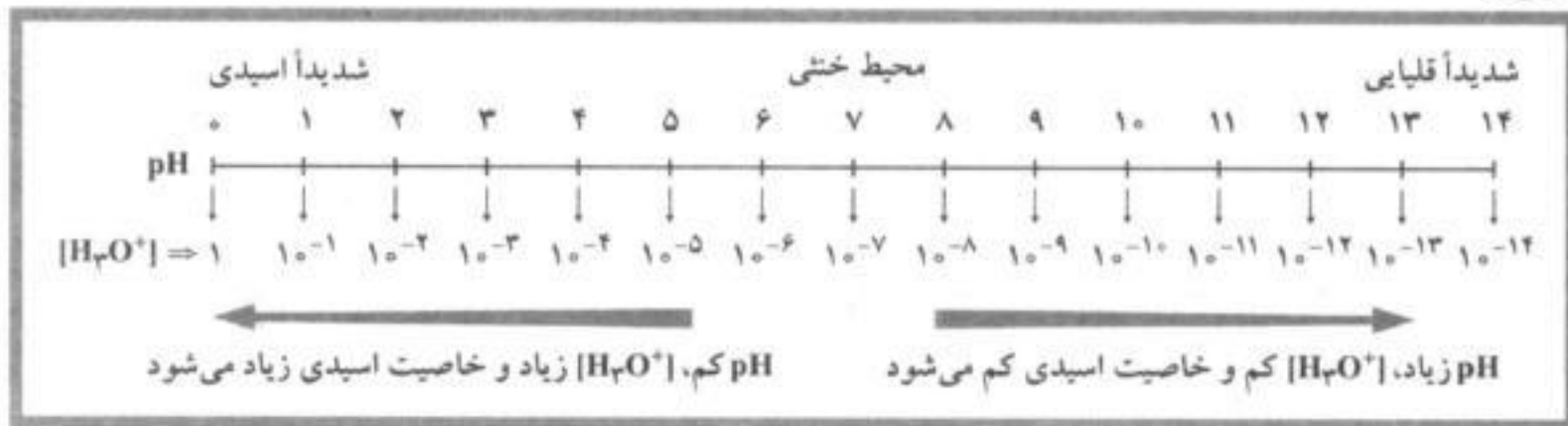
نکته: در یک دمای معین دامنه‌ی تغییرات متداول pH بین صفر تا pK_w است پس در دمای $25^\circ C$ ، که pK_w برابر ۱۴ است، دامنه‌ی تغییرات pH از صفر تا ۱۴ می‌باشد.



مطلب مهمی که باید به خاطر بسپارید این است که کم بودن مقدار pH بیان‌گر زیاد بودن غلظت یون هیدروژن است.

توجه داشته باشید که هر چه مقدار pH کم‌تر می‌شود، غلظت H_3O^+ بیش‌تر شده و خاصیت اسیدی نیز افزایش می‌یابد.





پیششید! چرا می‌گویید دامنه‌ی تغییرات «متداول» pH بین صفر تا pK_w است؛ اصلاً این دامنه‌ی صفر تا pK_w که می‌گویید از کجا آمده است؟

جواب سؤال شما را در مطالب داخل کادر زیر است.

(مطالعه‌ی آزاد)

در صنایع مختلف شیمیایی، غلظت متداول H_3O^+ در اسیدی‌ترین حالت، حداکثر یک مولار و غلظت متداول OH^- نیز در قلیایی‌ترین حالت، حداکثر یک مولار است. اگر فرض کنیم غلظت H_3O^+ یک مولار باشد، خواهیم داشت:

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 1 = 0$$

پس در اسیدی‌ترین محلول‌های متداول، مقدار pH برابر صفر است. حال فرض کنیم محلول مورد نظر در قلیایی‌ترین حالت خود باشد یعنی غلظت OH^- برابر یک مولار باشد، غلظت H_3O^+ به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] \Rightarrow 10^{-14} = [H_3O^+] \times 1 \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-14} \text{ molL}^{-1}$$

که از آنجا مقدار pH به صورت زیر محاسبه می‌گردد:

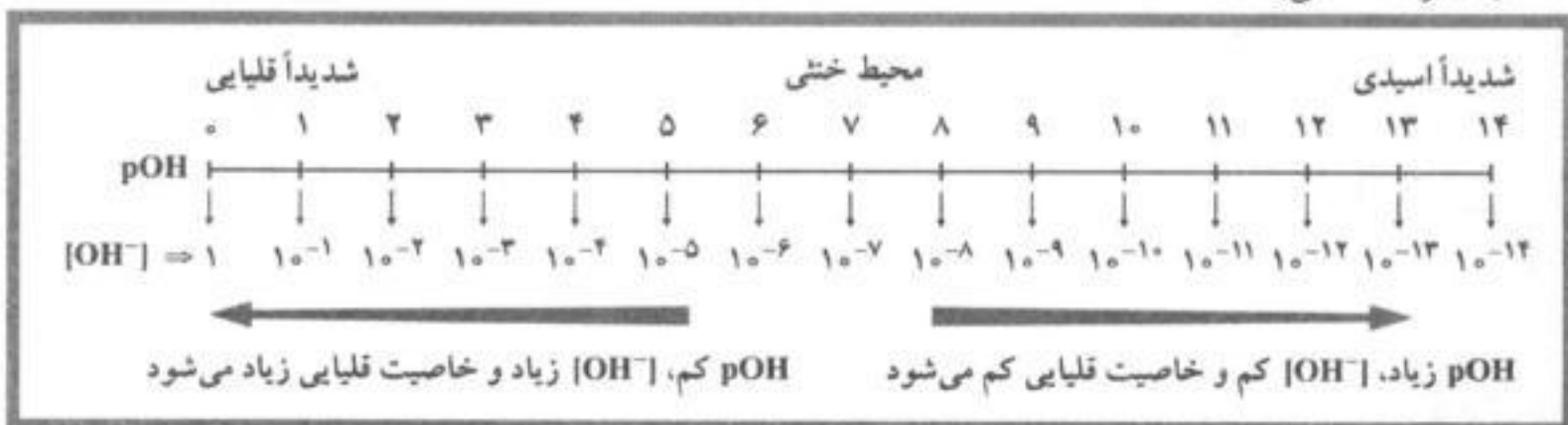
$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 10^{-14} = 14$$

همان‌طور که ملاحظه می‌شود در دمای $25^\circ C$ دامنه‌ی تغییرات متداول pH بین صفر تا pK_w (برای $25^\circ C$ بین صفر تا ۱۴) است.

در مورد غلظت OH^- نیز می‌توانیم از آن، منفی لگاریتم بگیریم و آن را با نماد pOH نشان دهیم. پس در دمای $25^\circ C$ می‌توان نوشت:

$$pOH = -\log[OH^-] \Rightarrow 25^\circ C \text{ در دمای } pOH = -\log 10^{-7} = 7$$

از آنجایی که هر پارامتری با خود آن پارامتر رابطه‌ی عکس دارد، می‌توان گفت که هر چه مقدار pOH بیشتر باشد نشان دهنده‌ی آن است که غلظت OH^- کم‌تر و خاصیت بازی محیط کم‌تر است به عبارت دیگر محیط اسیدی‌تر می‌باشد. دامنه‌ی تغییرات pOH در دمای $25^\circ C$ از صفر تا ۱۴ می‌باشد.



۱- در واقع دامنه‌ی تغییرات متداول pH از محلول یک مولار یک اسید قوی یک پروتونی (مانند HCl) که در آن غلظت H_3O^+ برابر یک است تا محلول یک مولار یک باز قوی یک ظرفیتی (مانند NaOH) که در آن غلظت H_3O^+ برابر 10^{-14} (و در واقع برابر K_w) است بررسی می‌شود که بدین ترتیب برای دمای $25^\circ C$ دامنه‌ی تغییرات pH از صفر تا ۱۴ می‌شود.



آقا اجازه من تفهیمدم که اگر pH یا pOH برابر ۱۴ شد بالاخره محیط اسیدی است یا قلیایی؟

فکر می‌کنم pH و pOH را قاطی کرده‌اید! اگر pH زیاد (مثلاً برابر ۱۴) باشد نشانه‌ی آن است که غلظت $H_3O^+(aq)$ بسیار کم و در نتیجه محیط شدیداً قلیایی است. اما اگر pOH زیاد (مثلاً برابر ۱۴) باشد نشانه‌ی آن است که غلظت $OH^-(aq)$ بسیار کم و غلظت $H_3O^+(aq)$ بسیار زیاد و در نتیجه محیط شدیداً اسیدی است.



در واقع منظورتان این است که هر چه pH پیش‌تر باشد، pOH کم‌تر است، بنابراین برداشت ما از pH و pOH (به لحاظ اسیدی یا بازی بودن محیط) کاملاً برعکس است. درست فهمیدم؟

بله، کاملاً درست فهمیدید. اصولاً یادتان باشد که در دمای معین مجموع pH و pOH برابر pK_w است، یعنی:

$$pH + pOH = pK_w$$



پیششید! این فرمول چگونه اثبات می‌شود؟

$$K_w = [H_3O^+] \times [OH^-]$$

همان‌طور که قبلاً اشاره کردیم، در دمای معین می‌توان نوشت:

اگر از طرفین $-\log$ بگیریم می‌توان نوشت:

$$-\log K_w = -\log([H_3O^+] \times [OH^-]) \Rightarrow -\log K_w = -\log[H_3O^+] + (-\log[OH^-])$$

از آن جایی که $-\log$ هر پارامتری به معنی p آن پارامتر است می‌توان نوشت:

$$\underbrace{-\log K_w}_{pK_w} = \underbrace{-\log[H_3O^+]_{pH}} + \underbrace{(-\log[OH^-])_{pOH}} \Rightarrow pK_w = pH + pOH$$

با توجه به این که در دمای $25^\circ C$ مقدار pK_w برابر ۱۴ است می‌توان نوشت:

$$pK_w = pH + pOH \xrightarrow{25^\circ C} pH + pOH = 14$$

در یک جمع‌بندی می‌توان گفت که هر چه محیط اسیدی‌تر باشد، غلظت $H_3O^+(aq)$ بیش‌تر، غلظت $OH^-(aq)$ کم‌تر، مقدار pH کم‌تر و مقدار pOH بیش‌تر خواهد بود. شاید جدول زیر موضوع را بهتر مشخص کند.

خاصیت محلول	افزایش خاصیت بازی \Rightarrow محیط خنثی \Leftarrow افزایش خاصیت اسیدی														
pH	۰	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲	۱۳	۱۴
pOH	۱۴	۱۳	۱۲	۱۱	۱۰	۹	۸	۷	۶	۵	۴	۳	۲	۱	۰
$[H_3O^+]$	10^0	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
$[OH^-]$	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^0

جدول (۳) - رابطه‌ی pH، pOH، $[H_3O^+]$ و $[OH^-]$ با یکدیگر

توجه داشته باشید که در جدول فوق در هر ستون، بین pH و pOH رابطه‌ی $pH + pOH = 14$ برقرار است و بین $[H_3O^+]$ و $[OH^-]$ نیز رابطه‌ی $[H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$ برقرار می‌باشد.

جمع بندی

در دمای ۲۵°C در آب خالص رابطه‌های زیر برقرار است:

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

$$pK_w = pH + pOH = 14$$

دامنه‌ی تغییرات متداول pH از صفر تا ۱۴ است. هر چه مقدار pH کم‌تر باشد، مقدار pOH بیش‌تر، غلظت $H_3O^+_{(aq)}$ بیش‌تر، غلظت $OH^-_{(aq)}$ کم‌تر و خاصیت اسیدی محیط نیز بیش‌تر خواهد بود.

↓ pH	↑ $[H_3O^+]$	↓ $[OH^-]$	↑ pOH	↑ خاصیت اسیدی محلول	↓ خاصیت بازی محلول
------	--------------	------------	-------	---------------------	--------------------

اکنون معادله‌ی مقابل را در دمای ۲۵°C در نظر بگیرید:

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

به نظر شما با اضافه کردن مقدار زیادی اسید قوی (مانند HCl) مقدار K_w چه تغییری خواهد کرد؟

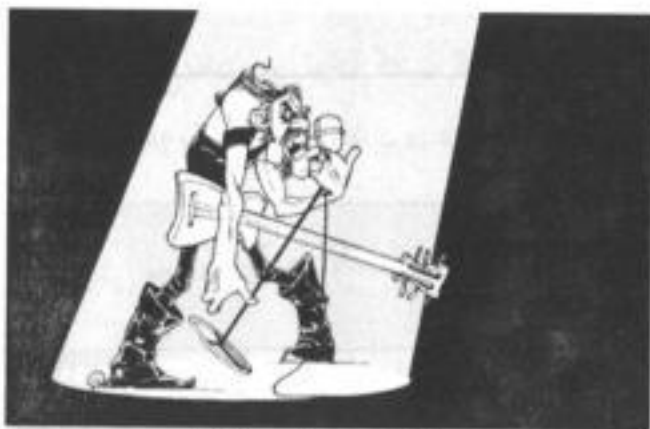
مسئلاً مقدار K_w زیاد می‌شود. زیرا اسیدها (از جمله HCl) مقدار زیادی $H_3O^+_{(aq)}$ تولید می‌کنند که باعث می‌شود

غلظت $H_3O^+_{(aq)}$ زیاد و در نتیجه حاصل ضرب $[H_3O^+]$ در $[OH^-]$ زیاد شده و مقدار K_w نیز افزایش می‌یابد.

متأسفم! شما در اشتباه هستید!

به نظر من با اضافه کردن اسید یا باز به آب، مقدار K_w هیچ تغییری نمی‌کند زیرا K_w به هر حال نوعی ثابت تعادل

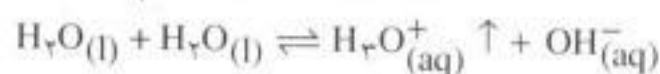
(K) است و مانند سایر ثابت تعادل‌ها فقط به وسیله‌ی دما دچار تغییر می‌شود.



عوزیک اسیدی با $pH = 0$!

آفرین، کاملاً درست است. مقدار K_w فقط به وسیله‌ی دما دچار تغییر می‌شود. در واقع می‌توان این طور تصور نمود که با اضافه کردن اسید به آب، غلظت $H_3O^+_{(aq)}$ زیاد می‌شود اما چون طبق اصل لوشاتلیه، واکنش «خود - یونش» آب در جهت برگشت جابه‌جا می‌شود غلظت $OH^-_{(aq)}$ به همان نسبت کم شده و حاصل ضرب $[H_3O^+]$ در $[OH^-]$ ثابت می‌ماند و در نتیجه مقدار K_w نیز تغییری نمی‌کند.

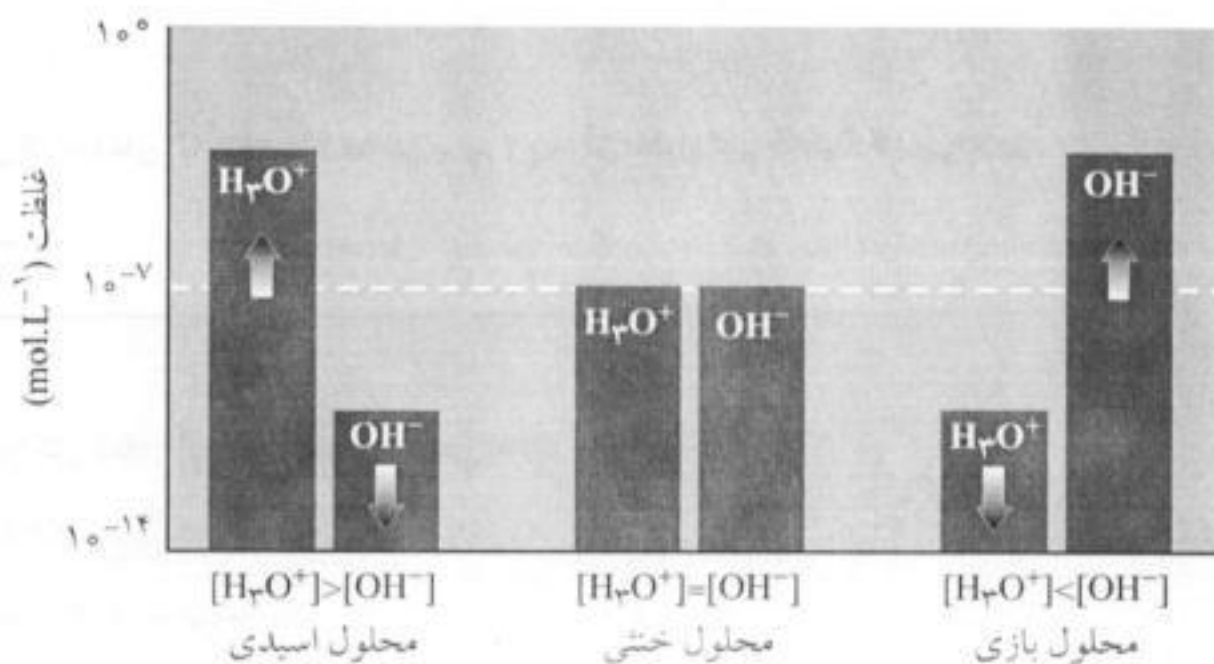
جابه‌جایی تعادل در جهت برگشت



افزایش غلظت

یون هیدرونیوم

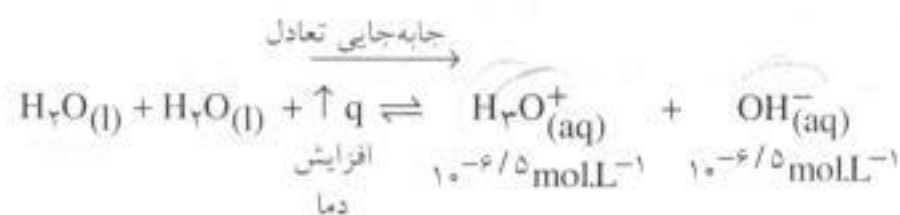
آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۲۲ و ۲۳ در پایان این بخش را حل بفرمایید.



شکل (۱۶) - مقایسه‌ی غلظت $H_3O^+_{(aq)}$ و $OH^-_{(aq)}$ در محلول‌های مختلف

اثر دما روی pH و خاصیت اسیدی آب: واکنش «خود - یونش» آب یک واکنش گرماگیر است. بنابراین با افزایش دما، طبق اصل لوشاتلیه تعادل در جهت رفت جابه‌جا شده و غلظت یون‌های $H_3O^+_{(aq)}$ و $OH^-_{(aq)}$ و افزایش K_w و در نتیجه مقادیر pH، pOH و pK_w کاهش می‌یابند.

به عنوان مثال فرض کنید در دمای $85^\circ C$ ، تعادل آب در جهت رفت جابه‌جا شده و غلظت $H_3O^+_{(aq)}$ و نیز $OH^-_{(aq)}$ برابر $10^{-6/5}$ مول بر لیتر شده است پس می‌توان نوشت:



$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 10^{-6/5} = 6/5$$

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log 10^{-6/5} = 6/5$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-6/5} \times 10^{-6/5} = 10^{-13} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

$$pK_w = -\log K_w = -\log 10^{-13} = 13$$

خب، حالا به نظر شما با توجه به شرایط و اعداد و ارقام فوق، آیا آب در دمای $85^\circ C$ خاصیت اسیدی دارد یا خاصیت بازی؟

با توجه به این که در دمای مورد نظر pH آب برابر ۶/۵ (یعنی کوچک‌تر از ۷) است می‌توان گفت که آب خالص در دمای $85^\circ C$ کمی خاصیت اسیدی دارد.

متأسفم! جواب شما غلط بود! بسیاری از داوطلبان کنکور مانند شما تصور می‌کنند که چون pH آب کم شده است، آب دارای خاصیت اسیدی شده است، در حالی که چنین نیست. توجه داشته باشید که با تغییر دمای آب، pK_w نیز تغییر می‌کند و دیگر دامنه‌ی تغییرات pH، بین صفر تا ۱۴ نیست بلکه بین صفر تا pK_w جدید است که pH آب خالص همیشه در وسط این دامنه است پس آب همیشه خنثی باقی می‌ماند.

در مثال فوق، با توجه به این که مقدار pK_w برابر ۱۳ است می‌توان گفت که دامنه‌ی تغییرات pH بین صفر تا ۱۳ است از طرفی چون pH آب درست در وسط این دامنه (یعنی عدد ۶/۵) قرار دارد پس آب همچنان کاملاً خنثی است.





یعنی اگر در دمای ۸۵°C ، pH محلولی برابر ۷ بود، آن محلول کمی خاصیت قلیایی دارد؛

بله، کاملاً درست است.

جمع‌بندی

به طور کلی با افزایش دمای آب موارد زیر رخ می‌دهند:

۱. غلظت یون‌های $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ و $\text{OH}^-(\text{aq})$ افزایش می‌یابد.
۲. مقدار pH و pOH کم می‌شود.
۳. دامنه‌ی تغییرات pH، تغییر می‌کند، اما چون به هر حال pH آب وسط این دامنه است آب کاملاً خنثی باقی می‌ماند.



مثال: با افزایش دمای آب، غلظت یون هیدرونیوم، pH آب و آب

- (۱) افزایش می‌یابد - کاهش می‌یابد - خاصیت اسیدی پیدا می‌کند.
- (۲) افزایش می‌یابد - کاهش می‌یابد - کاملاً خنثی باقی می‌ماند.
- (۳) کاهش می‌یابد - ثابت می‌ماند - خاصیت اسیدی پیدا می‌کند.
- (۴) افزایش می‌یابد - ثابت می‌ماند - کاملاً خنثی باقی می‌ماند.

جواب:



با افزایش دمای آب، طبق اصل لوشاتلیه واکنش «خود - یونش» آب در جهت رفتن جابه‌جا می‌شود و غلظت $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

افزایش پیدا می‌کند اما خودتون گفتید که آب کاملاً خنثی باقی می‌ماند پس pH آب هیچ تغییری نمی‌کند. یعنی گزینه‌ی (۴) درسته.

باز که تو دسته گل به آب دادی! من گفتم آب کاملاً خنثی باقی می‌ماند ولی نگفتم که pH آب هم ثابت می‌ماند. همان طور که قبلاً توضیح دادم، با افزایش دمای آب، غلظت $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ افزایش و در نتیجه pH کاهش می‌یابد اما چون دامنه‌ی تغییرات pH نیز تغییر کرده است و pH آب درست در وسط دامنه‌ی جدید است آب کاملاً خنثی باقی می‌ماند. با توجه به این توضیحات، گزینه‌ی (۲) درست است.

آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۲۴ و ۲۵ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

شناساگرها

شناساگرها ترکیب‌های آلی با ساختار پیچیده هستند که در محلول با تغییر pH، تغییر رنگ می‌دهند. تعدادی از شناساگرهای مهم و رنگ مربوط به آن‌ها در محیط‌های مختلف در دمای ۲۵°C ، به صورت جدول زیر است:

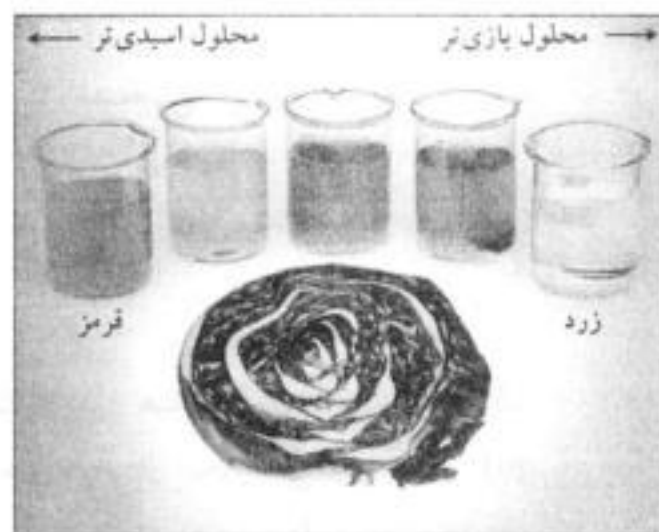
رنگ قلیایی	دامنه‌ی pH در تغییر رنگ شناساگر	رنگ اسیدی	شناساگر
آبی	۵/۵ تا ۸ (بنفش)	سرخ	لیتموس (تورنسل) ^۱
زرد	۳/۱ تا ۴/۴ (نارنجی)	سرخ	متیل نارنجی (هلیانتین) ^۲
ارغوانی	۸/۰ تا ۹/۶ (بی‌رنگ)	بی‌رنگ	فنول فتالین ^۳

جدول (۴) - تغییر رنگ شناساگرها

پیششید! چرا در جدول فوق، دامنه‌ی pH در تغییر رنگ هر شناساگر فرق می‌کند؟



علت این موضوع به سنجش حجمی و نقطه‌ی هم‌ارزی مربوط است که در قسمت‌های بعدی راجع به آن‌ها توضیح خواهم داد. فعلاً دامنه‌های موجود در جدول فوق را باید حفظ باشید.



شکل (۱۷) - آب کلم سرخ به عنوان یک شناساگر اسید - باز عمل می‌کند. این شناساگر در محیط‌های اسیدی قرمز رنگ و در محیط‌های قلیایی زرد رنگ است.

شیمی و شعر

اگر اهل ذوق هستید برای حفظ کردن رنگ شناساگرها، بهتر است شعرهای زیر را به خاطر بسپارید.

می‌شود سرخ چنان شال یزید!
با توأم، می‌شنوی یا خوابی؟!

در وصف } تورنسل گر که بمالد به اسید
تورنسل } باز را رنگ چه گردد؟ آبی

گشته بی‌رنگ زبس ترسیده!
ارغوانی شود با عشوه و ناز!

در محاسن } گر اسیدی به فنول ماسیده
فنول } گر بریزی به فنول قدری باز

شودش رنگ چنان پرسپولیس^۵
زردی از وصل بگردد حاصل

به هلیانتین } هل بگردد به اسیدی چو آنیس
عزیزم! } لیک اگر باز شود مونس هل

از فواحه مندریف شیرازی!

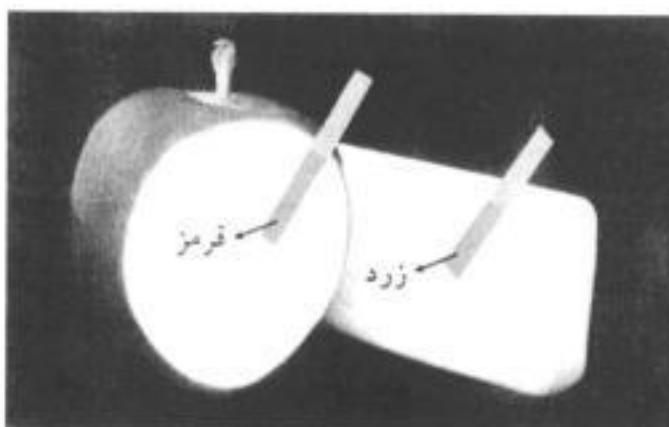
۱- Litmus به زبان انگلیسی و Tournesol به زبان فرانسه است.

۲- Methyl orange به زبان انگلیسی و Helianthine به زبان فرانسه و متیل نارنجی به زبان فارسی - انگلیسی [!] است.

۳- در صفحه‌ی ۸۰ کتاب درسی، دامنه‌ی تغییر رنگ فنول فتالین، pH بین ۸ تا ۹/۶ ذکر شده است. اما با مراجعه به منابع معتبر دانشگاهی مانند کتاب شیمی عمومی «چارلز مورنیم» و یا کتاب شیمی فیزیک «لوین» می‌توان دریافت که تغییر رنگ فنول فتالین بین pHهای ۸/۳ تا ۱۰ است.

۴- مختلف هلیانتین (به ضرورت شعری!).

۵- فرض را بر این گذاشتم که قرمز بودن رنگ پیراهن نیم پرسپولیس بر همگان واضح و مبهره است!



شکل (۱۸) - کاغذ آغشته به متیل سرخ، روی برخی از میوه‌ها که خاصیت اسیدی دارند، به رنگ سرخ و روی صابون که یک ماده‌ی قلیایی (بازی) است به رنگ زرد در می‌آید.

نکته: متیل سرخ و نیز آب کلم سرخ نیز جزو شناساگرها هستند که هر دو در محیط اسیدی سرخ رنگ و در محیط قلیایی زرد رنگ می‌باشند.

pH سنج‌های دیجیتالی



روش بسیار دقیقی برای اندازه‌گیری غلظت یون هیدرونیوم موجود در یک محلول وجود دارد که به کمک pH سنج‌های دیجیتال انجام می‌گیرد. این pH سنج‌ها با تقویت ولتاژ کوچکی که با وارد کردن الکترود دستگاه درون محلول ایجاد می‌شود و نمایش نتیجه روی صفحه‌ی نمایشگر، مقدار pH آن محلول را مشخص می‌کنند.

شکل (۱۹) - با یک نوشیدنی اسیدی چطورید؟!؟

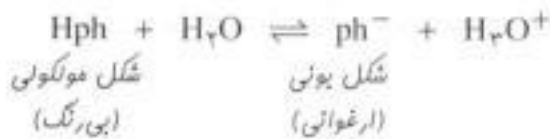


شکل (۲۰) - تعیین pH چند محلول متداول به کمک pH سنج دیجیتالی

(مطالعه‌ی آزاد)

شناساگرها خود اسیدها یا بازهای ضعیفی هستند که رنگ شکل مولکولی، با رنگ شکل یونی آنها تفاوت دارد و بین شکل‌های یونی و مولکولی آنها، تعادل برقرار است. با افزودن مقداری اسید یا باز و در واقع تغییر pH، تعادل یاد شده جابه‌جا می‌شود و یکی از دو شکل (مولکولی یا یونی) بر دیگری برتری می‌یابد و بدین ترتیب رنگ شناساگر تغییر می‌کند.

به عنوان مثال اگر شکل مولکولی فنول فتالین را به صورت Hph و شکل یونی آن را به صورت ph^- نشان دهیم خواهیم داشت:



در محیط اسیدی، غلظت H_3O^+ زیاد شده و تعادل فوق در جهت برگشت جابه‌جا می‌شود لذا با مصرف شکل یونی (یعنی ph^-)، رنگ محلول تعادلی روشن‌تر می‌شود، تا جایی که ممکن است بی‌رنگ به نظر برسد.

در محیط قلیایی، غلظت H_3O^+ کم شده و تعادل فوق در جهت رفت جابه‌جا می‌شود لذا با تولید شکل یونی (یعنی ph^-)، رنگ محلول تعادلی، ارغوانی‌تر می‌شود.

درجه‌ی یونش یا درجه‌ی تفکیک یونی (α): به کمک رابطه‌ی زیر تعریف می‌شود:


$$\text{درجه‌ی یونش } (\alpha) = \frac{\text{تعداد مولکول‌های یونیده شده}}{\text{تعداد کل مولکول‌های اولیه}}$$

میزان یونش را می‌توان به صورت درصد نیز نشان داد که در این صورت به آن درصد یونش ($\alpha\%$) می‌گویند.

$$\text{درصد یونش } (\alpha\%) = \frac{\text{تعداد مولکول‌های یونیده شده}}{\text{تعداد کل مولکول‌های اولیه}} \times 100$$


پیششید، منظورتان از مولکول‌های یونیده شده چیست؟ 

منظور مولکول‌هایی است که به یون‌های مثبت و منفی تفکیک شده‌اند. به چند مثال زیر توجه کنید تا بهتر متوجه موضوع شوید.

مثال ۱:  در محلولی از هیدروفلوئوریک اسید در دمای معین از هر ۵۰۰ مولکول HF ، ۱۲ مولکول آن یونیده شده است. درجه و درصد یونش آن را تعیین کنید.
جواب:

$$\text{درجه یونش } (\alpha) = \frac{\text{تعداد مولکول‌های یونیده شده}}{\text{تعداد کل مولکول‌های اولیه}} = \frac{12}{500} = 0.024 = 2.4\%$$

$$\text{درصد یونش } (\alpha\%) = \text{درجه‌ی یونش } (\alpha) \times 100 = 0.024 \times 100 = 2.4\%$$

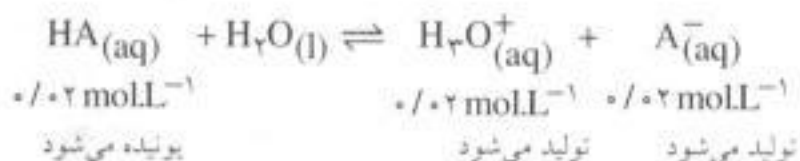
مثال ۲:  در محلولی از یک اسید (HA) با غلظت 0.5 mol.L^{-1} ، اگر بدانیم درصد یونش برابر ۴ درصد است، غلظت یون A^- چند mol.L^{-1} است؟

جواب: با توجه به این که تعداد مولکول‌های اولیه برحسب مول بیان شده است رابطه‌ی درصد یونش به صورت زیر در می‌آید:

$$\text{درصد یونش } (\alpha) = \frac{\text{تعداد مول‌های یونیده شده}}{\text{تعداد کل مول‌های اولیه}} \times 100 \Rightarrow \alpha = \frac{\text{تعداد مول‌های یونیده شده}}{0.5 \text{ mol}} \times 100$$

$$\Rightarrow \text{تعداد مول‌های یونیده شده} = 0.02 \text{ mol}$$

بر اثر یونیده شدن هر یک مول اسید HA، یک مول یون A^- تولید می‌شود پس به ازای یونیده شدن 0.02 مول HA، 0.02 مول یون A^- به دست می‌آید. (در این مثال تعداد مول‌ها در یک لیتر بررسی شده‌اند پس به جای mol می‌توانیم mol L^{-1} بنویسیم).



رابطه‌ی ثابت یونش اسیدی (K_a) و درجه‌ی یونش (α): در مورد اسیدهای ضعیف یک پروتون‌دار، رابطه‌ی بین درجه‌ی یونش (α) و ثابت یونش (K_a) به صورت زیر است:

K_a : ثابت یونش اسیدی

α : درجه‌ی یونش

M: غلظت مولار اسید

$$K_a = \frac{M \times \alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

اگر اسید یا باز خیلی ضعیف باشد، مقدار α بسیار کوچک بوده و عبارت $(1 - \alpha)$ تقریباً برابر یک خواهد بود. در این حالت به طور تقریبی می‌توان نوشت:

$$K_a = M \times \alpha^2$$

طبق رابطه‌ی فوق و با توجه به این که در دمای معین، مقدار ثابت یونش اسیدی (K_a) ثابت است، می‌توان دریافت که برای یک اسید یا باز معین، در دمای ثابت، هر چه غلظت مولار محلول (M) بیشتر باشد، درجه‌ی یونش (α) کم‌تر است. به عبارت دیگر **درجه‌ی یونش (α) یک اسید با غلظت مولار (M) آن رابطه‌ی عکس دارد.**

$$K_a = \uparrow M \times \downarrow \alpha^2$$

(ثابت)

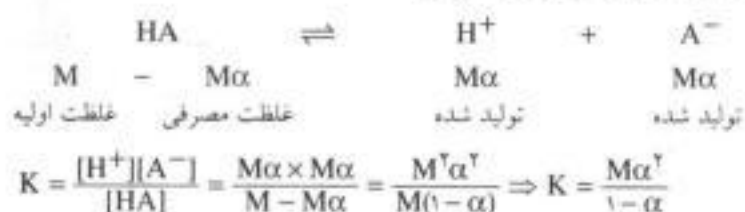
● **تذکر:** بسیاری از اسیدها علاوه بر نام علمی، دارای نام معمولی نیز هستند که چند مورد آن را باید به صورت جدول زیر حفظ کنید.



نام معمولی	نام علمی
اسید باتری	سولفوریک اسید
اسید معده	هیدروکلریک اسید
جوهر مورچه	فرمیک اسید
جوهر سرکه	استیک اسید
جوهر لیمو	سیتریک اسید
ویتامین C	آسکوربیک اسید

جدول (۵) - نام علمی و معمولی چند اسید متداول

۱- برای اثبات این فرمول‌ها در مورد یک اسید ضعیف مانند HA، با مولاریته‌ی M و درجه‌ی تفکیک یونی (α) به روابط زیر توجه فرمایید:



قسمت دوم بخش ۳

مسائل مربوط به pH

برای حل مسائل مربوط به pH ابتدا باید رابطه‌های زیر را به خاطر بسپارید:

$$\text{در دمای } 25^{\circ}\text{C} : K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \xrightarrow[\text{بگـیریم}]{\text{اگر از طرفین}} -\log \rightarrow \boxed{\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14}$$


$$\boxed{\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]} \xrightarrow{\text{و یا}} \boxed{[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}}$$

$$\boxed{\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]} \xrightarrow{\text{و یا}} \boxed{[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}}$$

$$\text{در اسیدها} : \boxed{M \times \alpha = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}}$$

$$\text{در بازها} : \boxed{M \times \alpha = [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}}$$

در رابطه‌های فوق منظور از M غلظت مولار اسید یا باز مربوطه و منظور از α **درجه‌ی یونش** است. اگر درصد یونش را به ما داده باشند ابتدا آن را بر ۱۰۰ تقسیم می‌کنیم تا تبدیل به درجه‌ی یونش شود و سپس آن را در رابطه‌های فوق قرار می‌دهیم. در ضمن برای اسیدهای قوی و نیز بازهای قوی، مقدار α را برابر یک در نظر می‌گیریم.

نکته:  در مورد اسیدها برای به دست آوردن غلظت H_3O^+ ، تعداد هیدروژن‌های اسیدی مهم نیست زیرا برای

اسیدهای چند پروتون‌دار، سهم تولید H_3O^+ از مرحله‌های دوم یا سوم یونش، آن‌چنان کم است که می‌توان از آن‌ها

چشم‌پوشی کرد. اما در مورد بازها، اگر باز مورد نظر دارای دو یا سه عامل OH^- بود، از رابطه‌ی زیر استفاده می‌کنیم:

$$\text{تعداد یون‌های } \text{OH}^- \text{ در فرمول شیمیایی} \Rightarrow \boxed{[\text{OH}^-] = M \times \alpha \times \text{تعداد یون‌های } \text{OH}^-}$$

حالا ابتدا چندین مثال بسیار ساده را بررسی می‌کنیم تا با روابط فوق بهتر آشنا شوید و سپس به مرور، مثال‌ها را دشوارتر می‌کنیم.



مثال ۱: غلظت $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ در محلولی از یک اسید قوی برابر



آقا، آقا! مثالتون اشتباهه!! در محلول اسیدهای قوی نمی‌توئیم یون $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ داشته باشیم، در محلول‌های اسیدی فقط

$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ داریم.

لطفاً آرام باشید و خونسردی خود را حفظ کنید! در محلول آبی اسیدها علاوه بر یون $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ ، یون $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ نیز وجود دارد.



آخه چه چوری! مثلاً محلول $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ چه چوری می‌تونه یون $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ داشته باشه!

در محلول $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ ، حلال موجود آب است پس در محلول اسیدها تعادل: $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$ نیز وجود دارد که البته چون اسیدها مقدار زیادی $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ تولید می‌کنند، تعادل مربوط به «خود - یونش» آب در جهت برگشت جابه‌جا شده و غلظت $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ بسیار کم است ولی به هر حال یون $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ در محلول اسیدی (هر چند کم) وجود دارد.



پس لابد منظور تون اینه که در محلول بازهایی مثل NaOH یا KOH هم یون $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ وجود داره، درسته؟

مسئلاً بله، چون در محلول بازها نیز تعادل: $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$ وجود دارد، که البته چون بازها مقدار زیادی $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ تولید می‌کنند، تعادل مربوط به «خود - یونش» آب در جهت برگشت جابه‌جا شده و غلظت $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ بسیار کم می‌شود ولی به هر حال، در محلول بازها نیز مقدار بسیار کمی $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ وجود دارد. خُب، حالا اگر اجازه بدهید برویم سراغ مثال خودمان!

برداشت دوم !



مثال ۱: غلظت $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ در محلولی از یک اسید قوی (HA) در دمای 25°C برابر 10^{-13} مول بر لیتر است، pH، pOH،

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ و غلظت مولار اسید را تعیین کنید.

جواب: ابتدا می‌توانیم غلظت $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ را به دست آوریم:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \times 10^{-13} = 10^{-14} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

برای تعیین pH می‌توان نوشت:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-1} = 1$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow 1 + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pOH} = 13$$

و از آنجا:

برای تعیین غلظت مولار اسید (HA)، باید توجه داشت که چون اسید مربوطه قوی است، درجه‌ی یونش (α) آن را برابر یک در نظر

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = M \times \alpha \Rightarrow 10^{-1} = M \times 1 \Rightarrow M = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

می‌گیریم:

یعنی غلظت اسید مورد نظر (HA) برابر 0.1 مول بر لیتر بوده است.



مثال ۲: غلظت یون $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ در محلولی از یک باز قوی (XOH) در دمای 25°C برابر 10^{-12} مول بر لیتر است. pH ، pOH و غلظت مولار این باز را تعیین کنید.

جواب: ابتدا غلظت $\text{OH}^-(\text{aq})$ را به دست می آوریم:

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \Rightarrow 10^{-12} \times [\text{OH}^-] = 10^{-14} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

برای تعیین pH محلول می توان نوشت:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-12} = 12$$

و از آنجا:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow 12 + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pOH} = 2$$

برای تعیین غلظت مولار باز (XOH)، باید توجه داشت که چون باز مربوطه قوی است، درجه ی یونش (α) آن را برابر یک در نظر می گیریم:

$$[\text{OH}^-] = M \times \alpha \Rightarrow 10^{-2} = M \times 1 \Rightarrow M = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

پس غلظت مولار باز مورد نظر (یعنی XOH) برابر $0/01$ مول بر لیتر بوده است.



مثال ۳: pH محلولی از یک اسید قوی در دمای 25°C برابر صفر است. غلظت H_3O^+ ، OH^- ، pOH و غلظت مولار آن را تعیین کنید.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

جواب: ابتدا غلظت H_3O^+ را به دست می آوریم:

برای تعیین غلظت OH^- می توان نوشت:

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \Rightarrow 1 \times [\text{OH}^-] = 10^{-14} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol.L}^{-1}$$

و از آنجا:

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log 10^{-14} = 14$$

برای تعیین غلظت اسید مربوطه، با توجه به این که اسید مورد نظر یک اسیدی قوی بوده است مقدار α را برای آن برابر یک در نظر می گیریم، پس:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = M \times \alpha \Rightarrow 1 = M \times 1 \Rightarrow M = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

پیششید! چرا در صورت مثال های فوق دایماً اشاره می کنید که دمای معلول برابر 25°C است؟



چون همان طور که می دانید با تغییر دما، K_w نیز دچار تغییر می شود پس معمولاً در صورت سؤال اشاره می شود که دما 25°C است تا مجاز به استفاده از رابطه ی $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ و یا $\text{pK}_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14$ باشیم.



مثال ۴: pH محلول $0/01$ مولار آمونیاک که در دمای 25°C ، درصد یونش آن 10% است، کدام می باشد؟

۱۱ (۴)

۱۲ (۳)

۲ (۲)

۳ (۱)

جواب: با توجه به اطلاعات داده شده می توان نوشت:

$$M = 0/01 \text{ mol.L}^{-1} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ (غلظت مولار آمونیاک)}$$

$$\alpha = \frac{(\text{درصد یونش})}{100} = \frac{10}{100} = 0/1 = 10^{-1} \text{ (درجه ی یونش)}$$

از آنجایی که محلول آمونیاک خاصیت بازی دارد می توان نوشت:

$$M \times \alpha = 10^{-pOH} \Rightarrow 10^{-2} \times 10^{-1} = 10^{-pOH} \Rightarrow 10^{-3} = 10^{-pOH} \Rightarrow pOH = 3$$

و از آنجا:

$$pH + pOH = 14 \Rightarrow pH + 3 = 14 \Rightarrow pH = 11$$

پس گزینه‌ی (۴) درست است.



مثال ۵: اگر در دمای معین، استیک اسید در محلول 0.08 mol.L^{-1} خود به میزان $1/25$ درصد تفکیک شده باشد، pH این محلول کدام است؟

۴ (۴)

۳ (۳)

۲ (۲)

۵ (۱)

جواب: با توجه به اطلاعات داده شده داریم:

$$M = 0.08 \text{ mol.L}^{-1} \text{ (غلظت مولار استیک اسید)}$$

$$\alpha = \frac{\%(\text{درصد یونش})}{100} = \frac{1/25}{100} = 0.00125 \text{ درجه}$$

حال می توان نوشت:

$$M \times \alpha = 10^{-pH} \Rightarrow 0.08 \times 0.00125 = 10^{-pH} \Rightarrow 10^{-3} = 10^{-pH} \Rightarrow pH = 3$$

پس گزینه‌ی (۳) درست است.



مثال ۶: pH محلول 0.4 گرم بر لیتر سدیم هیدروکسید کدام است؟ (H = ۱, O = ۱۶, Na = ۲۳)

۱۳ (۴)

۱۲ (۳)

۱۱ (۲)

۱۰ (۱)

جواب: ابتدا لازم است مطلبی را یادآوری کنیم.

یادآوری: برای تبدیل غلظت معمولی (C) به غلظت مولار (M) از رابطه‌ی مقابل استفاده می کنیم.

M: غلظت مولار (برحسب mol.L^{-1})

C: غلظت معمولی (برحسب g.L^{-1})

جرم مولی: برحسب g.mol^{-1}

$$M = \frac{C}{\text{جرم مولی}}$$

برای حل این مسئله ابتدا باید غلظت معمولی را به غلظت مولار تبدیل کنیم:

$$\text{NaOH جرم مولی} = 23 + 16 + 1 = 40 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M = \frac{C}{\text{جرم مولی}} = \frac{0.4 \text{ g.L}^{-1}}{40 \text{ g.mol}^{-1}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

با توجه به این که NaOH یک باز قوی است درجه‌ی یونش آن برابر یک است پس می توان نوشت:

$$M \times \alpha = 10^{-pOH} \Rightarrow 10^{-2} \times 1 = 10^{-pOH} \Rightarrow pOH = 2$$

و از آنجا:

$$pH + pOH = 14 \Rightarrow pH + 2 = 14 \Rightarrow pH = 12$$

پس گزینه‌ی (۳) درست است.



مثال ۷: ۵۰ میلی لیتر محلولی از پتاسیم هیدروکسید دارای ۲/۸ گرم KOH است. pH این محلول کدام است؟

(H = ۱, O = ۱۶, K = ۳۹)

۱۱ (۴)

۱۲ (۳)

۱۳ (۲)

۱۴ (۱)

جواب: ابتدا باید غلظت معمولی (C) محلول را به دست آوریم. همان طور که در شیمی (۳) خوانده‌اید می‌توان نوشت:

$$\text{حجم محلول} = 50 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 0.05 \text{ L}$$

$$C = \frac{\text{مقدار گرم حل شونده}}{\text{حجم محلول (لیتر)}} = \frac{2.8 \text{ g}}{0.05 \text{ L}} = 56 \text{ g.L}^{-1}$$

از این به بعد شبیه مثال قبلی است، یعنی ابتدا غلظت معمولی (C) را به غلظت مولار (M) تبدیل می‌کنیم.

$$\text{جرم مولی KOH} = 39 + 16 + 1 = 56 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M = \frac{C}{\text{جرم مولی}} = \frac{56 \text{ g.L}^{-1}}{56 \text{ g.mol}^{-1}} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

با توجه به این که KOH یک باز قوی است درجه‌ی یونش آن برابر یک است، پس می‌توان نوشت:

$$\text{در بازها: } M \times \alpha = 10^{-\text{pOH}} \Rightarrow 1 \times 1 = 10^{-\text{pOH}} \Rightarrow \text{pOH} = 0$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} + 0 = 14 \Rightarrow \text{pH} = 14$$

و از آنجا:

پس گزینه‌ی (۱) درست است.



مثال ۸: ۰/۰۲ مول هیدروژن کلرید را در آب حل کرده و با آب مقطر حجم محلول را به ۲۰۰ میلی لیتر می‌رسانیم. pH

محلول حاصل کدام است؟

۴ (۴)

۳ (۳)

۲ (۲)

۱ (۱)

جواب: ابتدا غلظت مولار (M) محلول را به دست می‌آوریم. همان طور که در شیمی (۳) خوانده‌اید می‌توان نوشت:

$$\text{حجم محلول} = 200 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 0.2 \text{ L}$$

$$M = \frac{\text{مقدار مول ماده ی حل شونده}}{\text{حجم محلول (لیتر)}} = \frac{0.02 \text{ mol}}{0.2 \text{ L}} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

با توجه به این که HCl یک اسید قوی است، درجه‌ی یونش آن برابر یک است پس می‌توان نوشت:

$$\text{در اسیدها: } M \times \alpha = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow 10^{-1} \times 1 = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow \text{pH} = 1$$

پس گزینه‌ی (۱) درست است.



مثال ۹: در ۱۰۰ میلی لیتر محلول هیدروکلریک اسید با pH = ۲، چند مول HCl وجود دارد؟ (کنکور سراسری ریاضی - ۷۴)

۰/۰۲ (۴)

۰/۰۱ (۳)

۰/۰۰۲ (۲)

۰/۰۰۱ (۱)

جواب: ابتدا به کمک pH، غلظت مولار (M) اسید را به دست می‌آوریم:

$$\text{در اسیدها: } M \times \alpha = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow M \times 1 = 10^{-2} \Rightarrow M = 0.01 \text{ mol.L}^{-1}$$

حال باید ببینیم که در ۱۰۰ میلی لیتر از این محلول چند مول HCl وجود دارد.

$$\text{حجم محلول} = 100 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 0.1 \text{ L}$$

$$M = \frac{\text{مقدار مول ماده ی حل شونده}}{\text{حجم محلول (لیتر)}} = \Rightarrow 0/01 \text{ mol.L}^{-1} = \frac{x \text{ mol}}{0/1 \text{ L}} \Rightarrow x = 0/001 \text{ mol}$$

پس گزینه ی (۱) درست است.

مثال ۱۰: اگر pH محلولی از HCl برابر ۵ باشد، غلظت مولار یون H_3O^+ در آن، چند برابر غلظت مولار یون



OH^- (aq) است؟ (کنکور سراسری ریاضی - ۸۴)

- (۱) 10^3 (۲) 10^4 (۳) 10^{-3} (۴) 10^{-4}

جواب: ابتدا غلظت H_3O^+ را در محلول مورد نظر حساب می کنیم.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

و از آنجا:

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \Rightarrow 10^{-5} \times [\text{OH}^-] = 10^{-14} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

حال می توان نوشت:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-5}}{10^{-9}} = 10^{-5} \times 10^9 = 10^4$$

پس گزینه ی (۲) درست است.

پیششید! در صورت سؤال اشاره نشده است که دما 25°C است پس چگونه شما از رابطه ی $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$



استفاده کردید؟ مگر نه این که این رابطه فقط در دمای 25°C صادق است؟

بله، حق با شماست، ما به شرطی می توانیم از رابطه ی $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ استفاده کنیم که دما 25°C باشد اما چون در این تست، دما را به ما نداده اند مجبوریم فرض کنیم که دما 25°C بوده است. به هر حال بهتر بود طراح گرامی این تست، دمای محلول را 25°C اعلام می کرد.

مثال ۱۱: غلظت یون H_3O^+ در آب خالص (در دمای 25°C) چند برابر غلظت این یون در محلول $0/001 \text{ M}$ پتاسیم



هیدروکسید است؟

- (۱) 10^2 (۲) 10^3 (۳) 10^4 (۴) 10^5

جواب: غلظت یون H_3O^+ در آب خالص در دمای 25°C برابر $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ است. برای محاسبه ی غلظت یون H_3O^+ در

محلول پتاسیم هیدروکسید، ابتدا غلظت OH^- (aq) را در آن حساب می کنیم.

$$\text{در بازها: } [\text{OH}^-] = M \times \alpha = 0/001 \times 1 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

و از آنجا:

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \times 10^{-3} = 10^{-14} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

حال می توان نوشت:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ در آب خالص}}{[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ در محلول KOH}} = \frac{10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}}{10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}} = 10^{-7} \times 10^{11} = 10^4$$

پس گزینه ی (۳) درست است.



مثال ۱۲: برای خنثی نمودن ۱۰ mL محلول سولفوریک اسید با غلظت $4/9 \text{ g.L}^{-1}$ چند میلی لیتر محلول سود با $\text{pH} = ۱۲$ مورد نیاز است؟ ($\text{H} = ۱, \text{O} = ۱۶, \text{S} = ۳۲$)

- (۱) ۵ (۲) ۱۰ (۳) ۱۰۰ (۴) ۵۰

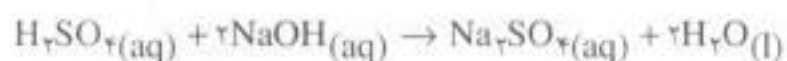
جواب: ابتدا بگذارید مطلبی را از شیمی (۳) یادآوری کنیم.

یادآوری: هنگامی که دو محلول (مثلاً یک اسید و یک باز) اثر یکدیگر را خنثی می کنند از رابطه‌ی زیر استفاده می کنیم:

$$\frac{M_1 V_1}{a_1} = \frac{M_2 V_2}{a_2}$$

در این رابطه منظور از M ، غلظت مولار محلول‌ها، منظور از V حجم محلول‌ها و منظور از a ضریب استوکیومتری واکنش دهنده‌ها است.

برای حل این مسئله ابتدا باید معادله‌ی واکنش را بنویسیم:



حال طبق اطلاعات داده شده برای محلول سولفوریک اسید می توان نوشت:

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \begin{cases} V_1 = 10 \text{ mL} \\ a_1 = 1 \\ M_1 = ? \text{ mol.L}^{-1} \end{cases} \quad \text{جرم مولی } \text{H}_2\text{SO}_4 = 2(1) + 32 + 4(16) = 98 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M_1 = \frac{C}{\text{جرم مولی}} = \frac{4/9 \text{ g.L}^{-1}}{98 \text{ g.mol}^{-1}} = 0/05 \text{ mol.L}^{-1}$$

برای محلول سود نیز داریم:

$$\text{NaOH} \begin{cases} V_2 = ? \text{ mL} \\ a_2 = 2 \\ \text{pH} = 12 \\ M_2 = ? \text{ mol.L}^{-1} \end{cases} \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow 12 + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pOH} = 2$$

$$\text{در بازها: } M_2 \times \alpha = 10^{-\text{pOH}} \Rightarrow M_2 \times 1 = 10^{-2} \Rightarrow M_2 = 0/01 \text{ mol.L}^{-1}$$

حال می توانیم اطلاعات موجود را در رابطه‌ی نهایی قرار دهیم:

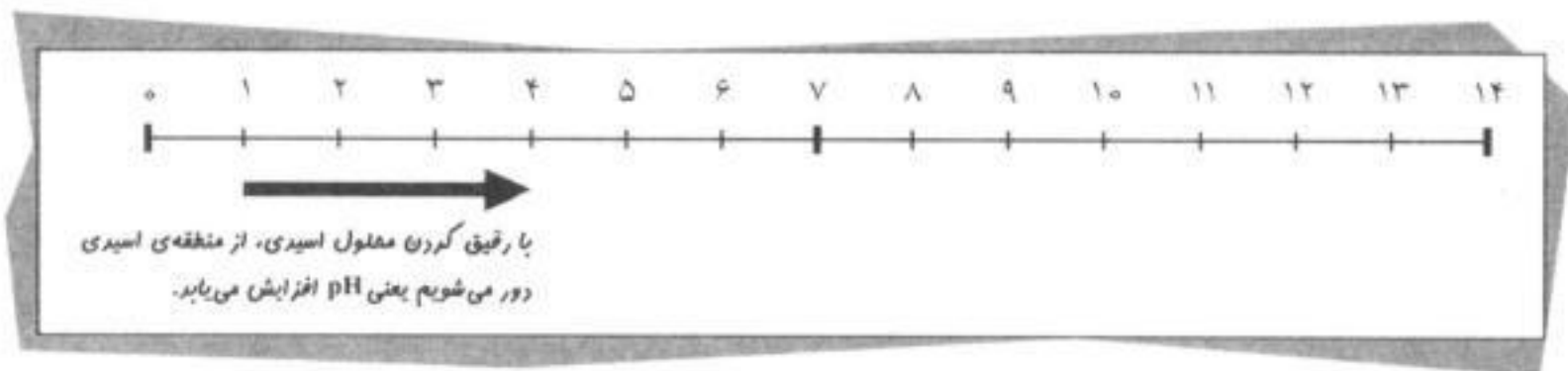
$$\frac{(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M_1 V_1} = \frac{(\text{NaOH})}{M_2 V_2} \Rightarrow \frac{0/05 \text{ mol.L}^{-1} \times 10 \text{ mL}}{1} = \frac{0/01 \text{ mol.L}^{-1} \times V_2}{2} \Rightarrow V_2 = 100 \text{ mL}$$

پس گزینه‌ی (۳) درست است.

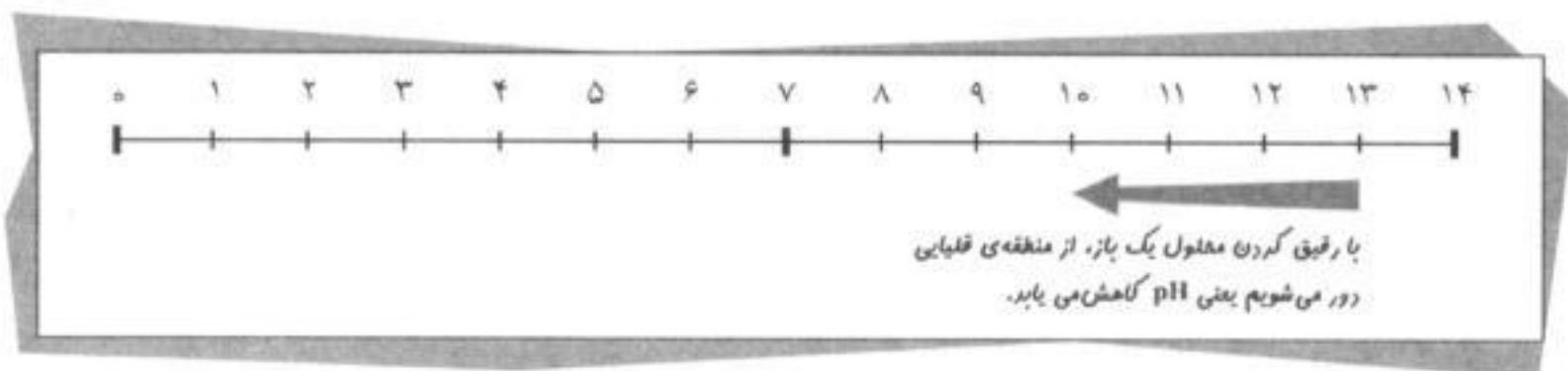
آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۲۶ تا ۳۰ در پایان این بخش را حل بفرمایید.



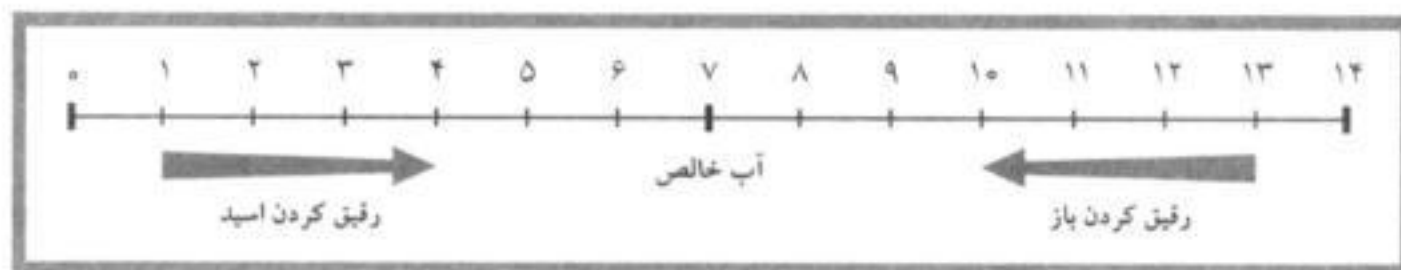
مقیاس pH و گام‌های ده‌تایی: هنگامی که محلولی از یک اسید را با اضافه نمودن آب مقطر به آن، رقیق می کنیم، غلظت $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ در آن کاهش و در نتیجه pH محلول افزایش می یابد. در واقع می توان این طور تصور نمود که با رقیق نمودن محلول یک اسید، آن را از اوج اسیدی بودن (یعنی از $\text{pH} = 0$) دور می کنیم و بدین ترتیب pH محلول افزایش می یابد.



هم‌چنین هنگامی که محلولی از یک باز را با اضافه نمودن آب مقطر به آن، رقیق می‌کنیم، غلظت $\text{OH}^-_{(aq)}$ در آن کاهش و در نتیجه pH محلول نیز کاهش می‌یابد. در این حالت نیز می‌توان این طور تصور نمود که با رقیق نمودن محلول یک باز، آن را از اوج قلیایی بودن (یعنی از $\text{pH} = 14$) دور می‌کنیم و بدین ترتیب pH محلول کاهش می‌یابد.



به طور خلاصه می‌توان گفت که چنان‌چه با اضافه نمودن آب مقطر به محلولی از یک اسید یا باز، آن را رقیق کنیم باعث می‌شویم که pH محلول اسید یا باز به طرف pH آب خالص (یعنی به طرف ۷) میل کند.



نکته: با توجه به این که pH یک مقیاس لگاریتمی است، به ازای هر درجه تغییر pH، ویژگی مربوطه (غلظت اسید، غلظت باز، غلظت H_3O^+ یا غلظت OH^-) ۱۰ مرتبه تغییر می‌کند.

نکته: اگر بخواهیم محلولی را ۱۰ مرتبه رقیق کنیم باید آن قدر آب مقطر روی آن بریزیم تا حجم محلول ۱۰ برابر شود.

برای این که کاربرد مطالب فوق را بهتر متوجه شوید به سؤال‌های من پاسخ دهید.

سؤال ۱: چنان‌چه بخواهیم pH محلولی از یک اسید را از ۱ به ۳ افزایش دهیم، باید چند مرتبه آن را رقیق کنیم؟

همان طور که گفتید pH یک مقیاس لگاریتمی است و برای هر درجه تغییر pH باید ۱۰ مرتبه اسید را رقیق کنیم. پس

اگر بخواهیم pH را دو درجه تغییر دهیم باید اسید را ۲۰ مرتبه رقیق کنیم.

متأسفم، جواب شما نادرست است.



فکر می‌کنم خطای دوست من این است که ۱۰ (را با ۱۰ جمع کرده است در حالی که ۱۰ را باید در ۱۰ ضرب می‌کرد. یعنی محلول اسید مورد نظر را باید ۱۰۰ مرتبه رقیق کنیم.

بله، در واقع محلول اسید مورد نظر را باید 10^2 مرتبه رقیق کنیم، یعنی باید آن قدر آب مقطر روی آن بریزیم که حجم محلول ۱۰۰ برابر شود.

سؤال ۲: اگر بخواهیم pH محلول یک باز قوی را از ۱۴ به ۱۱ برسانیم باید چه تغییری در غلظت آن ایجاد کنیم؟



اولاً: چون قرار است pH محلول باز را از ۱۴ به ۱۱ برسانیم باید آن را رقیق کنیم. ثانیاً: چون قرار است pH را ۳ درجه کاهش دهیم باید محلول باز را 10^3 مرتبه (یعنی ۱۰۰۰ مرتبه) رقیق تر کنیم. به عبارت دیگر باید آن قدر آب مقطر روی محلول اولیه بریزیم تا حجم محلول ۱۰۰۰ برابر شود.

بله، درست است.

توجه: مطالب فوق فقط برای اسیدهای قوی و بازهای قوی صدق می‌کند، زیرا اگر اسید یا باز ضعیف باشند با تغییر غلظت آن‌ها، درجه‌ی یونش (α) آن‌ها نیز تغییر می‌کند و رابطه‌ی تغییر غلظت اسید یا باز با تغییر pH نیاز به محاسبات ویژه‌ای دارد. حال برویم سراغ چند مثال.



مثال ۱: چنانچه حجم محلولی از NaOH با $pH = 11$ را با آب مقطر از ۱۰ میلی‌لیتر به ۱۰۰۰ میلی‌لیتر برسانیم، pH محلول نهایی چقدر خواهد بود؟

- ۱۴ (۱) ۱۳ (۲) ۹ (۳) ۸ (۴)

جواب: با رقیق کردن محلول یک باز، از خاصیت بازی آن کم شده و pH آن کاهش می‌یابد پس گزینه‌های (۱) و (۲) مسلماً نادرست هستند. از طرفی چون حجم محلول از ۱۰ میلی‌لیتر به ۱۰۰۰ میلی‌لیتر رسیده است یعنی محلول ۱۰۰ مرتبه (یا 10^2 مرتبه) رقیق شده است پس pH محلول ۲ درجه کاهش می‌یابد به عبارت دیگر pH محلول از ۱۱ به ۹ می‌رسد، بنابراین گزینه‌ی (۳) درست است.



مثال ۲: اگر بخواهیم pH محلول هیدروکلریک اسید را از ۴ به یک کاهش دهیم باید محلول آن را مرتبه کنیم.

- ۳۰ (۱) - غلیظتر ۳۰ (۲) - رقیق‌تر ۱۰۰۰ (۳) - غلیظتر ۱۰۰۰ (۴) - رقیق‌تر

جواب: با توجه به این که می‌خواهیم pH محلول اسید را کاهش دهیم باید آن را به طرف اسیدی‌تر شدن سوق دهیم پس باید محلول آن را غلیظتر کنیم پس گزینه‌های (۲) و (۴) نادرست هستند. از طرفی چون می‌خواهیم pH محلول را ۳ درجه تغییر دهیم پس محلول را باید 10^3 مرتبه (یعنی ۱۰۰۰ مرتبه) غلیظتر کنیم. یعنی گزینه‌ی (۳) درست است.



مثال ۳: pH محلولی برابر ۱۴ و pH محلول دیگر برابر ۱۱ است. غلظت $H_3O^+(aq)$ در محلول اولی چند برابر غلظت $H_3O^+(aq)$ در محلول دومی است؟

- ۱۰۰۰ (۱) $\frac{1}{1000}$ (۲) ۳۰ (۳) $\frac{1}{30}$ (۴)

جواب: با توجه به این که pH دو محلول، سه درجه با یکدیگر اختلاف دارند، غلظت $H_3O^+_{(aq)}$ در آن‌ها ۱۰۰۰ مرتبه تفاوت دارد. اما چون محلول اولی خاصیت قلیایی بیشتری دارد غلظت $H_3O^+_{(aq)}$ در آن کم‌تر است. پس:

$$\frac{[H_3O^+]_{\text{محلول اولی}}}{[H_3O^+]_{\text{محلول دومی}}} = \frac{1}{1000}$$

بنابراین گزینه‌ی (۲) درست است.

آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۳۱ و ۳۲ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

قدرت اسیدی با خاصیت اسیدی فرق می‌کند

فرض کنید pH محلولی برابر یک و pH محلول دیگری برابر ۳ است. به نظر شما قدرت اسیدی کدام محلول بیش‌تر است؟



محلولی که دارای pH کم‌تری است (یعنی محلول اول) قدرت اسیدی بیش‌تری دارد.

متأسفم، جواب شما نادرست است! بگذارید سؤال دیگری را مطرح کنم. همان طور که می‌دانید HCl یک اسید قوی و HF یک اسید ضعیف است. حال به نظر شما، pH محلولی از HCl بیش‌تر است یا pH محلولی از HF؟



از آن‌جایی که HCl اسید قوی‌تری است pH محلول HCl کم‌تر و pH محلول HF بیش‌تر است.

متأسفانه جواب شما هم غلط است! یکی از عوامل مهمی که تعیین‌کننده‌ی pH محلول است، غلظت مولار (M) اسید یا باز است. من هیچ اطلاعاتی در مورد غلظت مولار محلول HCl و HF به شما ندادم، پس شما چگونه پیش‌بینی کردید که pH محلول HCl کم‌تر است؟ برای درک بهتر موضوع فرض کنید محلولی از HCl با غلظت 10^{-4} مولار و محلولی از HF با غلظت ۴ مولار و درصد یونش ۲/۵٪ داریم. بگذارید pH را در هر دو محلول حساب کنیم:

$$HCl \text{ در محلول } M \times \alpha = 10^{-pH} \Rightarrow 10^{-4} \times 1 = 10^{-pH} \Rightarrow pH = 4$$

$$HF \text{ در محلول } M \times \alpha = 10^{-pH} \Rightarrow 4 \times \frac{2/5}{100} = 10^{-pH} \Rightarrow 10^{-1} = 10^{-pH} \Rightarrow pH = 1$$

همان طور که مشاهده می‌شود با این که HCl جزو اسیدهای قوی و HF جزو اسیدهای ضعیف است اما در مثال فوق، pH محلول HF از pH محلول HCl کم‌تر شد.



پیششید، من فکر کنم کیچ شدم!

بسیار خوب، بگذارید بیش‌تر توضیح دهم.

خاصیت اسیدی یک محلول با قدرت اسیدی آن محلول تفاوت دارد. هنگامی که صحبت از **خاصیت اسیدی** محلول می‌شود منظور میزان غلظت $H_3O^+_{(aq)}$ و pH محلول است. بدین ترتیب که هر چه خاصیت اسیدی محلول بیش‌تر باشد، غلظت $H_3O^+_{(aq)}$ بیش‌تر و در نتیجه pH محلول کم‌تر است. بدیهی است که یکی از عوامل مهم در تعیین خاصیت اسیدی محلول، غلظت اسید مورد نظر است. برای نمونه در مثال فوق دیدید که غلظت محلول HF از غلظت محلول HCl بسیار بیش‌تر بود و همین امر باعث شد که pH محلول HF کم‌تر و در نتیجه خاصیت اسیدی آن بیش‌تر شود (هر چند که **قدرت اسیدی** HF از قدرت اسیدی HCl کم‌تر است).



پیششیدا شما می‌گویید که غلظت $H_3O^+(aq)$ و pH محلول ملاک مقایسه‌ی قدرت اسیدی نیست. پس هنگامی که

می‌گوییم محلول یک اسید از اسید دیگر قوی‌تر است به چه معنی است؟

ملاک و معیار اصلی برای مقایسه‌ی قدرت اسیدی، **ثابت یونش اسیدی** (K_a) است. بدین ترتیب که هر چه مقدار ثابت یونش اسیدی (K_a) بزرگ‌تر باشد می‌گوییم قدرت اسیدی نیز بیشتر است. توجه داشته باشید که ثابت یونش اسیدی (K_a) برخلاف غلظت $H_3O^+(aq)$ یا pH ربطی به غلظت اسید مورد نظر ندارد، زیرا ثابت یونش اسیدی (K_a) مانند هر ثابت تعادل دیگری فقط به وسیله‌ی دما دچار تغییر می‌شود.



حالا می‌فهمم که جریان چیست! هنگامی که می‌گوییم قدرت اسیدی HCl از HF پیش‌تر است بدین معنی است که ثابت

یونش (K_a) مربوط به HCl از ثابت یونش (K_a) مربوط به HF بزرگ‌تر است و غلظت HCl و HF و در نتیجه غلظت

$H_3O^+(aq)$ و pH در محلول آن‌ها، تأثیری بر مقایسه‌ی قدرت اسیدی ندارد.

بله، درست است حالا اگر موافقید یک جمع‌بندی از بحثمان داشته باشیم.

نتیجه: قدرت اسیدی با خاصیت اسیدی تفاوت دارد، بدین ترتیب که:

- ۱- **خاصیت اسیدی** تابع غلظت اسید مورد نظر است. بدین ترتیب که هر چه غلظت اسید بیشتر باشد، غلظت $H_3O^+(aq)$ بیشتر تر و در نتیجه pH کم‌تر می‌شود به همین دلیل می‌گوییم خاصیت اسیدی بیشتر است.
- ۲- **قدرت اسیدی** تابع غلظت اسید نیست و فقط از روی ثابت یونش (K_a) تعیین می‌شود. هر چه مقدار K_a برای یک اسید بیشتر باشد می‌گوییم قدرت اسیدی آن بیشتر است.

حال ببینیم چه عواملی روی خاصیت اسیدی محلول تأثیر می‌گذارند.

عوامل تعیین کننده‌ی خاصیت اسیدی: ملاک و معیار اصلی برای مقایسه‌ی خاصیت اسیدی، غلظت $H_3O^+(aq)$ و در نتیجه pH محلول است. برای بررسی عوامل مؤثر بر pH، بار دیگر به رابطه‌ی زیر توجه فرمایید:

$$M \times \alpha = [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

همان طور که از رابطه‌ی فوق پیداست، دو عامل در تعیین pH محلول و در نتیجه در تعیین خاصیت اسیدی محلول نقش دارند.

۱- **غلظت مولار اسید (M):** زیاد بودن غلظت مولار اسید (M) به افزایش غلظت H_3O^+ و کاهش pH و در نتیجه افزایش خاصیت اسیدی محلول کمک می‌کند.

۲- **قدرت اسید:** با غلظت‌های یکسان، هر چه قدرت یک اسید بیشتر باشد درجه‌ی یونش (α) آن بیشتر شده در نتیجه $H_3O^+(aq)$ بیشتر تولید می‌شود و pH محلول کاهش می‌یابد لذا خاصیت اسیدی افزایش می‌یابد.

$$\uparrow M \text{ و } \uparrow \alpha \Leftrightarrow \uparrow [H_3O^+] \Leftrightarrow \downarrow pH \Leftrightarrow \text{خاصیت اسیدی } \uparrow$$

برای درک بهتر موضوع بیایید چند مثال را بررسی کنیم.



مثال ۱: در مقایسه‌ی محلول نیترواسید (HNO_3) و هیدروبرمیک اسید (HBr) با غلظت مولار و دمای برابر، pH

(۱) دو محلول یکسان است، زیرا هر دو اسید یک پروتون دارند و غلظت مولار آن‌ها نیز یکسان است.

- (۲) محلول HBr بزرگتر است، زیرا $[H_3O^+]$ در آن بیشتر است.
 (۳) محلول HNO_3 کوچکتر است، زیرا قدرت اسیدی کمتری دارد.
 (۴) محلول HBr کوچکتر است، زیرا درجه‌ی یونش HBr بیشتر است.

جواب: HBr جزو اسیدهای قوی است در حالی که HNO_3 یک اسید ضعیف است. بنابراین با غلظت‌های مولار یکسان، درجه‌ی یونش (α) مربوط به HBr بیشتر است و غلظت $H_3O^+_{(aq)}$ در محلول آن بیشتر و در نتیجه pH آن کم‌تر است. پس گزینه‌ی (۴) درست است.



مثال ۱۹: اگر ثابت تفکیک یونی اسید HA از اسید HA' بزرگتر باشد، کدام گزینه در مورد pH محلول‌های این دو اسید

درست است؟

- (۱) با مولاریته‌ی یکسان pH اسید HA از اسید HA' کوچکتر است.
 (۲) در دمای یکسان، pH اسید HA از اسید HA' بزرگتر است.
 (۳) pH اسید HA همواره از اسید HA' بزرگتر است.
 (۴) pH اسید HA همواره از اسید HA' کوچکتر است.

جواب: با توجه به این که قدرت اسیدی HA از HA' بیشتر است می‌توان ادعا نمود که با غلظت‌های یکسان، درجه‌ی یونش HA بیشتر بوده و غلظت $H_3O^+_{(aq)}$ در محلول آن بیشتر است بنابراین pH محلول HA کم‌تر خواهد بود، یعنی گزینه‌ی (۱) درست است. توجه داشته باشید که گزینه‌ی (۴) نادرست است زیرا اگر غلظت محلول‌های HA و HA' یکسان نباشند ممکن است pH محلول غلیظ HA' از pH محلول رقیق HA کم‌تر شود.

آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۳۳ و ۳۴ در پایان این بخش را حل بفرمایید.





در واکنش‌های آکسیداسیون-کاهش، واکنش‌های شیمیایی که در آن‌ها تغییر در عدد اکسیداسیون اتم‌ها رخ می‌دهد، واکنش‌های آکسیداسیون-کاهش نامیده می‌شوند. در این واکنش‌ها، واکنش‌دهنده به واکنش‌پذیر می‌گردد و واکنش‌پذیر به واکنش‌دهنده می‌گردد.

مثال: واکنش آهن با اسید سولفوریک

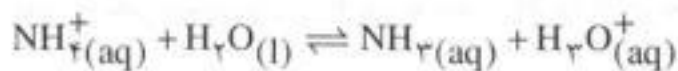
در واکنش‌های آکسیداسیون-کاهش، واکنش‌دهنده به واکنش‌پذیر می‌گردد و واکنش‌پذیر به واکنش‌دهنده می‌گردد. در این واکنش‌ها، واکنش‌دهنده به واکنش‌پذیر می‌گردد و واکنش‌پذیر به واکنش‌دهنده می‌گردد.

قسمت سوم بخش ۳

آبکافت، محلول بافر و سنجش‌های حجمی

آبکافت یا هیدرولیز^۱ در شیمی معدنی^۲، منظور از آبکافت، واکنش یک یون با آب (H_2O) یا قسمتی از آب (یعنی H_3O^+ یا OH^-) است که طی آن اسید یا باز اولیه با بار الکتریکی کم‌تر حاصل می‌شود.

به عنوان مثال، واکنش زیر، آبکافت یون آمونیوم (NH_4^+) محسوب می‌شود زیرا طی آن یون NH_4^+ با آب وارد واکنش شده است و محصول این واکنش نیز باز اولیه (NH_3) است که نسبت به NH_4^+ بار الکتریکی کم‌تری دارد.



در بحث آبکافت، حفظ بودن لیست اسیدهای قوی و بازهای قوی اهمیت زیادی دارد. پس بگذارید بار دیگر نگاهی به لیست اسیدهای قوی و بازهای قوی بیندازیم.

اسیدهای قوی: HCl ، HBr ، HI ، HNO_3 ، H_2SO_4 ، $HClO_3$ و $HClO_4$.

بازهای قوی: کلیه هیدروکسیدهای گروه‌های ۱ و ۲، به جز $Be(OH)_2$ و $Mg(OH)_2$ ، باز قوی محسوب می‌شوند.

اکنون آبکافت یون‌های منفی و سپس آبکافت یون‌های مثبت را بررسی می‌کنیم.

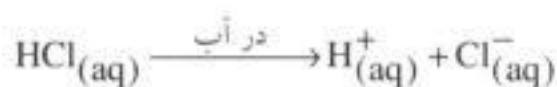
آ - آبکافت یون‌های منفی (آنیون‌ها)

قبل از این که به بررسی آبکافت یون‌های منفی پردازیم، لازم است که بار دیگر اسید قوی و اسید ضعیف را با یکدیگر مقایسه کنیم. اسیدهای قوی (از جمله HCl) به طور کامل در آب یونش می‌یابند به همین دلیل فرایند یونش آن‌ها را به صورت کامل و یک طرفه

۱- هیدرولیز (Hydrolysis) از واژه‌ی یونانی Hydro به معنای آب و Lysis به معنی تجزیه شدن گرفته شده است.

۲- در شیمی آلی، آبکافت به یون‌ها محدود نمی‌شود بلکه به عنوان مثال واکنش مولکول‌هایی مانند استرها با آب نیز آبکافت نامیده می‌شود.

نشان می‌دهند.



واکنش فوق نشان می‌دهد که یون $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ نمی‌تواند با یون $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ واکنش دهد و مولکول HCl را به وجود آورد. از این بحث، یک نتیجه‌ی مهم حاصل می‌شود.

نتیجه: آنیون مربوط به یک اسید قوی، نمی‌تواند H^+ را جذب کند.

اسیدهای ضعیف (از جمله HF) در آب به میزان کمی یونش می‌یابند به همین دلیل فرایند یونش آن‌ها را به صورت تعادلی نشان می‌دهیم.

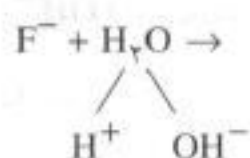


این واکنش نشان می‌دهد که یون $\text{F}^-_{(\text{aq})}$ می‌تواند با یون $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ واکنش دهد و مولکول HF را به وجود آورد. هر چه یک اسید ضعیف‌تر باشد فرایند یونش آن مشکل‌تر انجام می‌شود پس یون منفی مربوط به آن با میل بیشتری با $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ واکنش می‌دهد. از این بحث یک نتیجه‌ی مهم حاصل می‌شود.

نتیجه: آنیون مربوط به اسید ضعیف می‌تواند H^+ را جذب کند و هر چه یک اسید ضعیف‌تر باشد، آنیون مربوط به آن با میل بیشتری H^+ را جذب می‌کند.

آقا، این‌ها رو که قبلاً گفته بودید. من نمی‌فهمم که این توضیحات چه ربطی به آبکافت داره!! 

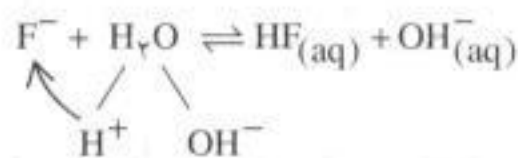
عجله نکنید! فرض کنید نمکی را وارد آب کرده‌ایم که دارای یون F^- است. اگر مولکول H_2O را به صورت یون‌های H^+ و OH^- تجسم کنیم، خواهیم داشت:



حال به نظر شما، یون F^- می‌تواند H^+ را از مولکول آب تحویل بگیرد؟

بله، زیرا F^- آنیون مربوط به یک اسید ضعیف (یعنی HF) است پس می‌تواند H^+ را جذب نموده و تبدیل به مولکول تقویک نشده‌ی HF شود. 

آفرین، با توجه به این که یون F^- می‌تواند H^+ را از مولکول آب تحویل بگیرد واکنش مورد نظر به صورت زیر انجام خواهد شد:

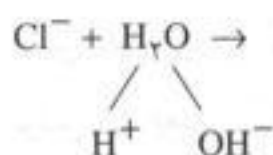


به واکنش فوق در جهت رفت، آبکافت یون F^- می‌گویند، زیرا در جهت رفت، یک یون F^- با آب واکنش داده است و تبدیل به اسید اولیه با بار الکتریکی کم‌تر (HF) شده است. همان‌طور که از واکنش انجام شده پیداست بر اثر آبکافت یون F^- ، یون هیدروکسید ($\text{OH}^-_{(\text{aq})}$) تولید می‌شود که این امر محلول را به طرف بازی شدن و افزایش pH ، سوق می‌دهد. توجه داشته باشید که هر چه یک اسید ضعیف‌تر باشد، آنیون مربوط به آن بیشتر تمایل دارد یون H^+ را جذب کند پس شدت آبکافت و میزان افزایش pH بیشتر خواهد بود.



پیششید! چرا واکنش آبکافت یون F^- را به صورت تعادلی نوشته‌اید؟

زیرا محصول آبکافت، یعنی HF، به هر حال یک اسید است و می‌تواند مجدداً مقدار کمی یون F^- را تولید کند. حال فرض کنید نمکی را وارد آب کرده‌ایم که دارای یون Cl^- است. اگر مولکول آب را به صورت یون‌های H^+ و OH^- فرض کنیم، خواهیم داشت:



حال به نظر شما، یون Cl^- می‌تواند H^+ را از مولکول آب تحویل بگیرد؟



خب، مسلماً می‌تواند، زیرا یون Cl^- بار منفی دارد پس می‌تواند H^+ را که بار مثبت دارد، جذب کند.

متأسفم! توضیح شما نادرست بود.



به نظر من یون Cl^- نمی‌تواند یون H^+ را جذب کند، زیرا Cl^- آنیون مربوط به یک اسید قوی (یعنی HCl) است پس

حتی اگر یون H^+ با یون Cl^- برخورد نماید بلافاصله یونش می‌یابد و مجدداً تبدیل به یون‌های H^+ و Cl^- می‌شوند.

عالی بود! با توجه به این که یون Cl^- نمی‌تواند H^+ را از مولکول آب تحویل بگیرد پس هیچ واکنشی بین یون Cl^- و آب انجام نمی‌شود به همین دلیل می‌گوییم یون Cl^- آبکافت نمی‌شود. هیچ واکنشی انجام نمی‌شود (آبکافت صورت نمی‌گیرد) $Cl^- + H_2O \rightarrow$ از این بحث می‌توان نتیجه گرفت که آنیون مربوط به اسیدهای قوی آبکافت نمی‌شوند یعنی با آب واکنش نمی‌دهند. پس یون‌های Cl^- ، Br^- ، I^- ، NO_3^- ، HSO_4^- ، ClO_3^- و ClO_4^- آبکافت نمی‌شوند زیرا آنیون مربوط به اسیدهای قوی هستند.

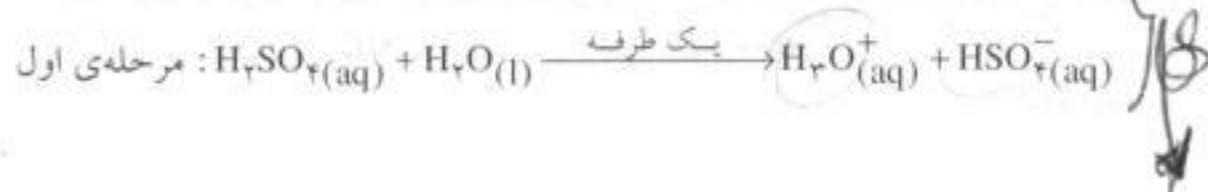
جمع‌بندی: در مورد آبکافت یون‌های منفی (آنیون‌ها) باید به موارد زیر توجه نمود:

- ۱- آنیون مربوط به اسیدهای قوی (یعنی یون‌های Cl^- ، Br^- ، I^- ، NO_3^- ، HSO_4^- ، ClO_3^- و ClO_4^-) آبکافت نمی‌شوند.
- ۲- آنیون مربوط به اسیدهای ضعیف آبکافت می‌شوند و هر چه یک اسید ضعیف‌تر باشد شدت آبکافت آنیون مربوط به آن بیشتر خواهد بود.
- ۳- بر اثر آبکافت آنیون‌ها، غلظت OH^- زیاد و در نتیجه pH محلول نیز زیاد می‌شود. هر چه آبکافت آنیون شدیدتر باشد، pH محلول بیشتر می‌شود.

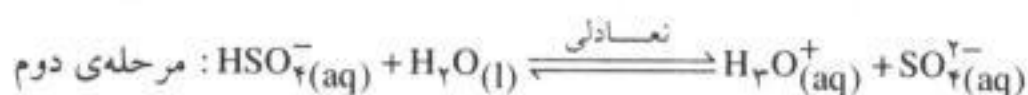


چرا یون SO_4^{2-} را جزو یون‌هایی که آبکافت نمی‌شوند معرفی نکردید؟

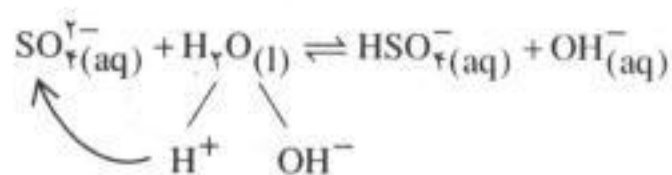
برای درک علت این موضوع، توجه داشته باشید که H_2SO_4 یک اسید دو پروتون‌دار است پس طی دو مرحله، یونش می‌یابد. ابتدا به مرحله‌ی اول یونش سولفوریک اسید توجه کنید.



با توجه به این که H_2SO_4 یک اسید قوی است، مرحله‌ی اول یونش آن، کامل و یک طرفه است پس یون HSO_4^- نمی‌تواند H^+ را جذب کند و تبدیل به H_2SO_4 شود به همین دلیل، می‌گوییم یون HSO_4^- آبکافت نمی‌شود. حال به مرحله‌ی دوم یونش سولفوریک اسید توجه کنید.



از آنجایی که HSO_4^- دارای بار منفی است نمی‌تواند به خوبی (یعنی در حد یک اسید قوی) یون H^+ خود را از دست بدهد، به همین دلیل یونش HSO_4^- یک فرایند تعادلی است، به عبارت دیگر یون HSO_4^- جزو اسیدهای قوی نیست پس آنیون حاصل از یونش آن، یعنی SO_4^{2-} ، می‌تواند H^+ را جذب کند و مجدداً تبدیل به HSO_4^- شود به همین دلیل، می‌گوییم یون SO_4^{2-} آبکافت می‌شود! معادله‌ی آبکافت یون SO_4^{2-} را می‌توان به صورت مقابل نشان داد.

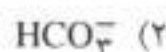


بیخشید! در مرحله‌ی دوم تفکیک سولفوریک اسید، یون $HSO_4^-(aq)$ با مولکول آب واکنش داده است، پس چرا این واکنش را در جهت رفت، آبکافت $HSO_4^-(aq)$ محسوب نمی‌کنیم؟

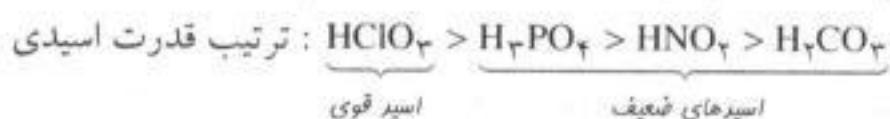


همان‌طور که در تعریف آبکافت گفتیم، طی واکنش آبکافت، باید بار الکتریکی یون مورد نظر کم شود، اما در مرحله‌ی دوم تفکیک یونی سولفوریک اسید، یون $HSO_4^-(aq)$ تبدیل به یون $SO_4^{2-}(aq)$ شده است یعنی بار الکتریکی آن زیاد شده است به همین دلیل این واکنش، فرایند یونش محسوب می‌شود نه آبکافت. اگر قرار بود $HSO_4^-(aq)$ آبکافت شود باید تبدیل به $H_2SO_4(aq)$ می‌شد که چنین چیزی امکان‌پذیر نیست زیرا H_2SO_4 یک اسید قوی است و در محیط آبی نمی‌تواند به حالت تفکیک نشده وجود داشته باشد. حالا اگر موافقید چند مثال را در مورد آبکافت یون‌های منفی بررسی کنیم.

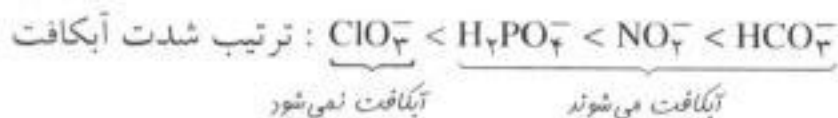
مثال ۱: کدام یون بهتر آبکافت می‌شود؟



جواب: همان‌طور که گفته شد، هر چه یک اسید ضعیف‌تر باشد یون منفی مربوط به آن بهتر آبکافت می‌شود. پس ابتدا به هر چهار ماده یک یون H^+ اضافه می‌کنیم تا اسیدهای اولیه مشخص شوند و بتوانیم آن‌ها را به ترتیب قدرت اسیدی مرتب کنیم.

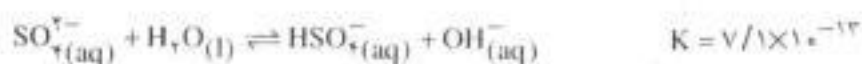


پس ترتیب شدت آبکافت به صورت زیر است:



همان‌طور که از توضیحات فوق پیداست، چون H_2CO_3 از سایر اسیدهای مربوطه ضعیف‌تر است یون منفی حاصل از آن (یعنی HCO_3^-) بهتر آبکافت می‌شود، پس گزینه‌ی (۲) درست است.

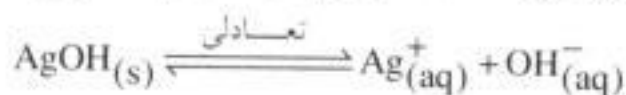
۱- البته با توجه به این که HSO_4^- اسید چندان ضعیفی نیست، شدت آبکافت SO_4^{2-} بسیار کم است به طوری که گاهی از آبکافت یون‌های SO_4^{2-} صرف‌نظر می‌کنند. به ناست تعادل مربوط به آبکافت یون SO_4^{2-} که عددی بسیار کوچک است توجه کنید.



واکنش فوق نشان می‌دهد که یون $\text{Na}^+(\text{aq})$ نمی‌تواند با یون $\text{OH}^-(\text{aq})$ واکنش دهد و NaOH تفکیک نشده را به وجود آورد از این بحث، یک نتیجه‌ی مهم حاصل می‌شود.

نتیجه: کاتیون مربوط به باز قوی، نمی‌تواند $\text{OH}^-(\text{aq})$ را جذب کند.

بازهای ضعیف (از جمله AgOH) در آب به میزان کمی تفکیک یونی می‌شوند به همین دلیل فرایند تفکیک یونی آن‌ها را به صورت



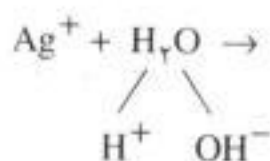
تعادلی نشان می‌دهیم.

این واکنش نشان می‌دهد که یون $\text{Ag}^+(\text{aq})$ می‌تواند با یون $\text{OH}^-(\text{aq})$ واکنش دهد و AgOH را به وجود آورد. بدیهی است که هر چه یک باز ضعیف‌تر باشد فرایند تفکیک یونی آن مشکل‌تر انجام می‌شود پس کاتیون مربوط به آن با میل بیش‌تری با $\text{OH}^-(\text{aq})$ واکنش می‌دهد. از این بحث یک نتیجه‌ی مهم حاصل می‌شود.

نتیجه: کاتیون مربوط به باز ضعیف می‌تواند OH^- را جذب کند و هر چه یک باز ضعیف‌تر باشد، کاتیون مربوط به آن با میل بیش‌تری OH^- را جذب می‌کند.

حال فرض کنید نمکی را وارد آب کرده‌ایم که دارای یون Ag^+ است. اگر مولکول H_2O را به صورت یون‌های H^+ و OH^- فرض کنیم، خواهیم داشت:

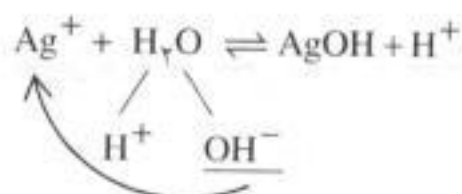
به نظر شما، یون Ag^+ می‌تواند OH^- را از مولکول آب تحویل بگیرد؟



پله، زیرا Ag^+ کاتیون مربوط به یک باز ضعیف (یعنی AgOH) است پس می‌تواند OH^- را جذب نموده و تبدیل به AgOH تفکیک نشده شود.

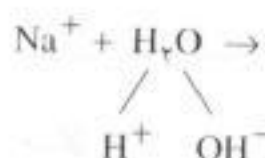


آفرین، با توجه به این که یون Ag^+ می‌تواند OH^- را از مولکول آب تحویل بگیرد واکنش مورد نظر به صورت زیر در خواهد آمد.



به واکنش فوق در جهت رفت، آبکافت یون Ag^+ می‌گویند، زیرا در جهت رفت، یک یون Ag^+ با آب واکنش داده است و تبدیل به باز اولیه با بار الکتریکی کم‌تر (یعنی AgOH) شده است. همان‌طور که از واکنش انجام شده پیداست، بر اثر آبکافت یون Ag^+ ، یون $\text{H}^+(\text{aq})$ تولید می‌شود که این امر محلول را به سمت اسیدی شدن و کاهش pH سوق می‌دهد. توجه داشته باشید که هر چه یک باز ضعیف‌تر باشد، کاتیون مربوط به آن بیش‌تر تمایل دارد یون OH^- را جذب کند پس شدت آبکافت و میزان کاهش pH بیش‌تر خواهد بود.

اکنون فرض کنید نمکی را وارد آب کرده‌ایم که دارای یون Na^+ است. اگر مولکول آب را به صورت یون‌های H^+ و OH^- فرض کنیم، خواهیم داشت:



به نظر شما، یون Na^+ می‌تواند OH^- را از مولکول آب تحویل بگیرد؟



: خیر، زیرا یون Na^+ ، کاتیون مربوط به یک باز قوی (یعنی NaOH) است پس حتی اگر یون OH^- با یون Na^+ برخورد نماید این دو یون بلافاصله از هم جدا شده و مجدداً تبدیل به یون‌های مچزای Na^+ و OH^- می‌شوند.

آفرین، با توجه به این که یون Na^+ نمی‌تواند OH^- را از مولکول آب تحویل بگیرد پس هیچ واکنشی بین یون Na^+ و آب انجام نمی‌شود، به همین دلیل می‌گوییم یون Na^+ آبکافت نمی‌شود.

هیچ واکنشی انجام نمی‌شود (آبکافت صورت نمی‌گیرد) $\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

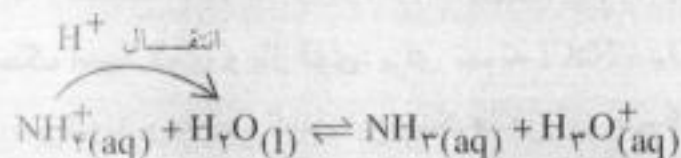
از این بحث می‌توان نتیجه گرفت که کاتیون مربوط به بازهای قوی آبکافت نمی‌شوند یعنی با آب واکنش نمی‌دهند. پس کاتیون مربوط به فلزهای گروه‌های ۱ و ۲ (به جز Be^{2+} و Mg^{2+}) آبکافت نمی‌شوند.

جمع‌بندی: در مورد آبکافت یون‌های مثبت (کاتیون‌ها) باید به موارد زیر توجه نمود:

- ۱- کاتیون مربوط به بازهای قوی (یعنی کاتیون فلزهای گروه‌های ۱ و ۲ به جز Be^{2+} و Mg^{2+}) آبکافت نمی‌شوند.
- ۲- کاتیون مربوط به بازهای ضعیف آبکافت می‌شوند و هر چه یک باز ضعیف‌تر باشد شدت آبکافت کاتیون مربوط به آن بیشتر خواهد بود.
- ۳- بر اثر آبکافت کاتیون‌ها، غلظت H^+ زیاد و در نتیجه pH محلول نیز کم می‌شود، هر چه آبکافت کاتیون شدیدتر باشد، pH محلول کمتر می‌شود.



نکته مهم: در کاتیون‌های فلزی (مانند Mg^{2+}) واکنش آبکافت به معنای جذب یون $\text{OH}^-_{(aq)}$ است. اما در مورد یون آمونیوم ($\text{NH}_4^+_{(aq)}$)، واکنش آبکافت به معنای از دست دادن H^+ و تحویل آن به آب است تا بدین ترتیب باز ضعیف اولیه با بار الکتریکی کمتر (یعنی NH_3) حاصل شود.



همان‌طور که مشاهده می‌شود بر اثر آبکافت یون NH_4^+ ، یون هیدرونیوم (H_3O^+) تولید می‌شود پس محیط اسیدی و pH کم می‌شود.



مثال ۱: کدام یون زیر بهتر آبکافت می‌شود؟

Be^{2+} (۱) Li^+ (۲) Na^+ (۳) Mg^{2+} (۴)

جواب: یون‌های Li^+ و Na^+ کاتیون مربوط به بازهای قوی (LiOH و NaOH) هستند پس آبکافت نمی‌شوند. اما بین Be^{2+} و Mg^{2+} ، یون Be^{2+} بهتر آبکافت می‌شود زیرا همان‌طور که در قسمت‌های قبل توضیح دادم، $\text{Be}(\text{OH})_2$ نسبت به $\text{Mg}(\text{OH})_2$ خاصیت بازی ضعیف‌تری دارد، بنابراین گزینه‌ی (۱) درست است.



مثال ۲: کدام یون با آب واکنش داده و pH آن را تغییر می‌دهد؟

K^+ (۱) Fe^{2+} (۲) Ba^{2+} (۳) Rb^+ (۴)

جواب: برای این که یک یون pH محلول را تغییر دهد، باید آبکافت شود، پس گزینه‌ای درست است که یون مربوطه، آبکافت شود. یون‌های K^+ ، Rb^+ و Ba^{2+} مربوط به بازهای قوی هستند و آبکافت نمی‌شوند. اما یون Fe^{2+} مربوط به یک باز ضعیف یعنی $Fe(OH)_2$ است پس می‌تواند آبکافت شود.

مثال ۳: ضمن آبکافت یون pH محلول می‌یابد که در مقایسه با pH محلول ضمن آبکافت یون بیشتر است.

(۱) Mg^{2+} - کاهش - کاهش Be^{2+} (۲) Be^{2+} - افزایش - افزایش Mg^{2+}

(۳) NO_3^- - افزایش - افزایش F^- (۴) F^- - کاهش - کاهش NO_3^-

جواب: همان‌طور که توضیح دادم، بر اثر آبکافت یون‌های منفی، pH محلول افزایش و بر اثر آبکافت یون‌های مثبت، pH محلول کاهش می‌یابد. پس یا گزینه‌ی (۱) درست است و یا گزینه‌ی (۳). از طرفی با توجه به این که قدرت بازی $Mg(OH)_2$ از قدرت بازی $Be(OH)_2$ بیشتر است شدت آبکافت یون Mg^{2+} از شدت آبکافت یون Be^{2+} کم‌تر است لذا کاهش pH ضمن آبکافت Mg^{2+} کم‌تر است یعنی گزینه‌ی (۱) نیز نادرست است، پس گزینه‌ی (۳) جواب درست این تست است. توجه داشته باشید که قدرت اسیدی HNO_3 از قدرت اسیدی HF کم‌تر است بنابراین شدت آبکافت یون NO_3^- از شدت آبکافت یون F^- بیشتر است پس افزایش pH محلول ضمن آبکافت یون NO_3^- از یون F^- بیشتر است.

آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۳۵ تا ۳۷ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

تقسیم‌بندی نمک‌ها با توجه به آبکافت آن‌ها

با توجه به وضعیت آبکافت، نمک‌ها را به چهار دسته تقسیم می‌کنند:

● **۱- نمک اسید قوی و باز قوی:** برای نمونه $NaCl$ ، KNO_3 و $Ba(ClO_4)_2$. در مورد این نمک‌ها، نه آنیون و نه کاتیون، هیچ‌کدام آبکافت نمی‌شوند و با حل کردن این نمک‌ها در آب هیچ‌گونه واکنش شیمیایی انجام نمی‌شود یعنی حل شدن این مواد در آب یک **انحلال فیزیکی** است لذا تغییری در pH آب پدید نمی‌آید و pH محلول آن‌ها برابر ۷ است. حال فرض کنید که در آشپزخانه هستید و در حال حل کردن مقداری نمک خوراکی ($NaCl$) در آب هستید. آیا می‌توانید واکنش انجام شده را نشان دهید؟

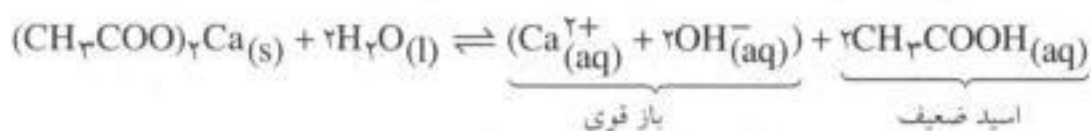
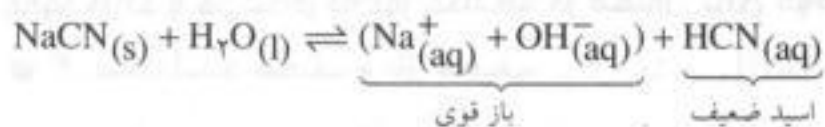
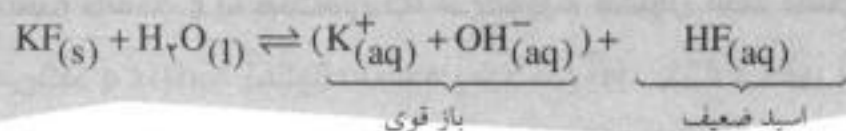
فکر می‌کنم واکنش انجام شده به صورت: $NaCl + H_2O \rightarrow NaOH + HCl$ باشد.

متأسفانه شما اصلاً به درس توجه نکردید! همان‌طور که گفتم انحلال نمک‌هایی مانند $NaCl$ که اسید و باز سازنده‌ی آن‌ها هر دو قوی هستند، با انجام واکنش شیمیایی همراه نیست و انحلال آن‌ها کاملاً جنبه‌ی فیزیکی دارد. بنابراین برای حل شدن $NaCl$ در آب هیچ واکنشی نمی‌توان نوشت.

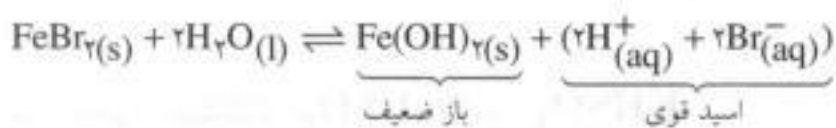
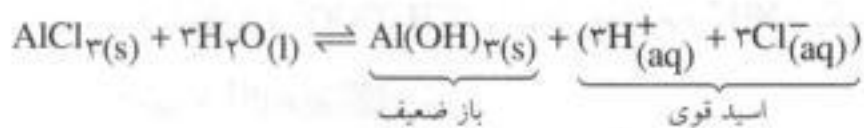
● **۲- نمک اسید ضعیف و باز قوی:** برای نمونه KF ، $NaCN$ و $(CH_3COO)_2Ca$. با حل نمودن این نمک‌ها (مثلاً KF) در آب، آنیون (F^-) آبکافت شده و با جذب یون‌های H^+ آب، تبدیل به HF مولکولی و تفکیک نشده می‌شود و بدین ترتیب باعث کاهش غلظت یون‌های H^+ می‌گردد. از طرفی کاتیون (K^+) کاری به کار OH^- ندارد و کاملاً بی‌اعتنا از کنار OH^- رد می‌شود! (زیرا K^+ آبکافت نمی‌شود) نتیجه آن که غلظت یون H^+ کم شده اما یون‌های OH^- در محیط باقی می‌مانند لذا محلول حاصل بازی و pH آن بزرگ‌تر از ۷ می‌شود.



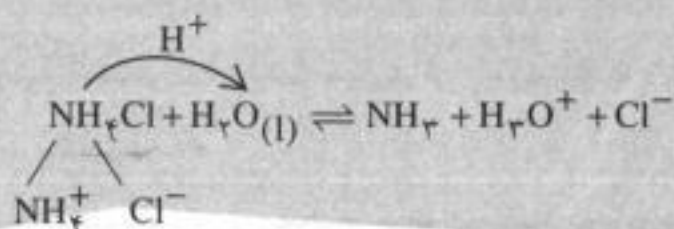
نکته مهم: در نوشتن معادله‌ی آبکافت نمک‌ها، اگر اسید یا باز تولید شده قوی باشد باید آن را به صورت تفکیک شده بنویسیم زیرا اسیدهای قوی و بازهای قوی کاملاً تفکیک شده هستند و به صورت مولکول تفکیک نشده در محلول وجود ندارند. اما اسیدهای ضعیف و بازهای ضعیف بیشتر به صورت مولکول‌های تفکیک نشده وجود دارند لذا آن‌ها را به صورت مولکولی می‌نویسیم. به عنوان مثال به معادله‌ی آبکافت چند نمک توجه کنید:



● ۳ - **نمک اسید قوی و باز ضعیف:** برای نمونه AlCl_3 ، NH_4NO_3 و FeBr_3 . با حل نمودن این نمک‌ها (مثلاً AlCl_3) در آب، کاتیون (Al^{3+}) آبکافت شده و مانند **جاروبرقی!** یون‌های OH^- را جذب می‌کند و باعث کاهش غلظت یون‌های OH^- می‌شود. از طرفی آنیون (Cl^-) یون‌های H^+ را **تحویل نمی‌گیرد!** یعنی یون Cl^- آبکافت نمی‌شود و یون‌های H^+ در محیط باقی می‌مانند بنابراین محیط، اسیدی شده و pH محلول کوچک‌تر از ۷ می‌شود. به معادله‌ی آبکافت آلومینیم کلرید (AlCl_3) و آهن II برمید (FeBr_3) توجه فرمایید!

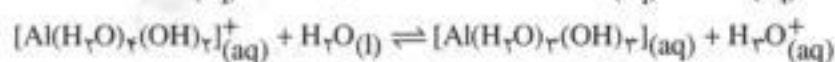
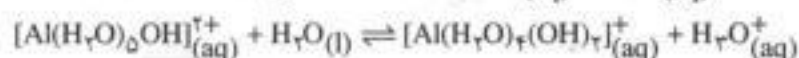
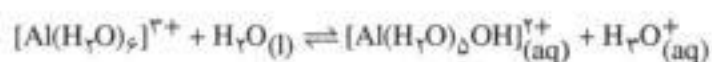


نکته: در آبکافت آمونیوم کلرید (NH_4Cl)، فقط یون آمونیوم (NH_4^+) آبکافت می‌شود و یون Cl^- در واقع یون ناظر بوده و آبکافت نمی‌شود. همان طور که قبلاً گفتیم در آبکافت NH_4^+ ، یون H^+ از آمونیوم جدا شده و به روی مولکول آب منتقل می‌شود.



توجه داشته باشید که اگر یون Cl^- را از طرفین واکنش فوق حذف کنید، معادله‌ی آبکافت یون NH_4^+ به دست می‌آید که در قسمت‌های قبل برایتان توضیح داده بودم.

۱- در واقع کاتیون‌هایی مانند Al^{3+} ابتدا آب‌پوشی می‌شوند و یون‌هایی مانند $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ایجاد می‌کنند که تعدادی از مولکول‌های آب به دلیل تراکم زیاد بار روی Al^{3+} با این یون واکنش می‌دهند و یون H^+ آزاد می‌کنند. پروتون حاصل با یک مولکول آب واکنش داده و با تولید یون هیدرونیوم (H_3O^+) محیط را اسیدی می‌کند. این فرایند می‌تواند ادامه یابد تا این که بار کاتیون خنثی شود.



اغلب برای سادگی بیشتر، در $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ از مولکول‌های آب مربوط به فرایند آب‌پوشی صرف‌نظر می‌کنند و آن را به صورت $\text{Al}(\text{OH})_3$ نشان می‌دهند.

پیش‌گیری از سوء تفاهم! در معادله‌ی آبکافت نمک‌ها هنگامی که می‌گوییم یک اسید قوی یا یک باز قوی تولید می‌شود نباید خیال کنید که اسید قوی یا باز قوی به‌صورت تفکیک نشده تولید می‌شود. به عنوان مثال هنگامی که می‌گوییم هیدروکلریک اسید تشکیل می‌شود منظور این نیست که یون Cl^- ، یون H^+ را جذب می‌کند و HCl تفکیک نشده پدید می‌آورد بلکه منظور این است که یون‌های Cl^- و H^+ هم‌زمان در مملول وجود دارند بدون این‌که با یکدیگر کاری داشته باشند. و یا هنگامی که می‌گوییم مملول سود تشکیل می‌شود منظور این نیست که یون Na^+ ، یون OH^- را جذب می‌کند و $NaOH$ تفکیک نشده پدید می‌آورد بلکه منظور این است که یون‌های Na^+ و OH^- هم‌زمان در مملول وجود دارند و هر کدام به‌طور جداگانه در مملول برای فودشان در حال قدم زدن هستند.

- ۴- نمک اسید ضعیف و باز ضعیف: برای نمونه: CH_3COONH_4 ، $Cu(NO_3)_2$ و NH_4CN . در مورد این نمک‌ها، آنیون و کاتیون هر دو آبکافت می‌شوند و pH مملول به ثابت تفکیک اسید و باز مربوطه بستگی دارد به‌طوری که:
- (آ) اگر K_a اسید $< K_b$ باز باشد؛ مملول اسیدی و pH کوچک‌تر از ۷ خواهد شد.
- (ب) اگر K_a اسید $> K_b$ باز باشد؛ مملول بازی و pH بزرگ‌تر از ۷ خواهد شد.
- (پ) اگر K_a اسید $= K_b$ باز باشد؛ مملول خنثی و pH برابر ۷ خواهد شد.



نکته: آزمایش نشان می‌دهد که به طرز جالبی ثابت تفکیک اسیدی (K_a) استیک اسید (CH_3COOH) با ثابت تفکیک بازی (K_b) مملول آمونیاک (NH_3) برابر است و مقدار هر دو برابر $1/8 \times 10^{-5}$ است. بنابراین شدت آبکافت یون استات (CH_3COO^-) و یون آمونیوم (NH_4^+) یکسان بوده و آمونیوم استات (CH_3COONH_4) یک نمک کاملاً خنثی با pH برابر ۷ است.

بررسی آبکافت $NaHSO_4$ و $KHSO_4$

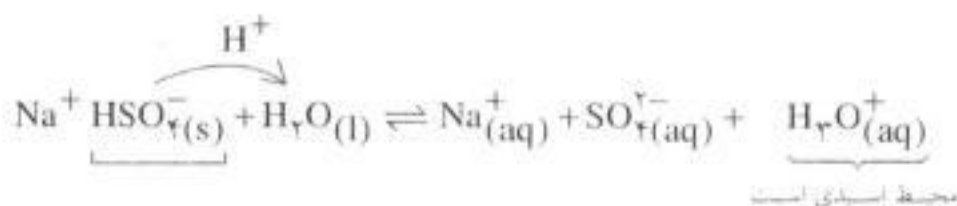
به نظر شما مملول $NaHSO_4$ و یا $KHSO_4$ در آب خاصیت اسیدی دارد یا خاصیت بازی؟



؛ به نظر من مملول (این نمک‌ها) در آب، یک مملول خنثی با $pH = 7$ است، زیرا هم اسید مربوط به آن‌ها (یعنی H_2SO_4) و هم باز مربوط به آن‌ها (یعنی $NaOH$ یا KOH) هر دو قوی هستند.

انتظار چنین اشتباهی را داشتم! بسیاری از دانش‌پژوهان و داوطلبان کنکور مانند شما، تصور می‌کنند که $NaHSO_4$ و یا $KHSO_4$ نمک‌هایی خنثی هستند در حالی که مملول این دو نمک، مملول‌هایی اسیدی هستند!

در توجیه اسیدی بودن این نمک‌ها می‌توان گفت که با حل نمودن این نمک‌ها (مثلاً $NaHSO_4$) در آب، یون‌های Na^+ و HSO_4^- هیچ کدام آبکافت نمی‌شوند زیرا هر دو، یون مربوط به باز قوی و اسید قوی هستند. اما با توجه به این که قدرت پروتون‌دهی (قدرت اسیدی) یون HSO_4^- نسبت به H_2O بیشتر است، یون HSO_4^- در نقش اسید، H^+ خود را آزاد می‌کند و باعث افزایش غلظت H^+ (H_3O^+) می‌شود لذا محیط را اسیدی و pH را کوچک‌تر از ۷ می‌کند.



؛ ببخشید! شما گفتید که یون‌های Na^+ و HSO_4^- هیچ کدام آبکافت نمی‌شوند یعنی نمک $NaHSO_4$ آبکافت نمی‌شود.

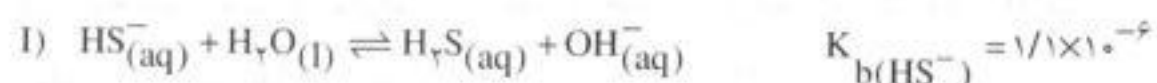
اما در واکنش فوق مشاهده می‌کنیم که نمک NaHSO_4 با آب وارد واکنش شده و آبکافت شده است. پس چگونه می‌گویید که NaHSO_4 آبکافت نمی‌شود؟

من گفتم NaHSO_4 آبکافت نمی‌شود ولی نگفتم که با آب وارد واکنش نمی‌شود! توجه داشته باشید که واکنش فوق، آبکافت محسوب نمی‌شود زیرا همان‌طور که قبلاً گفتم طی فرایند آبکافت، باید بار الکتریکی یون کاهش یابد، در حالی که در واکنش فوق بار الکتریکی یون HSO_4^- افزایش یافته است و تبدیل به یک یون با بار الکتریکی بیش‌تر (SO_4^{2-}) شده است. اگر یون‌های ناظر (Na^+) را از طرفین واکنش فوق حذف کنید در خواهید یافت که واکنش فوق در واقع فرایند **یونش** HSO_4^- را نشان می‌دهد، زیرا طی آن بار الکتریکی HSO_4^- افزایش یافته است.

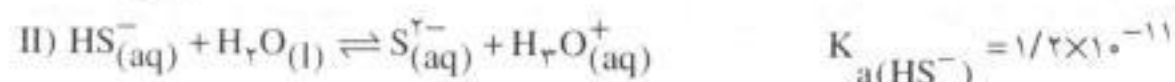
آیا نمک‌هایی مانند NaHS یا NaHCO_3 نیز نمک‌هایی اسیدی هستند؟



خیر، محلول نمک‌هایی مانند NaHS و NaHCO_3 دارای خاصیت بازی (نه اسیدی) هستند. برای درک این موضوع ابتدا به دو واکنش زیر توجه کنید:

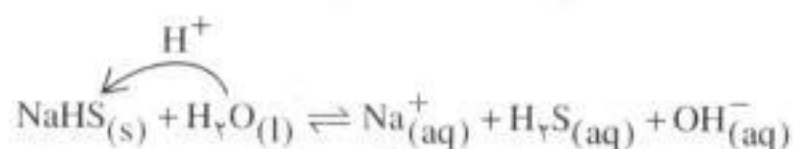


باز بروند



اسید بروند

با مقایسه‌ی واکنش‌های (I) و (II) می‌توان دریافت که ثابت یونش بازی (K_{b}) مربوط به HS^- از ثابت یونش اسیدی (K_{a}) آن بزرگ‌تر است بنابراین HS^- در آب بیش از آن که خاصیت اسیدی داشته باشد خاصیت بازی دارد به عبارت دیگر HS^- در آب بیش‌تر از آن که پروتون از دست بدهد، پروتون جذب می‌کند و محیط را قلیایی می‌کند، به همین دلیل معادله‌ی آبکافت NaHS را به صورت زیر نشان می‌دهیم.



همان‌طور که مشاهده می‌شود بر اثر آبکافت NaHS در آب، یون $\text{OH}^-(\text{aq})$ تولید می‌شود بنابراین محلول حاصل، خاصیت بازی دارد.

بررسی آبکافت Na_2S و K_2S

هنگامی که پتاسیم سولفید (یا سدیم سولفید) را در آب حل می‌کنیم یون‌های K^+ و S^{2-} از یکدیگر جدا می‌شوند. یون‌های K^+ با یون‌های OH^- موجود در آب واکنش نمی‌دهند زیرا KOH یک باز قوی و کاملاً تفکیک شده است اما یون‌های S^{2-} با یون‌های H^+ موجود در آب واکنش می‌دهند و تبدیل به یون‌های HS^- می‌شوند. پس معادله‌ی آبکافت K_2S به صورت زیر است:



بیخشید! یون HS^- ، آنیون مربوط به یک اسید ضعیف (H_2S) است پس قاعدتاً یون HS^- باید بتواند آبکافت شود و

با جذب پروتون تبدیل به اسید ضعیف اولیه (یعنی H_2S) شود. پس چرا در واکنش فوق، محصول نهایی را $\text{HS}^-(\text{aq})$

معرفی کرده‌اید نه $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$!

در پاسخ باید گفت که یون‌های HS^- خیلی دلشان می‌خواهد یک یون H^+ دیگر را جذب کنند و تبدیل به H_2S شوند اما بر اثر

آبکافت مرحله‌ی اول، محیط قلیایی شده و غلظت H^+ در محلول بسیار کم می‌شود بنابراین یون‌های HS^- به‌اندازه‌ی کافی H^+ در محیط نمی‌بینند که بتواند با آن‌ها ترکیب شوند و تبدیل به مولکول‌های H_2S گردند.

بررسی آبکافت Na_2CO_3 و K_2CO_3

هنگامی که سدیم کربنات (یا پتاسیم کربنات) را در آب حل می‌کنیم یون‌های Na^+ و CO_3^{2-} از یکدیگر جدا می‌شوند. یون‌های Na^+ با یون‌های OH^- موجود در آب واکنش نمی‌دهند زیرا $NaOH$ یک باز قوی و کاملاً تفکیک شده است. اما یون‌های CO_3^{2-} با یون‌های H^+ موجود در آب واکنش می‌دهند و تبدیل به یون‌های HCO_3^- می‌شوند. پس معادله‌ی آبکافت Na_2CO_3 به‌صورت زیر است:



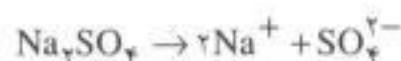
چرا یون‌های HCO_3^- مجدداً آبکافت نمی‌شوند و تبدیل به H_2CO_3 نمی‌شوند؟

در پاسخ باید گفت که یون‌های HCO_3^- از خدا می‌خواهند که یک یون H^+ دیگر را جذب نموده و تبدیل به H_2CO_3 شوند اما بر اثر آبکافت مرحله‌ی اول، محیط، قلیایی شده و غلظت H^+ در محلول بسیار کم می‌شود بنابراین یون‌های HCO_3^- به‌اندازه‌ی کافی H^+ در محیط نمی‌بینند که بتوانند با آن‌ها ترکیب شوند و تبدیل به مولکول‌های H_2CO_3 گردند.

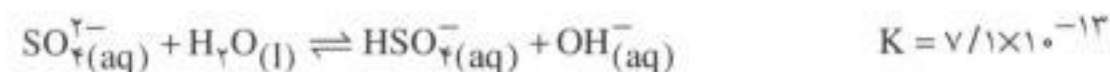
آبکافت نمک‌های دارای یون سولفات (SO_4^{2-})

آبکافت نمک‌های دارای یون سولفات (SO_4^{2-}) را در دو حالت بررسی می‌کنیم.

● حالت اول - نمک‌های دارای یون سولفات به‌همراه کاتیون یک باز قوی مانند Na_2SO_4 و K_2SO_4 : هنگامی که Na_2SO_4 را در آب حل می‌کنیم ابتدا این نمک تفکیک می‌شود و تولید یون‌های Na^+ و SO_4^{2-} می‌کند.

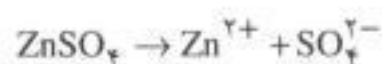


یون‌های Na^+ آبکافت نمی‌شوند چون کاتیون یک باز قوی ($NaOH$) هستند اما SO_4^{2-} آنیون یک اسید نسبتاً ضعیف (HSO_4^-) است پس قاعدتاً مقداری آبکافت می‌شود و با تولید $OH^-(aq)$ محیط را قلیایی می‌کند. معادله‌ی آبکافت یون SO_4^{2-} به‌صورت زیر است:



با توجه به این که مقدار K مربوط به تعادل فوق بسیار کوچک است می‌توان دریافت که شدت آبکافت یون SO_4^{2-} بسیار کم است به همین دلیل معمولاً از $OH^-(aq)$ حاصل از آبکافت یون‌های SO_4^{2-} صرف‌نظر می‌کنند و نمک‌هایی مانند Na_2SO_4 و K_2SO_4 را نمک‌هایی تقریباً خنثی در نظر می‌گیرند.

● حالت دوم - نمک‌های دارای یون سولفات به‌همراه کاتیون یک باز ضعیف، مانند $CuSO_4$ و $ZnSO_4$: هنگامی که $CuSO_4$ را در آب حل می‌کنیم، ابتدا این نمک تفکیک می‌شود و تولید یون‌های Cu^{2+} و SO_4^{2-} تولید می‌کند.

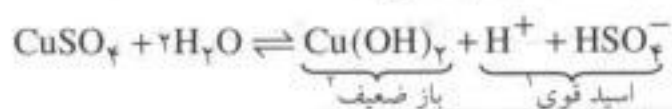


همان‌طور که قبلاً توضیح دادم شدت آبکافت یون‌های SO_4^{2-} بسیار کم است^۱ و در ضمن فقط یک H^+ را جذب می‌کنند^۲ در حالی

۱- زیرا HSO_4^- اسید چندان ضعیفی نیست.

۲- زیرا بر اثر جذب یک یون H^+ ، یون HSO_4^- تولید می‌شود که این یون دیگر نمی‌تواند آبکافت شود.

که یون‌های Cu^{2+} که کاتیون یک باز ضعیف، یعنی $\text{Cu}(\text{OH})_2$ هستند دو یون OH^- را جذب می‌کنند، پس در مجموع با حل شدن CuSO_4 در آب، یون OH^- بیش از یون H^+ جذب می‌شود و محلول CuSO_4 خاصیت اسیدی پیدا می‌کند.



نتیجه:

(I) نمک‌هایی مانند Na_2SO_4 و K_2SO_4 ، نمک‌هایی تقریباً خنثی هستند.
(II) نمک‌هایی مانند CuSO_4 و ZnSO_4 ، نمک‌هایی اسیدی هستند.

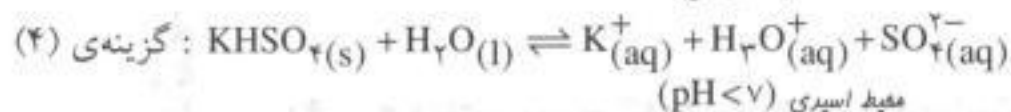
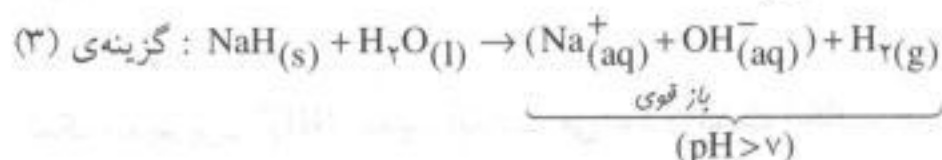
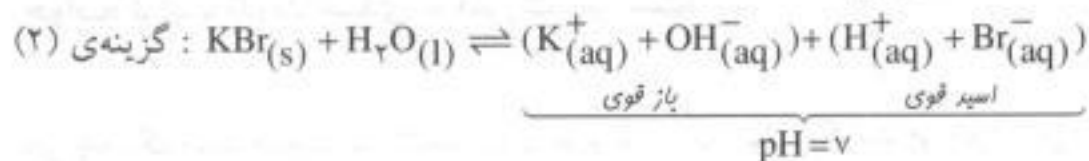
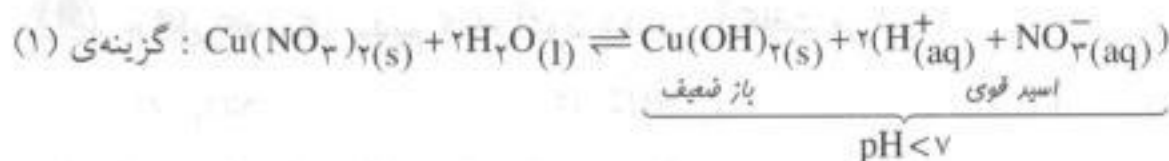
حال بیایید چند مثال را در مورد آبکافت نمک‌ها بررسی کنیم.



مثال ۱: شناساگر متیل نارنجی در محلول کدام نمک به رنگ زرد در می‌آید؟

- (۱) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (۲) KBr (۳) NaH (۴) KHSO_4

جواب: بر اثر آبکافت NaH ، محیط قلیایی می‌شود و متیل نارنجی به رنگ زرد در می‌آید، بنابراین گزینه‌ی (۳) درست است. معادله‌ی آبکافت هر یک از گزینه‌ها به صورت زیر است:



مثال ۲: محلول پتاسیم سولفید در آب چه خاصیتی دارد؟ چرا؟

- (۱) اسیدی، زیرا S^{2-} با آب تولید H_2S می‌کند که یک اسید است.
(۲) اسیدی، زیرا K^+ یون OH^- را جذب می‌کند و غلظت H^+ را افزایش می‌دهد.
(۳) بازی، زیرا K^+ با آب واکنش داده و تولید KOH می‌کند.
(۴) بازی، زیرا S^{2-} ، یون H^+ را جذب نموده و غلظت OH^- را زیاد می‌کند.

جواب: ابتدا بگذارید نگاهی به معادله‌ی آبکافت K_2S بیندازیم:

$$\text{K}_2\text{S}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 2\text{K}^+(\text{aq}) + \text{HS}^-(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$$

محیط قلیایی

۱- منظور از اسید قوی، H_2SO_4 است که آن را به صورت تفکیک شده نوشته‌ایم.

۲- با حل شدن CuSO_4 در آب، کمپلکس‌هایی مانند $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ، $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$ و $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_2]$ تشکیل می‌شود که در این سطح، برای سادگی، محصول آبکافت Cu^{2+} را $\text{Cu}(\text{OH})_2$ فرض کرده‌ایم.

همان طور که از معادله‌ی آبکافت K_2S پیداست، طی این واکنش یون K^+ هیچ واکنشی انجام نداده است و فقط یون S^{2-} با جذب H^+ ، آبکافت شده است و تبدیل به HS^- گردیده است بنابراین با کاهش غلظت H^+ ، غلظت OH^- زیاد شده و محیط قلیایی (بازی) می‌شود، پس گزینه‌ی (۴) درست است.



مثال ۳: با توجه به جدول مقابل، محلول کدام نمک زیر در آب، دارای pH برابر ۷

اسید یا باز	ثابت تفکیک (K)
HX	$7/2 \times 10^{-6}$
HX'	$1/8 \times 10^{-5}$
MOH	$1/4 \times 10^{-3}$
M'OH	$1/8 \times 10^{-5}$

است؟

MX (۱)

MX' (۲)

M'X (۳)

M'X' (۴)

جواب: برای این که pH محلول یک نمک برابر هفت باشد باید ثابت تفکیک اسید (K_a) سازنده‌ی آن با ثابت تفکیک باز (K_b) سازنده‌ی آن یکسان باشد. پس گزینه‌ی (۴) درست است.



مثال ۴: نمک سدیم کدام آنیون شدیدتر آبکافت می‌شود؟

HCO_3^- (۴)

F^- (۳)

NH_4^- (۲)

NO_3^- (۱)

جواب: ترتیب قدرت اسیدی به صورت زیر است:

$HNO_3 > HF > H_2CO_3 > NH_3$: قدرت اسیدی

هر چه یک اسید ضعیف‌تر باشد، آنیون مربوط به آن، بهتر آبکافت می‌شود پس ترتیب شدت آبکافت به صورت زیر است:

شدت آبکافت: $NO_3^- < F^- < HCO_3^- < NH_4^-$

نمک سدیم یون NH_4^- شدیداً آبکافت می‌شود و شدت آبکافت آن از سایر گزینه‌ها بیش‌تر است پس گزینه‌ی (۲) درست است.



پیششید، قبلاً گفته بودید که NH_4^- یک باز بسیار قوی است، از طرفی می‌دانیم که بازهای قوی آبکافت نمی‌شوند. پس

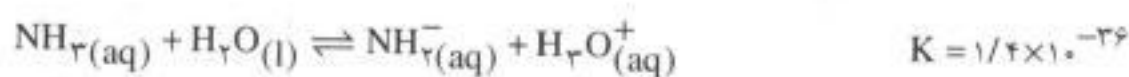
چگونه می‌گوییم NH_4^- شدیداً آبکافت می‌شود؟

سؤال شما غلط است! من هیچ وقت نگفته بودم که «بازهای قوی آبکافت نمی‌شوند» بلکه گفته بودم که «اگر یک باز قوی باشد، کاتیون مربوط به آن (نه خود باز) آبکافت نمی‌شود.» به عنوان مثال می‌گوییم NaOH یک باز قوی است پس کاتیون مربوط به آن (یعنی Na^+) آبکافت نمی‌شود اما آبکافت را در مورد باز قوی اولیه (یعنی NaOH) مطرح نمی‌کنیم. در ضمن این روش برای بررسی آبکافت یون‌های مثبت (و نه یون‌های منفی) به کار می‌رود.

یون‌های منفی، حاصل یونش اسیدها هستند پس برای بررسی آبکافت یون‌های منفی باید به قدرت اسیدی اسید مزدوج آن‌ها توجه کنیم (نه قدرت بازی خود یون‌های منفی). به عنوان مثال در بررسی آبکافت یون NH_4^- ، باید به قدرت اسیدی اسید مزدوج آن (یعنی

NH_3) توجه کنیم نه به قدرت بازی NH_4^- .

از آنجایی که NH_3 یک اسید بی‌نهایت ضعیف است می‌گوییم آنیون مربوط به آن (یعنی NH_4^-) به شدت آبکافت می‌شود. برای درک بهتر این موضوع به تعادل زیر توجه کنید:



با توجه به مقدار عددی K می‌توان دریافت که این واکنش در جهت رفت پیشرفت بسیار کمی دارد پس این واکنش در جهت برگشت بسیار خوب انجام می‌شود یعنی NH_4^+ به شدت با یون $\text{H}_2\text{O}^+(\text{aq})$ (یعنی قسمتی از آب) واکنش می‌دهد پس می‌گوییم یون NH_4^+ به شدت آبکافت می‌شود.

پس یادتان باشد که:

- (۱) برای بررسی آبکافت یون‌های مثبت به قدرت بازی باز مربوط به آنها توجه می‌کنیم.
- (۲) برای بررسی آبکافت یون‌های منفی به قدرت اسیدی اسید مزدوج آنها توجه می‌کنیم.



مثال ۵: محلول یک مولار کدام نمک زیر در آب، دارای pH بیش‌تری است؟

اسید یا باز	ثابت تفکیک (K)
HA	$2/1 \times 10^{-6}$
HA'	$1/4 \times 10^{-3}$
BOH	$1/3 \times 10^{-5}$
B'OH	$2/6 \times 10^{-3}$

(۱) B'A

(۲) B'A'

(۳) BA'

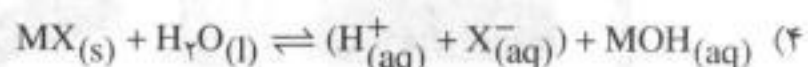
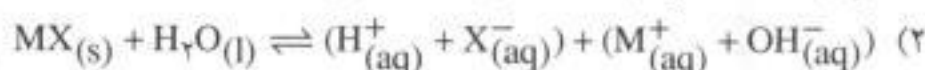
(۴) BA

جواب: برای این که pH محلول یک نمک، بیش‌تر باشد باید اسید سازنده‌ی آن ضعیف‌تر و باز سازنده‌ی آن قوی‌تر باشد. بین HA و HA' قدرت اسیدی HA کم‌تر و بین BOH و B'OH قدرت بازی B'OH بیش‌تر است پس نمک حاصل از واکنش اسید HA با باز B'OH (یعنی B'A) دارای بیش‌ترین خاصیت بازی و در نتیجه بیش‌ترین pH خواهد بود. یعنی گزینه‌ی (۱) درست است.



مثال ۶: با توجه به جدول مقابل، کدام گزینه معادله‌ی آبکافت نمک MX را درست نشان داده است؟

ماده	ثابت تفکیک (K)
MOH	$1/6 \times 10^{-3}$
HX	$1/8 \times 10^{-5}$

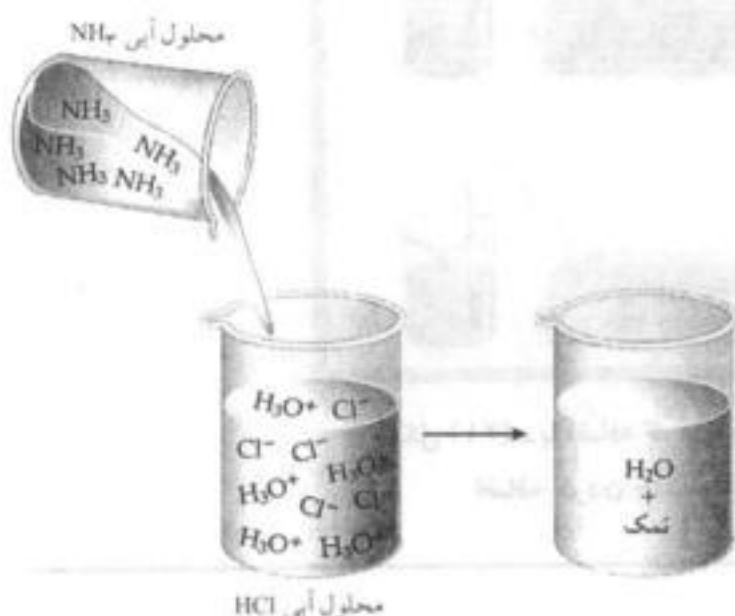


جواب: با توجه به مقادیر ثابت تفکیک (K) داده شده، MOH یک باز ضعیف اما HX یک اسید قوی است پس در آبکافت MX، کاتیون M^+ آبکافت می‌شود و با جذب OH^- به صورت مولکولی (MOH) در می‌آید اما X^- آبکافت نمی‌شود و نمی‌تواند H^+ را جذب کند یعنی HX را باید به صورت تفکیک شده $(\text{H}^+(\text{aq}) + \text{X}^-(\text{aq}))$ نشان دهیم. پس گزینه‌ی (۴) درست است.



مثال ۷: با توجه به شکل مقابل اگر به محلول نهایی،

مقداری شناساگر اضافه کنیم محلول به رنگ در می‌آید. (NH_3 را فقط به اندازه‌ی خنثی نمودن HCl اضافه می‌کنیم).



(۱) فنول فتالین - ارغوانی

(۲) متیل نارنجی - قرمز

(۳) لیتموس - بنفش

(۴) تورنسل - آبی

جواب: محلول حاصل شامل نمک آمونیوم کلرید (NH_4Cl) است که یک نمک اسیدی است پس با اضافه نمودن متیل نارنجی، رنگ آن قرمز می‌شود، پس گزینه‌ی (۲) درست است.

آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۳۸ تا ۴۱ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

محلول بافر

محلول بافر، محلولی است که شامل یک اسید ضعیف و نمک آن و یا یک باز ضعیف و نمک آن است. محلول بافر می‌تواند تا حد معینی در برابر تغییرات pH مقاومت کند. چند محلول بافر معروف و متداول به قرار زیر هستند.

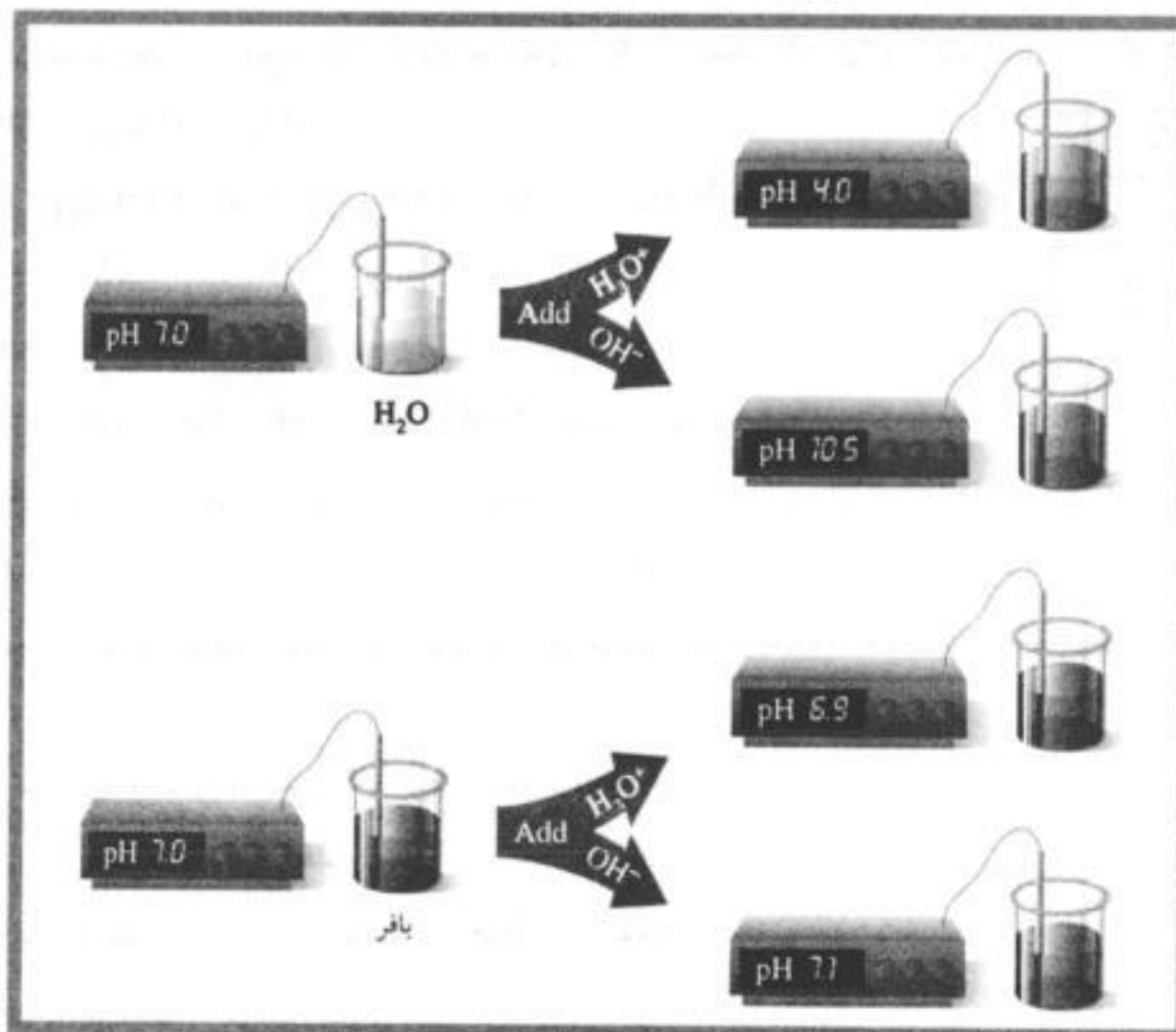
بافر { HF اسید ضعیف
NaF نمک آن

بافر { NH_3 باز ضعیف
 NH_4Cl نمک آن

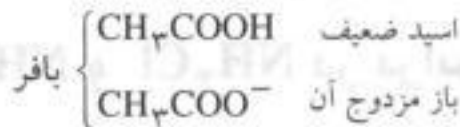
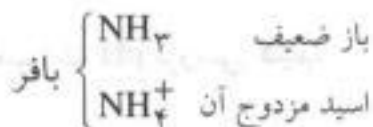
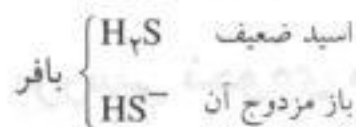
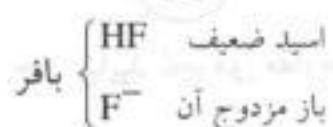
بافر { H_2S اسید ضعیف
KHS نمک آن

بافر { CH_3COOH اسید ضعیف
 CH_3COONa نمک آن

در قسمت‌های بعد توضیح خواهیم داد که یون‌هایی که آبکافت نمی‌شوند (مانند Na^+ ، K^+ و Cl^-) نقشی در چگونگی مقاومت محلول بافر در برابر تغییرات pH ندارند و این یون‌ها در واقع، یون ناظر یا تماشاچی هستند. اگر این یون‌ها را حذف کنیم بافرهای فوق به صورت صفحه‌ی بعد در می‌آیند. در واقع می‌توان گفت که محلول یک اسید ضعیف (مانند HF) و باز مزدوج آن (یعنی F^-) و یا محلول یک باز ضعیف (مانند NH_3) و اسید مزدوج آن (یعنی NH_4^+) بافر محسوب می‌شوند.

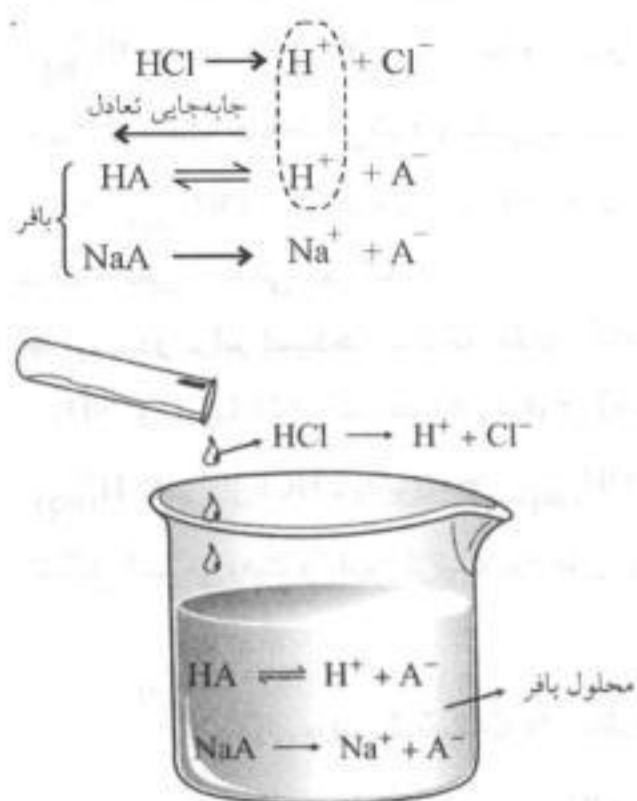


شکل (۲۱) - با اضافه کردن چند قطره اسید یا باز به آب، pH آن شدیداً تغییر می‌کند ولی با اضافه کردن چند قطره اسید یا باز به محلول بافر، pH تغییر چندانی نمی‌کند.



حال ببینیم چگونه یک محلول بافر در برابر تغییرات pH مقاومت می‌کند.

بررسی نحوه‌ی مقاومت محلول بافر (HA و NaA) در برابر تغییرات pH



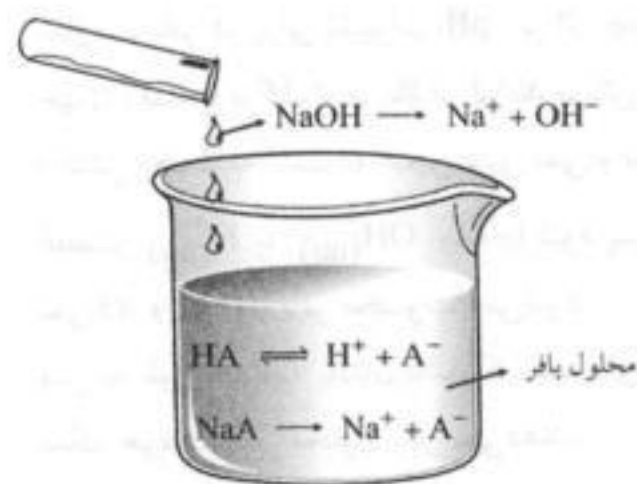
در یک محلول بافر مانند مخلوط اسید ضعیف HA و نمک آن (NaA) چگونگی مقاومت در برابر اسیدها و بازها به صورت زیر است:

● **آ- در برابر اسیدها:** به شکل مقابل نگاه کنید. با اضافه نمودن یک اسید (مانند HCl) به محلول بافر، یون‌های H⁺ مربوط به HCl باعث افزایش غلظت یون H⁺ می‌شوند و تعادل مربوط به HA در جهت برگشت جابه‌جا می‌شود لذا با مصرف H⁺، pH محلول تغییر چندانی نمی‌کند. به بیان دیگر با اضافه نمودن HCl، یون‌های A⁻ موجود در محلول بافر با جذب یون‌های H⁺، آبکافت شده و تبدیل به اسید ضعیف HA می‌شوند لذا با مصرف H⁺ بیگانه، pH محلول بافر تغییر چندانی نمی‌کند. (البته واقعیت این است که pH محلول بافر به میزان بسیار کمی تغییر می‌کند. زیرا یون‌های H⁺ بیگانه به‌طور کامل مصرف نمی‌شوند اما با دقتی که در صنایع مختلف موردنظر ما است، می‌توان گفت که pH محلول بافر تقریباً تغییری نمی‌کند.)

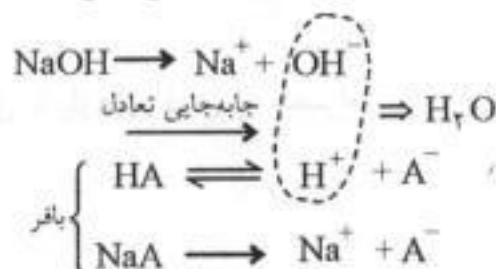


پیششید! با توجه به توضیحات شما به هنگام اضافه نمودن یک اسید (مانند HCl)، برای ثابت نگه داشتن pH، همه‌ی کارها را اسید ضعیف (HA) انجام داد. پس در این میان نمک مربوط به اسید ضعیف (یعنی NaA) هیچ‌کاره به نظر می‌رسد.

اتفاقاً با توجه به توضیحات فوق، عامل اصلی که مانع تغییر pH شد نمک NaA بود نه اسید HA! علت این است که اسید بافر (HA) یک اسید ضعیف است و به میزان بسیار کمی تفکیک یونی می‌شود پس یون A⁻ حاصل از تفکیک یونی HA بسیار ناچیز است و برای واکنش با یون‌های H⁺ بیگانه کافی نیست یعنی اگر در محلول، فقط HA داشتیم، تعداد کمی از یون‌های H⁺ بیگانه، برای از بین بردن یون‌های ناچیز A⁻ موجود در محلول کافی بودند و یون‌های H⁺ بعدی باعث تغییر شدید pH می‌شدند. اما در حضور نمک NaA، که به خوبی تفکیک می‌شود، مقدار زیادی A⁻(aq) حاصل می‌شود که این یون‌ها می‌توانند با جذب مقدار زیادی H⁺(aq) بیگانه، مانع تغییر pH شوند.



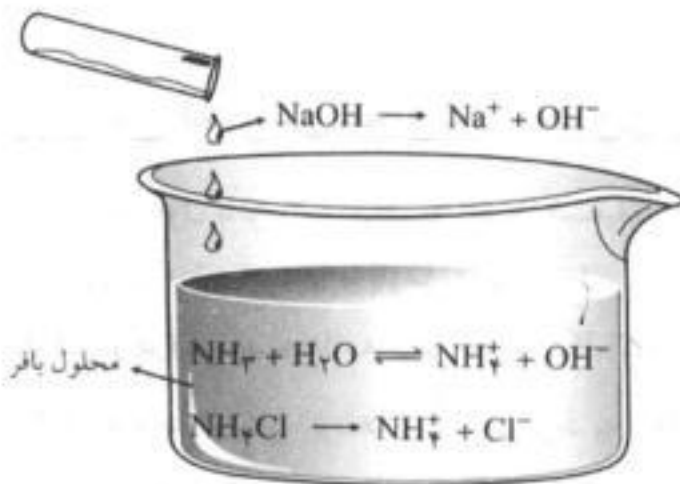
● **ب- در برابر بازها:** با اضافه نمودن یک باز (مانند NaOH) به محلول بافر، یون‌های OH⁻ مربوط به NaOH با یون‌های H⁺ موجود در محلول بافر خنثی شده و تبدیل به آب می‌شوند البته با مصرف H⁺، تعادل HA در جهت رفت جابه‌جا شده و با تولید H⁺، کاهش [H⁺] را جبران می‌کند در نتیجه pH تغییر چندانی نمی‌کند.



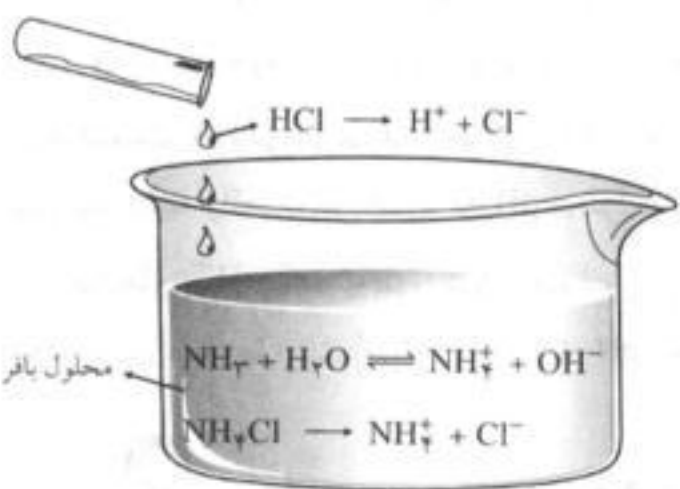
حال بیاید نحوه‌ی مقاومت محلول بافر دیگری را در برابر تغییرات pH بررسی کنیم.

بررسی نحوه‌ی مقاومت محلول بافر NH_3 و NH_4Cl در برابر تغییرات pH

یکی از معروف‌ترین محلول‌های بافر، محلول آمونیاک (NH_3) و آمونیوم کلرید (NH_4Cl) است. که نحوه‌ی مقاومت آن در برابر اسیدها و بازها به صورت زیر است:



● **آ- در برابر بازها:** به شکل مقابل نگاه کنید. اگر به محلول بافر (NH_3 و NH_4Cl) چند قطره باز قوی (مانند NaOH) اضافه کنیم، غلظت یون $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ در سامانه‌ی بافری زیاد شده و طبق اصل لوشاتلیه تعادل بافر در جهت برگشت جابه‌جا می‌شود و بدین ترتیب با مصرف یون $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ بیگانه، غلظت $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ و در نتیجه $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ تقریباً ثابت باقی می‌ماند و pH محلول تغییر چندانی نمی‌کند.



● **ب- در برابر اسیدها:** به شکل مقابل نگاه کنید. چنانچه به محلول بافر (NH_3 و NH_4Cl) چند قطره اسید قوی (مانند HCl) اضافه کنیم، یون‌های $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ ناشی از HCl ، با یون‌های $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ موجود در بافر واکنش داده و تشکیل آب می‌دهند و بدین ترتیب یون‌های $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ بیگانه مصرف می‌شوند.

ولی با این توضیحات pH بافر باید تغییر کند زیرا به هر حال مقداری از یون‌های $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ در محلول بافر از بین رفته‌اند و تبدیل به H_2O شده‌اند.



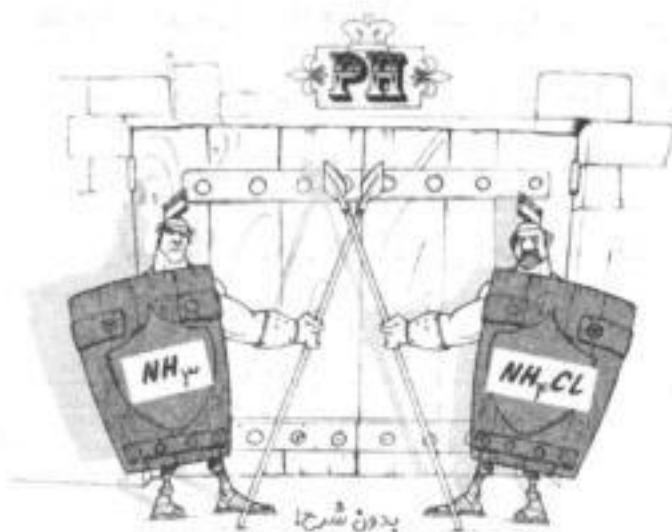
توضیحات من هنوز تمام نشده بود! بله، داشتم می‌گفتم!

یون‌های $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ موجود در بافر، با یون‌های $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ بیگانه واکنش می‌دهند و تشکیل آب می‌دهند. از طرفی به دلیل مصرف یون‌های $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ ، تعادل بافر در جهت رفت یعنی در جهت یونش آمونیاک جابه‌جا می‌شود و بدین ترتیب جای خالی یون‌های $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ مصرفی پر می‌شود و در مجموع pH محلول بافر، تغییر چندانی نمی‌کند.



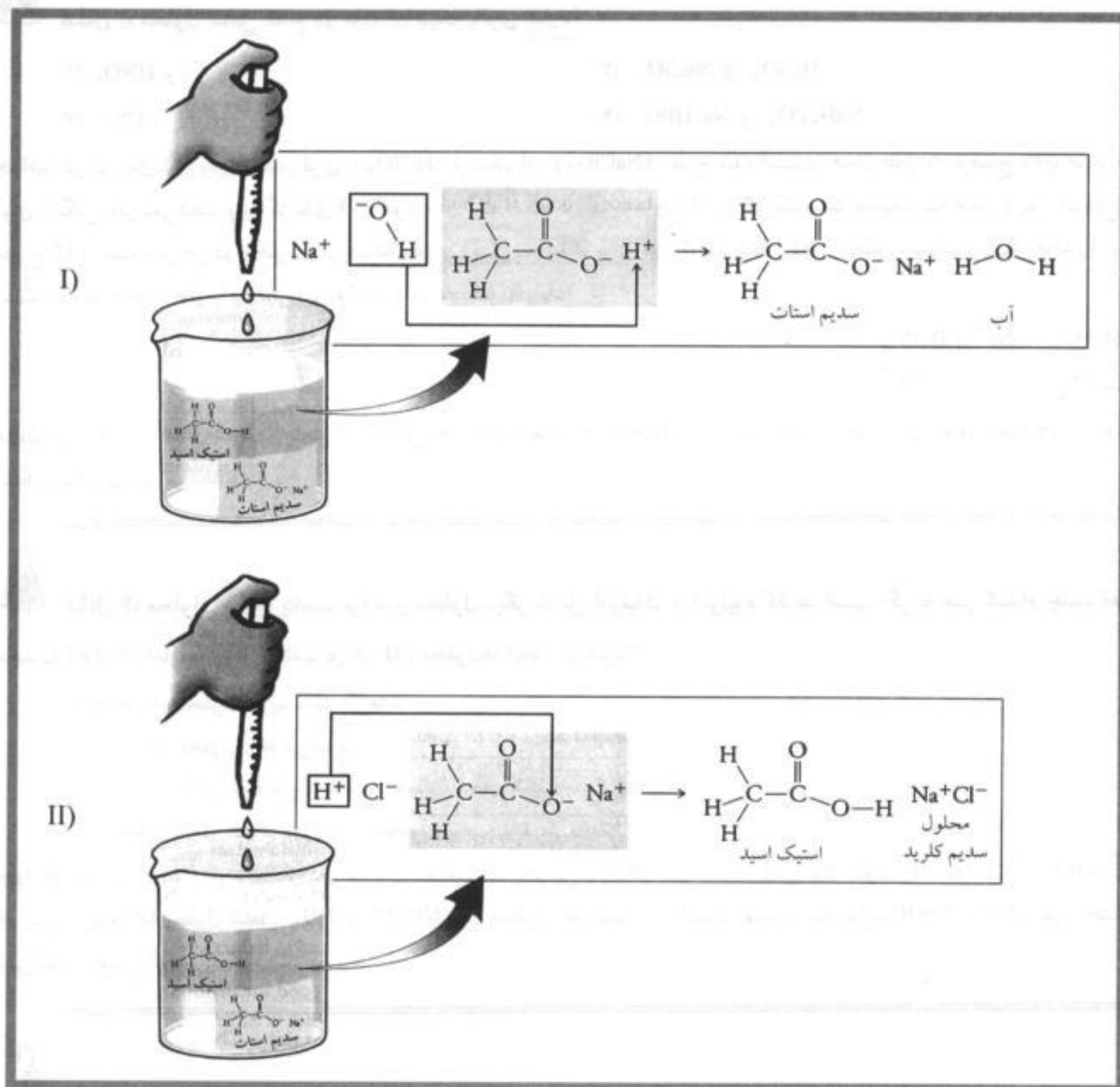
پیششید، من یک سؤال کلی در مورد محلول‌های بافر دارم. چرا در محلول‌های بافر اصراً داریم که اسید یا باز مربوطه حتماً ضعیف باشد؟ یعنی چرا اسیدهای قوی یا بازهای قوی به همراه نمک خود تشکیل بافر نمی‌دهند؟

مقاومت بافر در برابر تغییرات pH، بر اثر جابه‌جایی تعادل اسید یا باز در جهت رفت یا برگشت می‌باشد. فرایند یونش اسید قوی یا باز قوی یک واکنش یک‌طرفه است به همین دلیل نمی‌تواند در برابر کم یا زیاد شدن غلظت $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ یا $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ جابه‌جا شود پس در برابر تغییرات pH مقاومت نمی‌کند و محلول بافر محسوب نمی‌شود. پس به طور خلاصه یادتان باشد که اسیدهای قوی یا بازهای قوی به همراه نمک خود تشکیل محلول بافر نمی‌دهند.



اسید قوی HNO_3
 نمک آن NaNO_3
 بافر نیست!

باز قوی KOH
 نمک آن KCl
 بافر نیست!

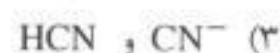
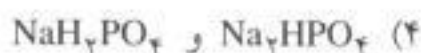
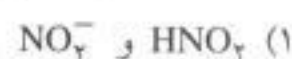
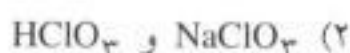


شکل (۲۲) - نحوه‌ی مقاومت محلول بافر شامل استیک اسید و سدیم استات (I) در برابر بازها، OH^- بیگانه توسط H^+ ناشی از یونش استیک اسید خنثی می‌شود. (II) در برابر اسیدها، H^+ بیگانه توسط یون استات جذب و خنثی می‌شود.

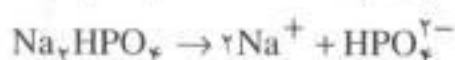
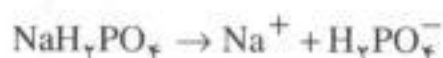
ظرفیت بافر! به حداکثر اسید یا بازی گفته می‌شود که می‌توان به یک محلول بافر اضافه نمود، بدون آن که pH آن تغییر شدیدی کند. هیچ بافری ظرفیت نامحدود ندارد، یعنی اگر به هر بافری، بیش از حد، اسید یا باز اضافه کنید pH آن تغییر خواهد کرد. پس یادتان باشد که مقاومت محلول بافر در برابر تغییرات pH تا حد معینی صورت می‌گیرد. خوب، حالا با حل چند تست موافقت کنید!



مثال ۱: محلول شامل کدام دو ماده خاصیت بافری ندارد؟



جواب: در گزینه‌ی (۲) یک اسیدی قوی (HClO_3) و نمک آن (NaClO_3) مطرح شده است و همان طور که توضیح دادم، اسیدهای قوی تشکیل بافر نمی‌دهند پس گزینه‌ی (۲) جواب درست است. در گزینه‌های (۱) و (۳) یک اسید ضعیف به همراه باز مزدوج آن مطرح شده است پس هر دو محلول بافر هستند. در مورد گزینه‌ی (۴) برای این که تشخیص دهید محلول مورد نظر یک محلول بافر است ابتدا مواد مورد نظر را به صورت تفکیک شده در نظر بگیرید:



همان طور که مشاهده می‌شود، گزینه‌ی (۴) شامل یک اسید ضعیف (H_2PO_4^-) و باز مزدوج آن (یعنی HPO_4^{2-}) است که در مجموع تشکیل محلول بافر می‌دهند.



مثال ۲: محلولی شامل پتاسیم برمید و محلول دیگر شامل آمونیاک و آمونیوم کلرید است. اگر به هر کدام چند قطره

محلول NaOH اضافه کنیم، چه تغییری در pH محلول‌ها ایجاد می‌شود؟

(۱) در هر دو محلول تقریباً ثابت می‌ماند.

(۲) در هر دو محلول زیاد می‌شود.

(۳) در محلول اولی زیاد می‌شود اما در محلول دومی تغییر چندانی نمی‌کند.

(۴) در محلول اولی کم می‌شود و در محلول دومی ثابت می‌ماند.

جواب: محلول پتاسیم برمید (KBr) یک محلول بافر نیست، بنابراین با اضافه نمودن چند قطره باز قوی (NaOH) به آن، pH محلول افزایش می‌یابد. اما محلول شامل NH_3 و NH_4Cl یک محلول بافر است و با اضافه نمودن چند قطره NaOH ، pH آن تغییر چندانی نمی‌کند، بنابراین گزینه‌ی (۳) درست است.



مثال ۳: با اضافه نمودن چند قطره هیدروکلریک اسید به محلول آمونیاک و آمونیوم کلرید، کدام گزینه رخ می‌دهد؟

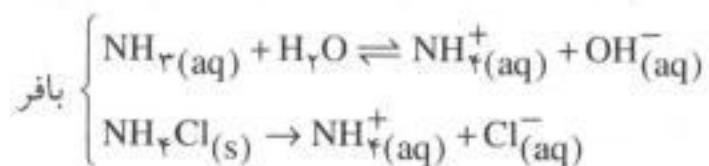
(۲) میزان یونش آمونیاک کم می‌شود.

(۴) غلظت اسید مزدوج آمونیاک زیاد می‌شود.

(۱) غلظت $\text{NH}_3(\text{aq})$ افزایش می‌یابد.

(۳) غلظت $\text{OH}^-(\text{aq})$ افزایش می‌یابد.

جواب: ابتدا نگاهی به تعادل موجود در بافر بیندازیم:



با اضافه نمودن هیدروکلریک اسید (HCl)، یون‌های $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ ناشی از HCl با یون‌های $\text{OH}^-(\text{aq})$ موجود در بافر واکنش داده و تشکیل آب (H_2O) می‌دهند. جابه‌جایی تعادل آمونیاک در جهت رفت نیز یون‌های $\text{OH}^-(\text{aq})$ مصرفی را جبران می‌کند و در نتیجه pH محلول تغییر چندانی نمی‌کند. ضمن جابه‌جایی تعادل آمونیاک در جهت رفت، غلظت اسید مزدوج آمونیاک (یعنی NH_4^+) زیاد می‌شود، بنابراین گزینه‌ی (۴) درست است.

بررسی سایر گزینه‌ها:

- گزینه‌ی (۱): به دلیل جابه‌جایی واکنش یونش آمونیاک در جهت رفت، غلظت $\text{NH}_3(\text{aq})$ کاهش می‌یابد.
 گزینه‌ی (۲): جابه‌جایی واکنش یونش آمونیاک در جهت رفت، به معنی افزایش میزان یونش آمونیاک است.
 گزینه‌ی (۳): با توجه به این که pH محلول تقریباً ثابت باقی می‌ماند غلظت $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ و $\text{OH}^-(\text{aq})$ نیز بدون تغییر باقی می‌ماند.



مثال ۴: با توجه به شکل مقابل، محلول موجود در

ظرف‌های (I) و (II) به ترتیب شامل چه موادی هستند؟

(۱) NaF و مخلوط شامل $\text{NH}_4\text{Cl} / \text{NH}_3$

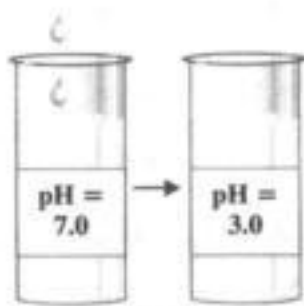
(۲) KCl و مخلوط شامل $\text{HNO}_3 / \text{NaNO}_3$

(۳) KNO_3 و مخلوط شامل NaF / HF

(۴) H_2O خالص و مخلوط شامل $\text{KHSO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4$



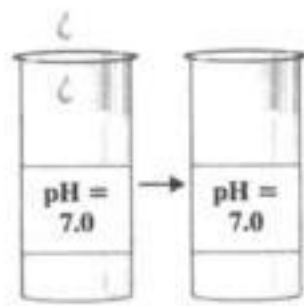
اسید قوی



(I)



اسید قوی

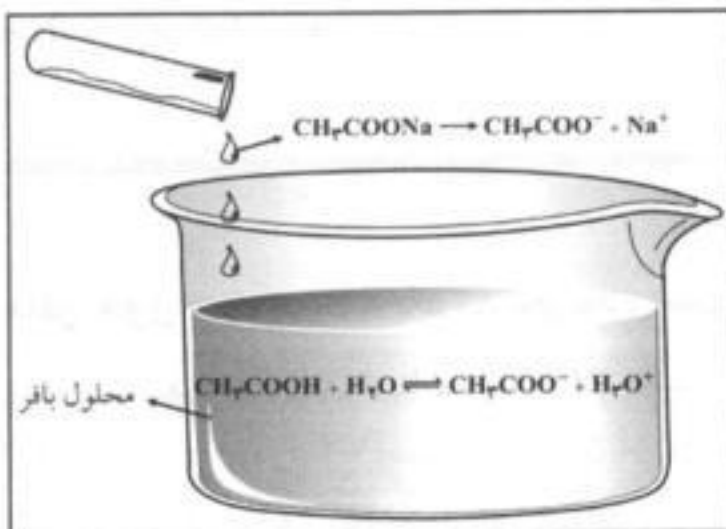


(II)

جواب: در شکل (I) محلول اولیه یک محلول خنثی با $\text{pH} = 7$ است. پس گزینه‌ی (۱) قابل قبول نیست. زیرا NaF یک نمک قلیایی با pH بزرگ‌تر از ۷ است. محلول موجود در ظرف (I) فاقد خاصیت بافری بوده است به همین دلیل با افزودن چند قطره اسید، آن شدیداً تغییر کرده است. اما در ظرف (II) با افزودن چند قطره اسید، pH محلول تغییری نکرده است پس محلول موجود در ظرف (II) باید یک بافر باشد گزینه‌های (۲) و (۴) فاقد سامانه‌ی بافری هستند زیرا HNO_3 و یا H_2SO_4 اسیدهایی قوی هستند و تشکیل بافر نمی‌دهند. اما مخلوط HF و NaF یک سامانه‌ی بافری را تشکیل می‌دهند پس گزینه‌ی (۳) درست است.

بررسی تغییر pH ضمن تهیه‌ی محلول بافر

یکی از معروف‌ترین محلول‌های بافر، محلول استیک اسید (CH_3COOH) به همراه سدیم استات $(\text{CH}_3\text{COONa})$ است. حال فرض کنید که در حال تهیه‌ی این محلول بافر هستیم، به عبارت دیگر فرض کنید به محلولی از استیک اسید، مقداری سدیم استات اضافه می‌کنیم. به نظر شما ضمن افزودن سدیم استات به محلول استیک اسید، pH محلول چه تغییری می‌کند؟



آقا اجازه! به نظر من pH محلول هیچ تغییری نمی‌کند چون محلول استیک اسید به همراه سدیم استات تشکیل یک محلول بافر می‌دهد و محلول بافر هم در برابر تغییرات pH مقاومت می‌کند.

نه خیر! توضیحات شما غلط است. توجه داشته باشید که محلول اولیه‌ی ما محلول استیک اسید (CH_3COOH) است که به تنهایی بافر محسوب نمی‌شود. با اضافه کردن سدیم استات $(\text{CH}_3\text{COONa})$ ما تازه می‌خواهیم محلول بافر تهیه کنیم.

پس بگذارید من توضیح دهم. هنگامی که به محلول استیک اسید (CH_3COOH) ، مقداری سدیم استات $(\text{CH}_3\text{COONa})$ اضافه می‌کنیم به دلیل زیاد شدن غلظت یون استات $(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ ، تعادل مربوط به یونش اسید طبق اصل لوشاتلیه در جهت برگشت جابه‌جا می‌شود، بنابراین غلظت $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ کم و در نتیجه pH محلول زیاد می‌شود.

آفرین، عالی بود. همان‌طور که مشاهده می‌شود ضمن **تهیه** محلول بافر، pH محلول تغییر می‌کند، اما بعد از این که نمک مربوطه (CH_3COONa) به اسید ضعیف (CH_3COOH) افزوده شد محلول حاصل یک محلول بافر است که دیگر شوخی سرش نمی‌شود! یعنی در برابر اسید یا باز بیگانه مقاومت نشان می‌دهد و pH آن دچار تغییر چندانی نمی‌شود.



مثال: اگر به تعادل یونی: $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$ مقدار کمی سدیم استات افزوده شود کدام مورد پیش می‌آید؟ (کنکور ریاضی سراسری - ۸۳)

(۱) تعادل در جهت رفت جابه‌جا می‌شود و pH محلول کاهش می‌یابد.

(۲) مقدار CH_3COOH و pH محلول افزایش می‌یابد.

(۳) تعدادی از یون‌های CH_3COO^- با یون‌های H^+ ترکیب می‌شوند و pH محلول ثابت می‌ماند.

(۴) با توجه به اصل لوشاتلیه، یون استات از افزایش pH محلول جلوگیری می‌کند.

جواب: با اضافه نمودن سدیم استات، غلظت یون استات (CH_3COO^-) زیاد شده و طبق اصل لوشاتلیه واکنش در جهت برگشت جابه‌جا می‌شود بنابراین غلظت مولکول‌های تفکیک نشده‌ی استیک اسید (یعنی CH_3COOH) زیاد می‌شود. از طرفی به دلیل مصرف $\text{H}^+(\text{aq})$ ، pH محلول افزایش می‌یابد پس گزینه‌ی (۲) درست است.



مثال: یک محلول بافر شامل سدیم استات و استیک اسید را در نظر بگیرید. شکل مقابل طرحی برای بیان نحوه‌ی مقاومت این بافر در برابر اسیدها و بازها است. آیا می‌توانید این شکل را شرح دهید؟

جواب: بی‌جواب! (خودتان فکر کنید)



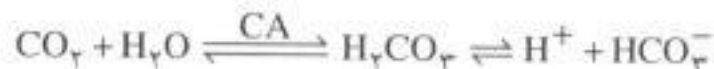
بافر خون: خون انسان به یک سامانه‌ی بافری مجهز است. سامانه‌ی بافری خون را می‌توان شامل کربنیک اسید (H_2CO_3) و باز

مزدوج آن یعنی هیدروژن کربنات (HCO_3^-) دانست.

pH خون انسان حدود ۷/۴ است و بافر بودن آن باعث می‌شود که با مصرف دارو، خوردن میوه‌ها و برخی مواد غذایی pH خون حدود

۷/۴ باقی بماند. توجه داشته باشید که اگر pH خون از ۷/۴ انحراف قابل توجهی داشته باشد خطر مرگ وجود دارد.

تنظیم میزان اسیدی بودن خون بر عهده‌ی پروتئینی به نام **کربنیک آنهیدراز (CA)** است. این پروتئین کاتالیزگر واکنش زیر است.



۵ لیتر خون انسان حداکثر می‌تواند افزایش ۱۵۰ mL محلول 1 mol.L^{-1}

هیدروکلریک اسید را از طریق سامانه‌ی بافری خود بپذیرد!





مثال: با تزریق یک آمپول اسیدی، pH خون انسان تغییر چندانی نمی‌کند. علت چیست؟

- (۱) یون‌های $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ موجود در خون با یون‌های $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ موجود در آمپول اسیدی واکنش داده و تشکیل آب می‌دهند.
 - (۲) یون‌های $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$ موجود در خون با یون‌های $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ موجود در آمپول اسیدی واکنش داده و تشکیل H_2CO_3 می‌دهند.
 - (۳) مولکول‌های H_2CO_3 موجود در سامانه‌ی بافری خون، یونش می‌یابند و با تولید $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ مانع تغییر pH می‌شوند.
 - (۴) یون‌های HCO_3^- موجود در سامانه‌ی بافری، تفکیک می‌شوند و با تولید $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ مانع تغییر pH می‌شوند.
- جواب:** با تزریق آمپول اسیدی، غلظت $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ در سامانه‌ی بافری زیاد شده، در نتیجه، طبق اصل لوشاتلیه، سامانه‌ی بافری خون در جهت برگشت جابه‌جا می‌شود به عبارت دیگر یون $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$ با یون‌های $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ واکنش داده و تشکیل $\text{H}_2\text{CO}_3_{(\text{aq})}$ می‌دهند و بدین ترتیب با مصرف $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ بیگانه، pH خون تغییر چندانی نمی‌کند.

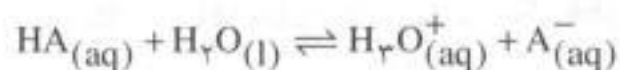


آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۴۲ تا ۴۴ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

● **معادله‌ی هندرسون - هسل باخ!** برای محاسبه‌ی pH محلول بافر یک اسید ضعیف (HA) و نمک آن (NaA) می‌توان از معادله‌ی زیر که به معادله‌ی هندرسون - هسل باخ معروف است استفاده نمود.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

برای اثبات این معادله، ابتدا واکنش یونش اسید ضعیف (HA) را در نظر بگیرید:



رابطه‌ی ثابت تعادل برای این واکنش به صورت زیر است:

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

اگر از طرفین معادله‌ی فوق منفی لگاریتم (-log) بگیریم، خواهیم داشت:

$$-\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = -\log K_a \Rightarrow -(\log[\text{H}_3\text{O}^+] + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}) = -\log K_a$$

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

اگر به جای -log از نماد p استفاده کنیم، خواهیم داشت:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

نکته: اگر در یک محلول بافر، غلظت اسید (HA) و باز مزدوج آن (A^-) یکسان باشد، pH محلول بافر برابر

pK_a اسید خواهد بود.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \text{pK}_a + \log 1 = \text{pK}_a + 0 \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a$$



مثال: در یک محلول بافر غلظت هیدروفلوئوریک اسید برابر ۰/۰۱ مول بر لیتر و غلظت سدیم فلئورید برابر ۰/۱ مول بر لیتر است. اگر بدانیم pK_a برای محلول هیدروفلوئوریک اسید در دمای آزمایش برابر ۳/۲۵ است، pH این محلول بافر را تعیین کنید.

جواب: با توجه به این که سدیم فلئورید، به عنوان یک نمک، به طور کامل تفکیک می شود می توان غلظت یون F^- را برابر غلظت سدیم فلئورید در نظر گرفت. پس طبق معادله ی هندرسون - هسل باخ داریم:

$$pH = pK_a + \log \frac{[F^-]}{[HF]} = 3/25 + \log \frac{0/1}{0/01} = 3/25 + \log 10 = 3/25 + 1 = 4/25$$

آدرس تستی: لطفاً تست های ۴۵ و ۴۶ در پایان این بخش را حل فرمایید.

سنجش حجمی اسید - باز و بررسی منحنی های آن

سنجش حجمی^۱ یکی از مباحث دشوار کتاب درسی است پس خواهش من این است که مطالب این مبحث را با سرعت کم و دقت بسیار زیاد بخوانید.

قبل از بررسی سنجش حجمی لازم است که چند مطلب مقدماتی را بدانید. **توجیه تغییر ناگهانی pH:** به طور کلی اگر pH محلولی بین حدود ۴ تا ۱۰ باشد، افزودن مقدار خیلی کمی (مثلاً یک قطره) اسید یا باز می تواند pH محلول را چندین واحد (مثلاً ۳ تا ۴ واحد) به طرف اسیدی یا بازی ببرد. (البته به شرطی که محلول مورد نظر خاصیت بافری نداشته باشد).

برای مثال در pH حدود ۷ با ریختن یک قطره اسید، pH ممکن است به راحتی از ۷ به ۵ تغییر کند اما در pH حدود یک، باید مقدار قابل توجهی اسید بریزید تا pH یک درجه تغییر کند. حالا خوب حواستان را جمع کنید تا علت این امر را برایتان توضیح دهیم. (اگر حواستان کاملاً جمع نباشد بدجوری قاطی می کنید!)

همان طور که می دانیم تغییرات pH یک مقیاس لگاریتمی است پس هنگامی که می خواهیم pH را یک درجه اسیدی تر کنیم باید غلظت $[H^+]$ را ده برابر کنیم. به عنوان مثال هنگامی که می خواهیم pH را از ۷ به ۶ برسانیم باید غلظت H^+ را از 10^{-7} مولار (یعنی ۰/۰۰۰۰۰۰۱ مولار) به 10^{-6} مولار (یعنی ۰/۰۰۰۰۰۰۱ مولار) برسانیم که تفاضل $[H^+]$ در این دو pH بسیار ناچیز (۰/۰۰۰۰۰۰۹ مولار) است که یک قطره اسید می تواند حاوی این مقدار ناچیز $[H^+]$ باشد به همین دلیل یک قطره اسید به راحتی pH را از ۷ به ۶ تغییر می دهد.

اما در محدوده ی کاملاً اسیدی یا کاملاً بازی، غلظت H^+ یا OH^- نسبتاً زیاد است لذا ده برابر کردن آن نیاز به مقدار بیشتری از اسید یا باز دارد. به عنوان مثال هنگامی که می خواهیم pH محلول یک اسید را از یک به صفر برسانیم باید غلظت H^+ را از 10^{-1} مولار (یعنی ۰/۱ مولار) به 10^0 مولار (یعنی ۱ مولار) برسانیم که تفاضل $[H^+]$ در این دو pH، برابر ۰/۹ مولار است و ۰/۹ مولار اسید مقدار آن چنان کمی هم نیست! پس باید مقدار قابل توجهی اسید اضافه کنیم که بتواند اختلاف ۰/۹ مولار $[H^+]$ را در محیط تأمین کند.

۱- البته در واقع مقداری یون F^- از یونش HF نیز حاصل می شود اما چون مقدار آن بسیار کم است، از آن صرف نظر می کنیم.



پیششید! ولی در pH های نزدیک ۱۴، غلظت $[H_3O^+]$ بسیار کوچک‌تر می‌شود پس قاعدتاً تغییر pH در این محدوده باید بسیار راحت‌تر باشد.

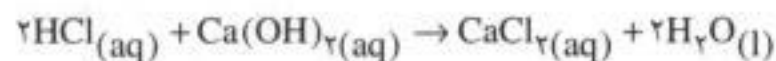
در pH های نزدیک ۱۴ تغییر غلظت $[OH^-]$ مشکل است. به عنوان مثال اگر بخواهیم pH محلول یک باز را از ۱۳ به ۱۴ برسانیم باید غلظت OH^- را از 10^{-1} مولار (یعنی ۰/۱ مولار) به 10^0 مولار (یعنی ۱ مولار) برسانیم که تفاضل $[OH^-]$ در این دو pH، برابر ۰/۹ مولار است لذا باید مقدار نسبتاً زیادی باز اضافه کنیم تا بتواند اختلاف ۰/۹ مولار $[OH^-]$ را فراهم کند.
فرمول سنجش حجمی اسید - باز: هنگامی که اسیدها و بازها یکدیگر را خنثی می‌کنند، رابطه‌ی زیر برقرار می‌شود:

$$\frac{M_1 V_1}{a_1} = \frac{M_2 V_2}{a_2}$$

در رابطه‌ی فوق، M_1 و M_2 غلظت مولی دو محلول، V_1 و V_2 حجم دو محلول برحسب لیتر (یا میلی‌لیتر)، a_1 و a_2 ضریب دو ماده در معادله‌ی موازنه شده‌ی واکنش هستند. برای این‌که فرمول فوق را بهتر درک کنید یک مثال حل می‌کنیم.



مثال: برای خنثی نمودن ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۴ مول بر لیتر هیدروکلریک اسید، چند میلی‌لیتر محلول کلسیم هیدروکسید ۰/۲ مول بر لیتر لازم است؟



جواب: ابتدا معادله‌ی واکنش و اطلاعات داده شده را می‌نویسیم:

$$HCl \begin{cases} M_1 = 0.04 \text{ mol.L}^{-1} \\ V_1 = 100 \text{ mL} \\ a_1 = 2 \end{cases}$$

$$Ca(OH)_2 \begin{cases} M_2 = 0.2 \text{ mol.L}^{-1} \\ V_2 = ? \\ a_2 = 1 \end{cases}$$

با توجه به فرمول خنثی شدن می‌توان نوشت:

$$\frac{M_1 V_1}{a_1} = \frac{M_2 V_2}{a_2} \Rightarrow \frac{0.04 \times 100}{2} = \frac{0.2 \times V_2}{1} \Rightarrow V_2 = 10 \text{ mL}$$

یک سوء تفاهم بزرگ!

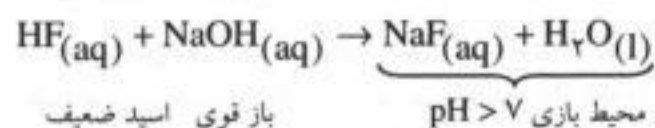
بسیاری از دانش‌پژوهان تصور می‌کنند هنگامی که می‌گوییم اسید و باز یکدیگر را خنثی می‌کنند، بدین معنی است که محلول به‌دست آمده یک محلول خنثی با pH حدود ۷ است. در حالی که چنین نیست! **حالا خوب دقت کنید!** هنگامی که می‌گوییم یک اسید و باز یکدیگر را خنثی می‌کنند بدین معنی است که بین اسید و باز رابطه‌ی زیر برقرار شده است:

$$\frac{M_1 V_1}{a_1} = \frac{M_2 V_2}{a_2}$$

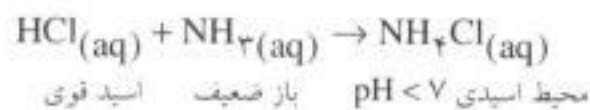
اسید باز

اما با خنثی شدن اسید و باز، الزاماً یک محیط خنثی با pH حدود ۷ به‌وجود نمی‌آید. زیرا با خنثی شدن اسید و باز، یک نمک به‌دست می‌آید که با توجه به وضعیت آبکافت نمک حاصل، محلول ممکن است خاصیت اسیدی یا بازی یا خنثی داشته باشند.

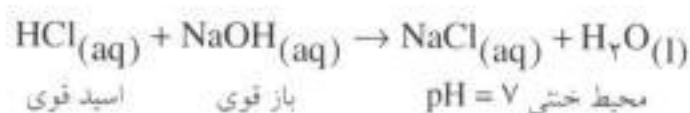
به عنوان مثال هنگامی که محلول NaOH (باز قوی) و محلول HF (اسید ضعیف) یکدیگر را خنثی می‌کنند نمک NaF به‌دست می‌آید که این نمک آبکافت شده و محیط را قلیایی می‌کند به‌عبارت دیگر بعد از این‌که NaOH و HF اثر یکدیگر را خنثی کردند محلولی به‌دست می‌آید که حاوی NaF است و pH آن بزرگ‌تر از ۷ است زیرا NaF یک نمک قلیایی است.



همچنین هنگامی که محلول HCl (اسید قوی) و محلول NH_3 (باز ضعیف) یکدیگر را خنثی می کنند نمک NH_4Cl به دست می آید که این نمک آبکافت شده و محیط را اسیدی می کند لذا pH محلول کوچکتر از ۷ خواهد بود:



اما اگر محلول HCl (اسید قوی) و محلول NaOH (باز قوی) یکدیگر را خنثی کنند نمک NaCl به دست می آید که یک نمک خنثی است لذا محلول نهایی نیز خنثی بوده و pH آن برابر ۷ است.



پیششید! با توجه به توضیحات شما، هنگامی که اسید و باز یکدیگر را خنثی می کنند pH محلول حاصل الزاماً برابر ۷ نیست یعنی الزاماً یک محلول خنثی به دست نمی آید. حال سؤال من این است که هنگامی که می گوئیم اسید و باز یکدیگر را خنثی کرده اند به چه معنی است؟

هنگامی که می گوئیم اسید و باز یکدیگر را خنثی کرده اند بدین معنی است که اسید و باز به نسبت استوکیومتری مناسب با یکدیگر واکنش داده اند و بین آنها رابطه‌ی $\frac{M_1 V_1}{a_1} = \frac{M_2 V_2}{a_2}$ برقرار شده است. به عنوان مثال در واکنش $HF + NaOH \rightarrow NaF + H_2O$ ، اگر ۰/۲ مول HF داشته ایم باید ۰/۲ مول NaOH داشته باشیم تا آن را خنثی کند اما pH محلول حاصل برابر ۷ نیست زیرا نمک حاصل (NaF) یک نمک قلیایی است.

نقطه‌ی هم‌ارزی: نقطه‌ای است که در آن اسید و باز به نسبت‌های استوکیومتری مناسب با هم واکنش داده اند و بین آنها رابطه‌ی $\frac{M_1 V_1}{a_1} = \frac{M_2 V_2}{a_2}$ برقرار شده است. با توجه به توضیحات فوق pH نقطه‌ی هم‌ارزی می تواند برابر ۷، یا بزرگتر از ۷ و یا کوچکتر از ۷ باشد که این امر بستگی به آبکافت نمک حاصل دارد.

سنجش حجمی اسید - باز در آزمایشگاه: در آزمایش سنجش حجمی هدف این است که غلظت مولی محلولی از یک اسید یا باز را تعیین کنیم. فرض کنید می خواهیم غلظت مولی محلول معینی از هیدروکلریک اسید (HCl) را تعیین کنیم. بدین منظور به ترتیب زیر عمل می کنیم:

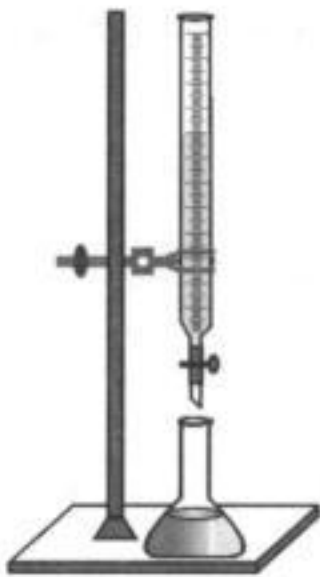
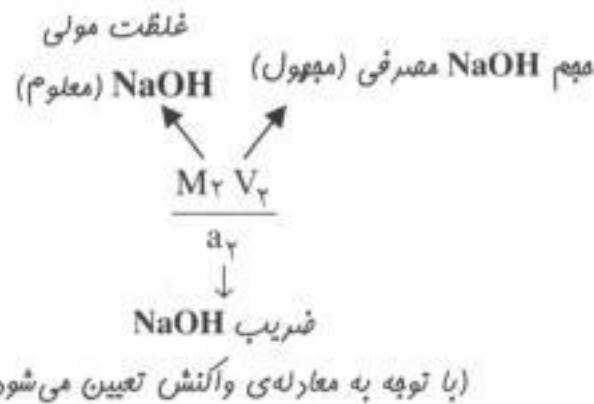
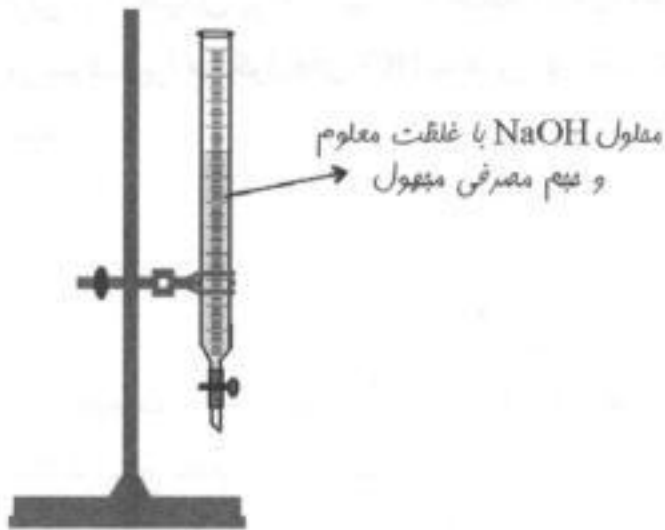
۱- ابتدا **حجم معینی** از محلول موردنظر را در یک ارلن یا بشر^۱ می ریزیم و چند قطره شناساگر (مثلاً فنول فتالین) به آن اضافه می کنیم. در مورد این محلول حجم (V_1) و ضریب استوکیومتری (a_1) مشخص است و قرار است طی آزمایش سنجش حجمی، غلظت مولی آن (یعنی M_1) را به دست آوریم. به این محلول که غلظت مولی آن مجهول است و قرار است غلظت مولی آن را تعیین کنیم، **محلول مجهول** می گویند.



۱- در سنجش های اسید - باز (تیتراسیون) بهتر است از ارلن استفاده کنیم نه بشر. زیرا محلول ریخته شده از بورت (به ظرف زیر بورت) یا محلول ظرف زیر بورت باید به طور کامل یکنواخت باشد، بنابراین ظرف زیر بورت را باید مرتباً تکان دهیم (با حرکت چرخشی) تا همگن شود. تکان دادن ارلن، راحت تر از تکان دادن بشر است زیرا دهانه‌ی ارلن باریک و مخروطی شکل است. اگر از محلول قطره‌هایی جدا شود، به جداره‌ی ارلن برخورد می کند و از ارلن خارج نمی شود. اما دهانه‌ی بشر گشادتر است و احتمال پاشیدن محلول به خارج از بشر وجود دارد.

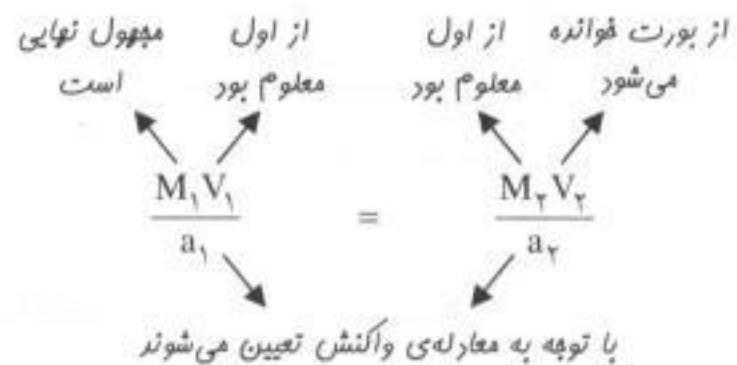
۲- منظور از محلول استاندارد محلولی است که از قبل غلظت آن به طور دقیق مشخص شده است. مقداری از محلول یک باز قوی (مانند NaOH) را در بورت می‌ریزیم. در مورد این محلول غلظت مولی (M_2) و ضریب استوکیومتری (a_2) مشخص است و قرار است طی آزمایش سنجش حجمی، حجم سود مصرفی (یعنی V_2) برای ختنی نمودن HCl را به دست آوریم تا در نهایت به کمک

$$\text{رابطه‌ی } \frac{M_1 V_1}{a_1} = \frac{M_2 V_2}{a_2} \text{، غلظت مولی HCl (یعنی } M_1 \text{) را به دست آوریم.}$$



۳- ارلن را زیر بورت قرار می‌دهیم و شیر بورت را به آرامی باز می‌کنیم تا محلول NaOH، قطره‌قطره بر محلول HCl بریزد. مرتباً ارلن را تکان می‌دهیم تا محلول یکنواخت شود. این عمل را با دقت و حوصله انجام می‌دهیم تا محلول به حد ارغوانی شدن نزدیک شود. از آن لحظه به بعد، پس از ریختن هر قطره محلول NaOH، اگر محلول ارغوانی شد شیر بورت را می‌بندیم و ارلن را تکان می‌دهیم تا محلول یکنواخت شود اگر بر اثر تکان دادن ارلن، محلول بی‌رنگ شد دوباره یک قطره‌ی دیگر NaOH به آن می‌افزاییم و این کار را آنقدر تکرار می‌کنیم تا رنگ ارغوانی به‌طور یکنواخت در محلول باقی بماند و با تکان دادن از بین نرود. در این لحظه می‌گوییم به **نقطه‌ی پایانی** سنجش حجمی رسیده‌ایم یعنی اسید و باز اثر یکدیگر را به‌طور کامل ختنی کرده‌اند. حجم سود مصرفی را از روی بورت می‌خوانیم تا مقدار V_2 مشخص شود و از آنجا می‌توانیم به کمک رابطه‌ی

$$\frac{M_1 V_1}{a_1} = \frac{M_2 V_2}{a_2} \text{ غلظت مولی HCl (یعنی } M_1 \text{) را تعیین کنیم.}$$

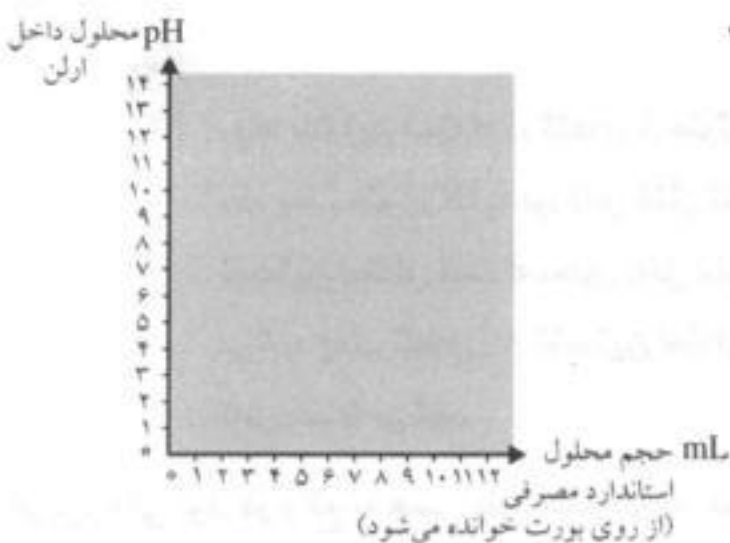


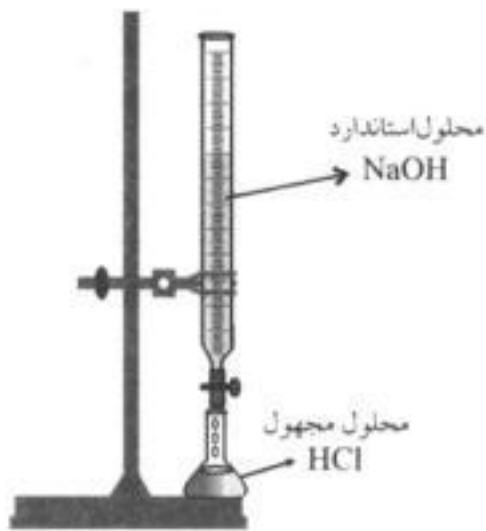
بررسی منحنی تغییرات pH در سنجش‌های حجمی:

شکل نمودارهای سنجش حجمی اسید - باز را در ۳ حالت مختلف بررسی می‌کنیم

۱- سنجش حجمی اسید قوی توسط باز قوی:

قبل از این که به بررسی این حالت و نمودار تغییرات pH بپردازیم، ابتدا لازم است که محور xها و yها را برایتان توضیح دهم. روی محور yها، pH محلول داخل ارلن مطرح است که با اضافه نمودن محلول استاندارد، pH آن به مرور تغییر می‌کند. روی محور xها نیز حجم محلول استاندارد مصرفی مطرح است که از روی بورت خوانده می‌شود.

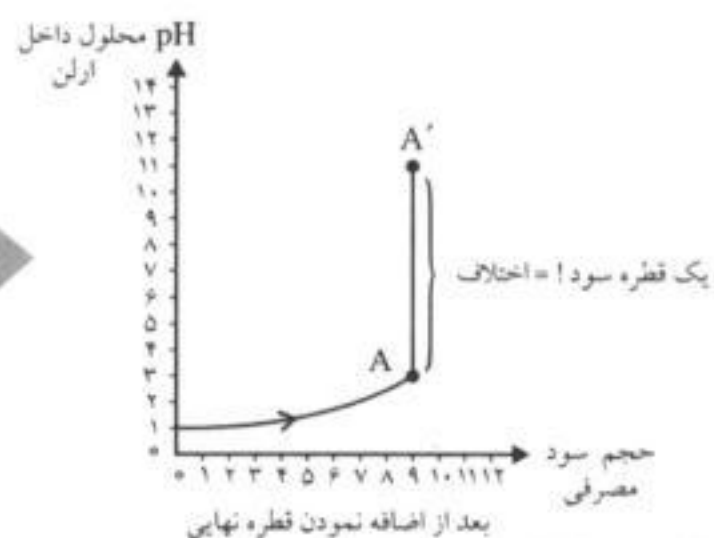




هنگامی که محلولی از هیدروکلریک اسید (HCl) را توسط محلول سدیم هیدروکسید (NaOH) سنجش حجمی می‌کنیم، محلول HCl را در داخل ارلن قرار داده و قطره قطره محلول استاندارد سود به آن اضافه می‌کنیم. طبیعی است که در این حالت pH محلول داخل ارلن ابتدا اسیدی بوده است و با اضافه نمودن NaOH، pH محلول داخل ارلن به مرور زیاد می‌شود، زیرا مولکول‌های HCl به مرور در حال خنثی شدن هستند. به شکل روبه‌رو نگاه کنید.



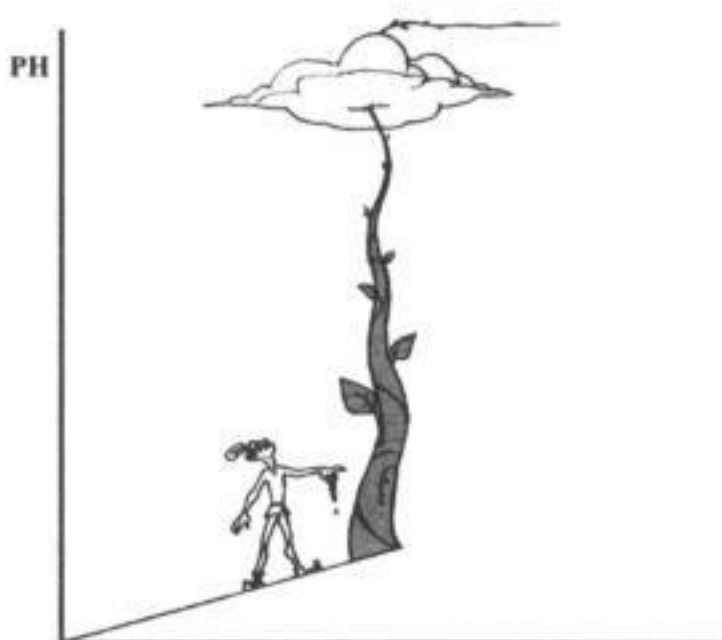
این وضعیت ادامه می‌یابد تا این که pH به حدود ۳ می‌رسد. همان طور که قبلاً توضیح دادم در pH حدود ۳، یک قطره اسید یا باز می‌تواند چندین درجه pH را تغییر دهد. بنابراین در pH حدود ۳، یک قطره NaOH می‌تواند باعث شود pH از حدود ۳ به حدود ۱۱ تغییر کند. به شکل زیر نگاه کنید.



توجه داشته باشید که در نمودار فوق اختلاف بین نقطه‌های A و A' در یک قطره NaOH است، زیرا در بازه‌ی بین حدود ۳ تا ۱۱، یک قطره NaOH می‌تواند چندین درجه، pH را تغییر دهد. تبدیل نقطه‌ی A به نقطه‌ی A' یک لحظه‌ی تاریخی و مهم است! آیا می‌توانید بگویید. چرا؟



پله، علت این است که در نقطه‌ی A هنوز محلول خاصیت اسیدی دارد یعنی هنوز HCl به طور کامل خنثی نشده است اما نقطه‌ی A' نخستین لحظه‌ای است که محلول داخل ارلن از حالت اسیدی خارج می‌شود یعنی نقطه‌ی A' نخستین لحظه‌ای که محلول HCl به طور کامل مصرف می‌شود.

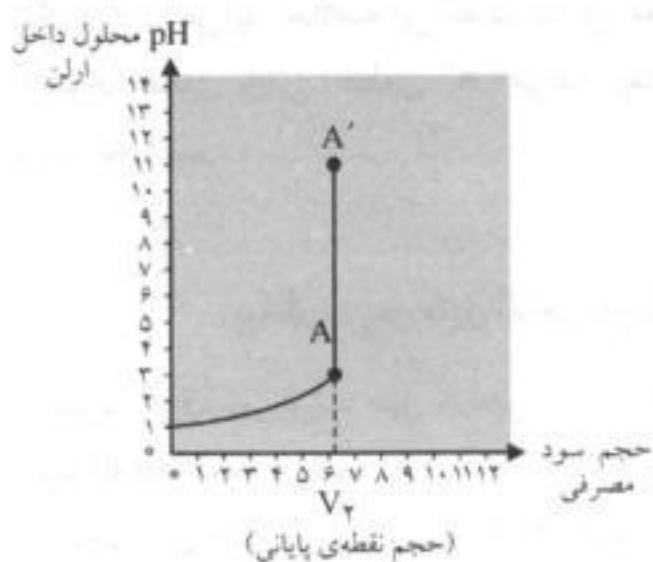


شدت تغییر PH پیرامون نقطه‌ی هم‌ارزی، ما را به یاد ماجرای جک و لوبیای سحرآمیز می‌اندازد!

آفرین، عالی بود. در واقع به همین دلیل است که به نقطه‌ی A'، نقطه‌ی پایانی سنجش حجمی می‌گوییم.



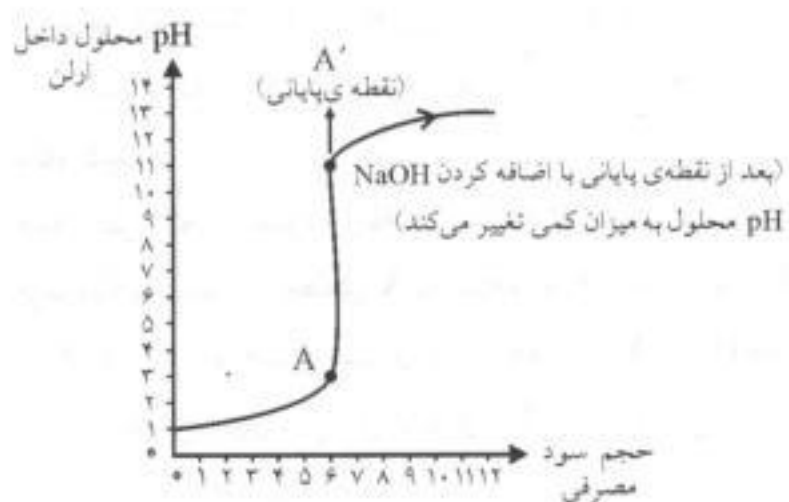
پیششید! در محاسبات چه استفاده‌ای از نقطه‌ی پایانی (A') می‌کنیم؟



حجم نقطه‌ی پایانی (A') روی محور xها، در واقع حجم سود مصرفی برای خشتی نمودن HCl را به ما نشان می‌دهد بنابراین حجم نقطه‌ی پایانی (حجم نقطه‌ی A') همان V_p است که در رابطه‌ی $\frac{M_1 V_1}{a_1} = \frac{M_2 V_2}{a_2}$ قرار می‌دهیم و از آنجا، مجهول نهایی، یعنی غلظت مولی HCl (M_1) را به دست می‌آوریم.



پیششید! اگر بعد از نقطه‌ی پایانی باز هم شیدر پورت را باز کنیم تا محلول سود اضافه شود، منحنی چگونه خواهد شد.



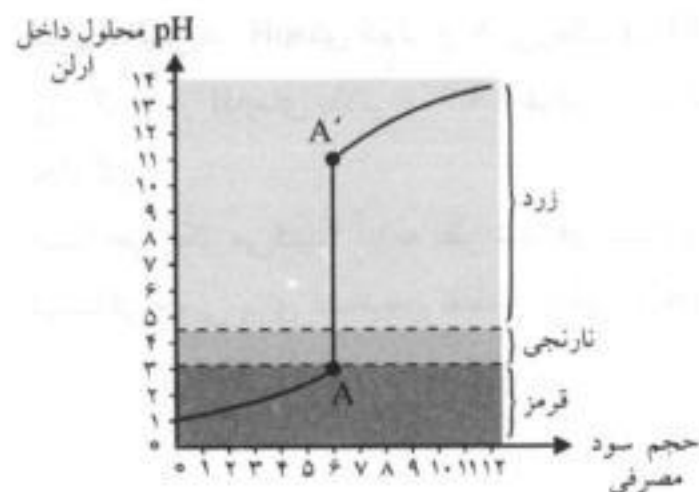
بعد از نقطه‌ی پایانی (نقطه‌ی A') با توجه به این که از بازه‌ی حدود ۳ تا ۱۱ خارج شده‌ایم تغییر pH مشکل می‌شود به همین دلیل نمودار تغییرات pH با شیب کمی حرکت می‌کند.

همان طور که قبلاً گفتیم تبدیل نقطه‌ی A به نقطه‌ی A' برای ما بسیار مهم است. پس ما باید درست در لحظه‌ای که به نقطه‌ی پایانی (نقطه‌ی A) می‌رسیم آزمایش سنجش حجمی را قطع کنیم و حجم سود مصرفی را از روی بورت بخوانیم تا بدین ترتیب V_p را در رابطه‌ی $\frac{M_1 V_1}{a_1} = \frac{M_2 V_2}{a_2}$ قرار داده و از آنجا، غلظت مولی HCl (یعنی M_1) را به دست آوریم.



ولی من فکر می‌کنم که در آزمایشگاه تشخیص نقطه‌ی A' کار دشواری است. زیرا در آزمایشگاه، نمودار فوق چلوی ما نیست بنابراین به این راحتی نمی‌توانیم نقطه‌ی پایانی (نقطه‌ی A') را تشخیص دهیم.

تا شناساگرها هستند جای نگرانی نیست! برای تشخیص نقطه‌ی پایانی (A') شناساگری مناسب است که درست در لحظه‌ی تبدیل نقطه‌ی A به نقطه‌ی A' یعنی به هنگام عبور از قسمت عمودی منحنی، تغییر رنگ دهد تا بدین ترتیب ما را متوجه رسیدن به نقطه‌ی پایانی (نقطه‌ی A) نماید. بگذارید با متیل نارنجی شروع کنیم!



همان طور که قبلاً گفتیم، متیل نارنجی در pHهای کم‌تر از ۳/۱ قرمز رنگ، در pHهای بین ۳/۱ تا ۴/۴ نارنجی رنگ و در pHهای بالاتر از ۴/۴ زرد رنگ است. به شکل روبه‌رو نگاه کنید.

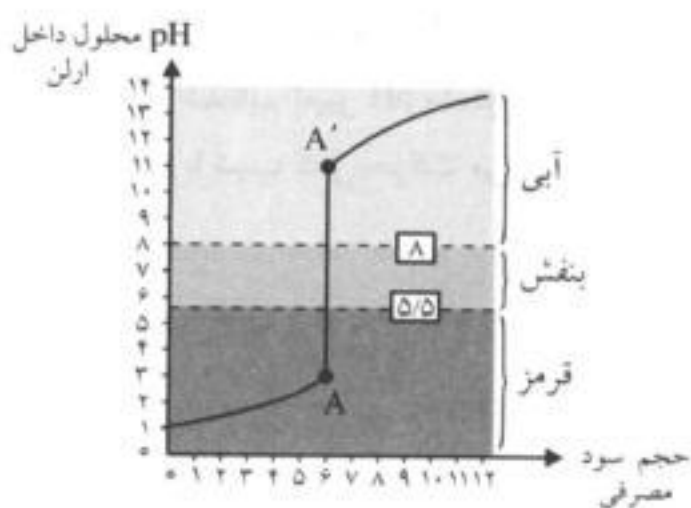
همان طور که از نمودار فوق پیداست، متیل نارنجی از ابتدا تا نقطه‌ی A، قرمز رنگ است. در نقطه‌ی A با اضافه نمودن یک قطره NaOH، یک جهش از A به A' خواهیم داشت و چون نقطه‌ی A' در pH های بالاتر از ۴/۴ قرار دارد، متیل نارنجی در نقطه‌ی A' به رنگ زرد در می‌آید. خلاصه این که در تبدیل نقطه‌ی A به نقطه‌ی A'، رنگ متیل نارنجی از قرمز به زرد تغییر می‌کند و بدین ترتیب ما را متوجه نقطه‌ی پایانی (نقطه‌ی A') می‌کند، پس باید درست در همان لحظه، شیر بورت را ببندیم و حجم سود مصرفی را از روی بورت بخوانیم.



پیششید! پس متیل نارنجی را چگونه می‌توانیم به رنگ نارنجی ببینیم؟

در نمودار فوق، نمی‌توانید متیل نارنجی را به رنگ نارنجی ببینید زیرا تبدیل نقطه‌ی A (قرمز رنگ) به نقطه‌ی A' (زرد رنگ) با یک قطره NaOH انجام می‌شود یعنی متیل نارنجی را یا به رنگ قرمز و یا به رنگ زرد می‌توان دید. رنگ نارنجی مربوط به متیل نارنجی را در منحنی‌های دیگر می‌توانید ببینید که در قسمت‌های بعدی برایتان شرح خواهم داد. نتیجه آن که در نمودار فوق، متیل نارنجی، شناساگر خوبی برای تشخیص حجم نقطه‌ی پایانی (A') است.

حال برویم سراغ لیتموس.



لیتموس (تورنسل) در pH های کم‌تر از ۵/۵ قرمز رنگ، در pH های بین ۵/۵ تا ۸ بنفش رنگ و در pH های بالاتر از ۸ آبی رنگ است. به شکل روبه‌رو نگاه کنید.

همان طور که از نمودار مقابل پیداست، لیتموس از ابتدا تا نقطه‌ی A، قرمز رنگ است. در نقطه‌ی A با اضافه نمودن یک قطره NaOH، یک جهش از A به A' خواهیم داشت و چون نقطه‌ی A' در pH های بالاتر از ۸ قرار دارد، لیتموس (تورنسل) در نقطه‌ی A' به رنگ آبی در می‌آید. خلاصه این که در تبدیل نقطه‌ی A به نقطه‌ی A'، رنگ لیتموس از قرمز به آبی تغییر

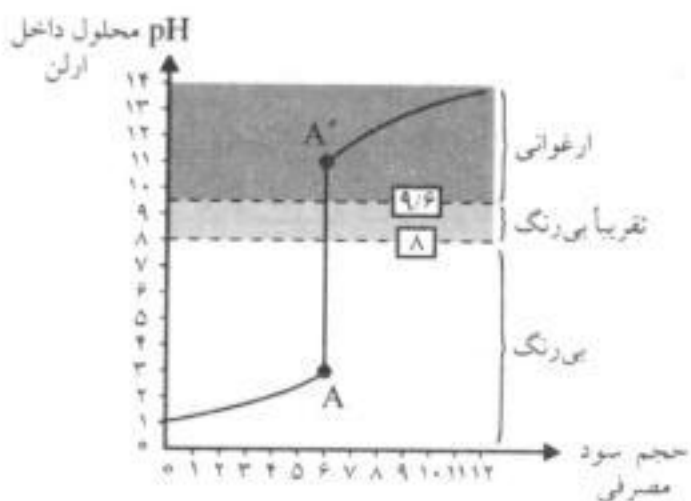
می‌کند و بدین ترتیب ما را متوجه نقطه‌ی پایانی (نقطه‌ی A') می‌سازد، پس در نمودار فوق، لیتموس نیز شناساگر خوبی برای تشخیص نقطه‌ی پایانی (A') است.



آقا اجازه! پس رنگ بنفش لیتموس رو کی می‌توئیم ببینیم؟

دوست شما سؤال مشابهی را در مورد متیل نارنجی پرسیده بود که قبلاً پاسخ دادم. در مورد لیتموس نیز، طبق نمودار فوق، نمی‌توانید آن را به رنگ بنفش ببینید زیرا تبدیل نقطه‌ی A (قرمز رنگ) به نقطه‌ی A' (آبی رنگ) با یک قطره NaOH انجام می‌شود یعنی لیتموس را یا به رنگ قرمز و یا به رنگ آبی می‌توان دید. رنگ بنفش لیتموس را در نمودارهای دیگر می‌توان دید که در قسمت‌های بعدی به آن خواهیم رسید.

و اما فنول فتالین.



فنول فتالین در pH های کم‌تر از ۸ بی رنگ، در pH های بین ۸ تا ۹/۶ نیز بی رنگ و در pH های بالاتر از ۹/۶ ارغوانی رنگ است. به شکل روبه‌رو نگاه کنید.

خب! چی فکر می‌کنید؟ آیا به نظر شما در نمودار مقابل فنول فتالین شناساگر خوبی برای تشخیص نقطه‌ی پایانی (A') است؟

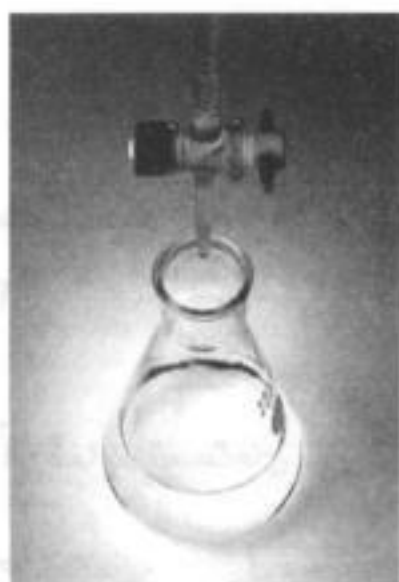


بله شناساگر خوبی است. زیرا در تبدیل نقطه‌ی A به A' رنگ فنول فتالین از بی‌رنگ به ارغوانی تغییر می‌کند و پدین ترتیب ما را متوجه نقطه‌ی پایانی (نقطه‌ی A') می‌سازد.

بله، خوب تشخیص دادید. به طور کلی می‌توان نکته‌ی زیر را نتیجه گرفت.



نکته: در یک سنجش حجمی شناساگری مناسب است که ابتدا و انتهای دامنه‌ی تغییر رنگ آن روی قسمت عمودی منحنی تغییرات pH باشد.



(a)



(b)



(c)

شکل (۲۳) - سنجش حجمی اسید قوی توسط باز قوی با شناساگر فنول فتالین a - قبل از افزودن آخرین قطره‌ی NaOH. b - افزودن آخرین قطره‌ی NaOH و رسیدن به نقطه‌ی پایانی. c - چند لحظه بعد (مشاهده‌ی ارغوانی شدن فنول فتالین)



آقا اجازه! چقدر به خودتون زحمت می‌دید! بکید همیشه همه‌ی شناساگرها خوبند دیگه!

نه جانم! همیشه قضیه به این سادگی‌ها نیست! در قسمت‌های بعدی خواهید دید که ممکن است نمودار طوری باشد که فقط یکی از شناساگرها مناسب باشد.

حال ببینیم جایگاه **نقطه‌ی هم‌ارزی** در نمودار فوق کجاست؟

همان طور که قبلاً توضیح دادم نقطه‌ی هم‌ارزی نقطه‌ای است که در آن اسید و باز به نسبت استوکیومتری مناسب واکنش می‌دهند و بین

$$\text{آن‌ها رابطه‌ی } \frac{M_1 V_1}{a_1} = \frac{M_2 V_2}{a_2} \text{ برقرار می‌شود.}$$



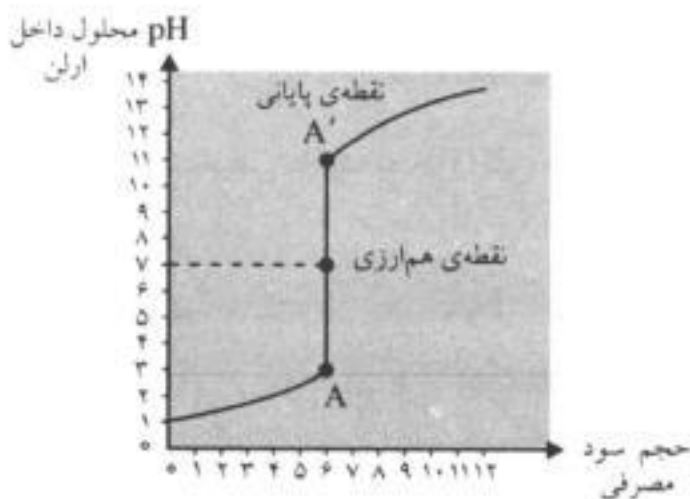
نکته‌ی بسیار مهم: در نمودارهای سنجش حجمی، نقطه‌ی هم‌ارزی، درست در وسط قسمت عمودی منحنی تغییرات pH است.



پیششید! چرا نقطه‌ی وسط قسمت عمودی منحنی pH را نقطه‌ی هم‌ارزی محسوب می‌کنید؟

همان طور که از منحنی پیداست، دو سر خط عمودی را نقاط A و A' تشکیل داده‌اند که در نقطه‌ی A محیط هنوز اسیدی است و در نقطه‌ی A' به دلیل اضافه نمودن یک قطره باز، محیط بازی شده است. این در حالی است که ما به دنبال نقطه‌ای هستیم که اسید و باز

اثر یک‌دیگر را خنثی کرده‌اند پس نقطه‌ی وسط نقاط A و A' (یعنی نقطه‌ی وسط قسمت عمودی منحنی) را به عنوان نقطه‌ی هم‌ارزی در نظر می‌گیریم.



پس جایگاه نقطه‌ی هم‌ارزی روی منحنی مورد نظر به صورت روبه‌رو است: توجه داشته باشید که چون نمک حاصل (NaCl) یک نمک خنثی است، pH مربوط به هم‌ارزی برابر ۷ است. به بیان دیگر در نقطه‌ی هم‌ارزی که بین HCl و NaOH رابطه‌ی $\frac{M_1 V_1}{a_1} = \frac{M_2 V_2}{a_2}$ برقرار می‌شود در محلول فقط نمک NaCl را داریم که چون یک نمک خنثی است، pH محلول آن برابر ۷ می‌باشد.

پیششید! اگر درست فهمیده باشم در رابطه‌ی $\frac{M_1 V_1}{a_1} = \frac{M_2 V_2}{a_2}$ منظور از حجم سود مصرفی (V_2)، حجم نقطه‌ی هم‌ارزی است. درست است؟



بله، خوب که چی؟

اما شما در قسمت‌های قبل گفتید که در رابطه‌ی $\frac{M_1 V_1}{a_1} = \frac{M_2 V_2}{a_2}$ ، حجم نقطه‌ی پایانی (حجم نقطه‌ی A') را قرار می‌دهیم.



توجه داشته باشید که نقطه‌ی پایانی (نقطه‌ی A') و نقطه‌ی هم‌ارزی هر دو روی قسمت عمودی منحنی تغییرات pH قرار دارند بنابراین حجم هر دو نقطه روی محور xها یکسان است!



یعنی در واقع هدف ما این است که حجم نقطه‌ی هم‌ارزی (V_2) را به دست آوریم ولی چون تبدیل pH از نقطه‌ی A به

نقطه‌ی A' ناگهانی است مجبوریم حجم نقطه‌ی پایانی (حجم نقطه‌ی A') را به عنوان V_2 در رابطه‌ی $\frac{M_1 V_1}{a_1} = \frac{M_2 V_2}{a_2}$

قرار دهیم. که البته خوشبختانه حجم نقطه‌ی پایانی با حجم نقطه‌ی هم‌ارزی برابر است و هر دو همان V_2 محسوب می‌شوند. درست گفتیم؟

عالی بود. چقدر خوب متوجه شدید!



ولی حالا یک مشکل ایجاد می‌شود! سؤال من این که اگر حجم سود مصرفی در نقطه‌ی پایانی (نقطه‌ی A') با حجم سود مصرفی در نقطه‌ی هم‌ارزی برابر است، پس چرا pH محلول حاصل در این دو نقطه با هم تفاوت دارند؟

چه سؤال دقیقی! خوشحالم از این که می‌بینم برخی از دانش‌آموزان و دانش‌پژوهان، چنین ذهن‌نیرومند و تحلیل‌گری دارند. در پاسخ به سؤال شما باید گفت که بین نقطه‌های A و A' به اندازه‌ی یک قطره اختلاف وجود دارد، بنابراین حجم نقطه‌ی پایانی (A') به اندازه‌ی چیزی کم‌تر از یک قطره از حجم نقطه‌ی هم‌ارزی بیشتر است. یعنی در واقع قسمت عمودی منحنی تغییرات pH چندان هم عمودی نیست! اما چون اختلاف حجم بین ابتدا و انتهای آن بسیار ناچیز است آن را تقریباً عمودی فرض می‌کنیم. خلاصه

۱- البته این گفته به شرطی درست است که فرض کنیم آزمایش به طور دقیق و ایده‌آل انجام شده باشد. اگر شخص آزمایش‌کننده دقیق نباشد ممکن است در تشخیص نقطه‌ی پایانی دچار خطا شود و شیر بورت را دیر ببندد. در این صورت حجم نقطه‌ی پایانی او (یعنی V_2) از حجم نقطه‌ی هم‌ارزی فاصله خواهد گرفت و بدین ترتیب مجهول‌های (M_1) نیز به‌طور دقیق به دست نمی‌آید.

این که حجم نقطه‌ی پایانی به اندازه‌ی چیزی کم‌تر از یک قطره (مثلاً به اندازه‌ی نیم قطره) از حجم نقطه‌ی هم‌ارزی بیش‌تر است و همین امر در بازه‌ی بین حدود ۳ تا ۱۱ باعث می‌شود که pH در نقطه‌ی پایانی چندین درجه با pH در نقطه‌ی هم‌ارزی تفاوت داشته باشد.



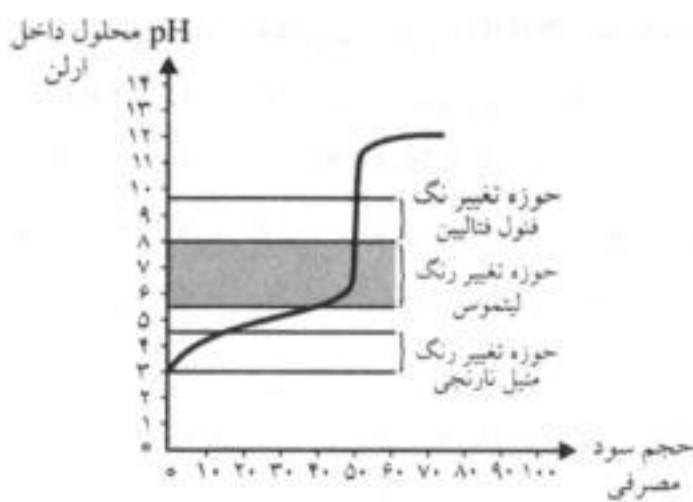
پیششید! من دقت کرده‌ام شما هنگامی که صحبت از قسمت عمودی منحنی تغییرات pH می‌کنید همواره روی واژه‌ی «حدود» تأکید می‌کنید. یعنی می‌گویید قسمت عمودی منحنی pH بین pH های حدود ۳ تا ۱۱ است. مگر قسمت عمودی منحنی تغییرات pH، دقیقاً بین ۳ تا ۱۱ نیست؟

خیر! بسته به این که غلظت و حجم محلول مجهول چقدر باشد و غلظت محلول استاندارد نیز چقدر باشد، بازه‌ی قسمت عمودی منحنی pH می‌تواند تغییر کند. به عنوان مثال هر چه محلول استاندارد سود غلیظ‌تر باشد یک قطره‌ی آن به میزان بیش‌تری می‌تواند باعث افزایش pH شود. همچنین هر چه حجم محلول HCl در ارلن کم‌تر باشد با یک قطره‌ی NaOH، pH آن به میزان بیش‌تری تغییر می‌کند. همین عوامل باعث می‌شوند که ارتفاع قسمت عمودی منحنی pH گاهی بین ۳ تا ۱۱ و گاهی بین ۴ تا ۱۰ یا گاهی بین اعداد دیگر باشد.

۲- سنجش حجمی اسید ضعیف با باز قوی:

هرگاه ۵۰ میلی لیتر محلول استیک اسید CH_3COOH (اسید ضعیف) ۰/۱ مولار را با محلول NaOH (باز قوی) ۰/۱ مولار سنجش حجمی کنیم، نمودار سنجش حجمی اسید - باز به صورت مقابل خواهد بود.

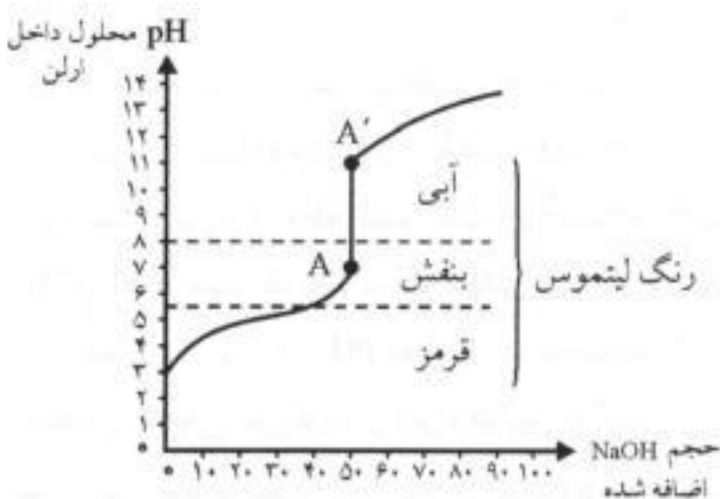
همان‌طور که مشاهده می‌شود نقطه‌ی هم‌ارزی این سنجش حجمی نسبت به سنجش حجمی اسید قوی با باز قوی (یعنی مورد قبل) در pH بالاتری واقع شده است زیرا نمک حاصل، سدیم استات (NaCH_3COO) است که یک نمک بازی است و در لحظه‌ی تشکیل کامل آن (نقطه‌ی هم‌ارزی) pH محیط بزرگ‌تر از ۷ می‌باشد. در این سنجش حجمی نمی‌توان از متیل نارنجی یا



لیتموس برای تعیین نقطه‌ی هم‌ارزی استفاده نمود زیرا ابتدا و انتهای دامنه‌ی تغییر رنگ آن‌ها خارج از قسمت عمودی منحنی pH قرار می‌گیرد. اما فنول فتالین برای این سنجش حجمی، شناساگر مناسبی است. زیرا ابتدا و انتهای دامنه‌ی تغییر رنگ آن روی قسمت عمودی منحنی pH قرار می‌گیرد.



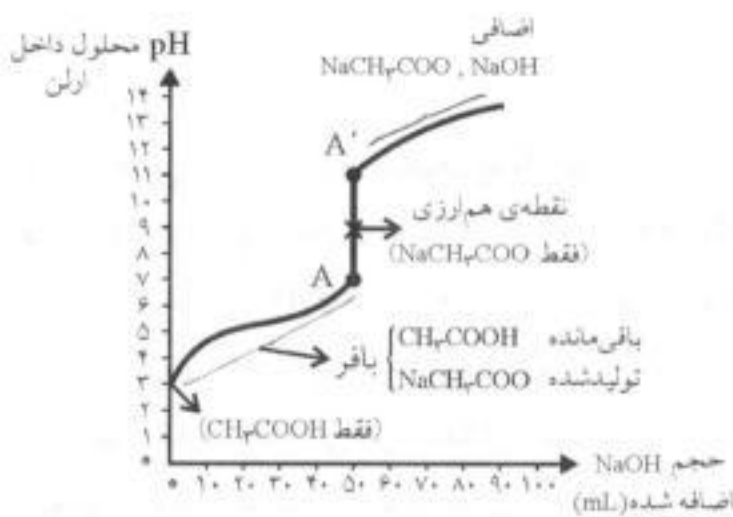
پیششید! شما گفتید که لیتموس برای این سنجش حجمی مناسب نیست. در صورتی که لیتموس در بالا و پایین نقطه‌ی هم‌ارزی (یعنی در نقاط A و A') دو رنگ مختلف دارد یعنی در نقطه‌ی A، بنفش رنگ و در نقطه‌ی A'، آبی رنگ است. پس به نظر من لیتموس نیز شناساگر مناسبی برای این سنجش حجمی است زیرا به هر حال به هنگام عبور از قسمت عمودی منحنی، تغییر رنگ می‌دهد.



مرسی، عجب سؤالی! در پاسخ به سؤال شما باید گفت که لیتموس در نقطه‌ی A، بنفش رنگ و در نقطه‌ی A' آبی مایل به بنفش است زیرا نقطه‌ی A' هنوز به اندازه‌ی کافی از منطقه‌ی بنفش رنگ، دور نشده است و هر چه pH محلول بیشتر می‌شود رنگ آبی لیتموس واضح‌تر می‌شود. از آنجایی که اختلاف رنگ بین نقاط A و A' چندان شدید نیست، احتمال دارد شخص آزمایش کننده دچار خطای چشم شود و متوجه تبدیل نقطه‌ی A به نقطه‌ی A' نشود. اصولاً ما اصرار داریم که بالا و پایین دامنه‌ی تغییر رنگ شناساگر روی قسمت عمودی منحنی pH باشد تا شاهد تغییر رنگ شدیدتر و واضح‌تری باشیم و تشخیص نقطه‌ی پایانی راحت‌تر باشد.



حالا یک سؤال دیگر! شما قبلاً گفته بودید که در pH بین حدود ۳ تا ۷، با اضافه نمودن یک قطره اسید یا باز، pH محلول چندین درجه تغییر می‌کند و منحنی به صورت خط تقریباً عمودی در می‌آید. اما در نمودار فوق در pH حدود ۳ تا ۷، شیپ منحنی تغییرات pH نسبتاً کم است و برای تغییر pH از ۳ به ۷، چیزی حدود ۵۰ میلی‌لیتر باز قوی (NaOH) مصرف شده است. علت چیست؟ در واقع منظورم این است که چرا ارتفاع قسمت عمودی منحنی در این سنجش حجمی، نسبت به ارتفاع قسمت عمودی منحنی در سنجش حجمی اسید قوی - باز قوی، کوتاه‌تر است؟



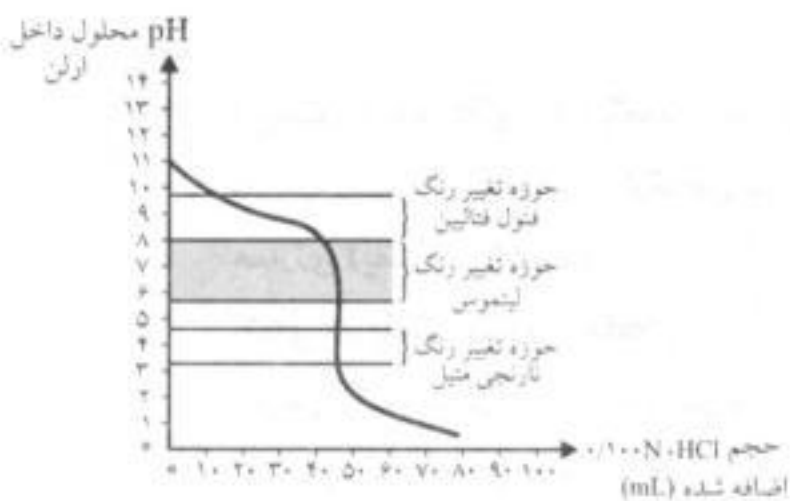
علت این است که در pH بین حدود ۳ تا ۷، یک سامانه‌ی بافری به وجود می‌آید. با توجه به منحنی فوق، در $pH = 3$ ، محلول داخل ارلن فقط شامل محلول استیک اسید (CH_3COOH) است. با اضافه نمودن قطره قطره‌ی محلول سود ($NaOH$)، مولکول‌های استیک اسید (CH_3COOH) یکی پس از دیگری با $NaOH$ واکنش داده و تبدیل به نمک سدیم استات ($NaCH_3COO$) می‌شوند. بدین ترتیب در pH بین حدود ۳ تا ۷، در ارلن، محلولی از یک اسید ضعیف (CH_3COOH) و نمک آن ($NaCH_3COO$) خواهیم داشت که در مجموع یک سامانه‌ی

بافر را تشکیل می‌دهند و مانع تغییر شدید pH می‌شوند. در pH حدود ۷، ظرفیت بافر تمام شده و یک قطره سود، pH محلول را چندین درجه افزایش می‌دهد. در نقطه‌ی هم‌ارزی در ارلن، فقط سدیم استات ($NaCH_3COO$) داریم و در pH‌های بالاتر از حدود ۱۱، چنانچه باز هم محلول سود اضافه کنیم، در ارلن، محلولی از سدیم استات ($NaCH_3COO$) و سدیم هیدروکسید ($NaOH$) خواهیم داشت. در نمودار مقابل مواد موجود در ارلن را در هر قسمت از منحنی نشان داده‌ایم.

۳- سنجش حجمی باز ضعیف توسط اسید قوی

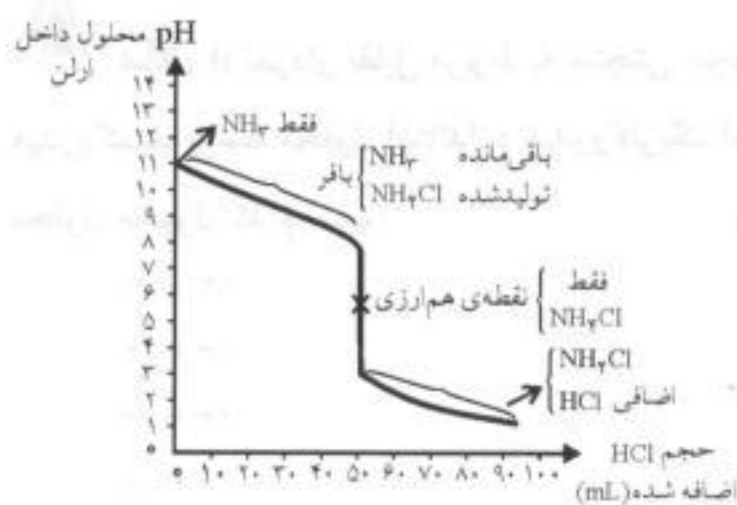
هرگاه ۵۰ میلی‌لیتر محلول NH_3 (باز ضعیف) ۰/۱ مولار را با محلول HCl (اسید قوی) ۰/۱ مولار سنجش حجمی کنیم نمودار سنجش حجمی اسید - باز به صورت مقابل خواهد بود.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، نقطه‌ی هم‌ارزی این سنجش حجمی در pH نسبتاً پایین‌تری واقع شده است زیرا نمک حاصل، آمونیوم کلرید (NH_4Cl) است که یک نمک اسیدی است و در لحظه‌ی تشکیل کامل آن (نقطه‌ی هم‌ارزی) pH محلول کوچک‌تر از ۷ می‌باشد. در این سنجش حجمی نمی‌توان از فنول فتالین یا لیتموس برای تعیین نقطه‌ی



هم‌ارزی استفاده نمود، زیرا ابتدا و انتهای دامنه‌ی تغییر رنگ آن‌ها خارج از قسمت عمودی منحنی pH قرار می‌گیرد. اما متیل نارنجی برای این سنجش حجمی، شناساگر مناسبی است زیرا ابتدا و انتهای دامنه‌ی تغییر رنگ آن روی قسمت عمودی منحنی pH قرار می‌گیرد. در این منحنی سنجش حجمی نیز، ارتفاع قسمت عمودی منحنی نسبت به ارتفاع قسمت عمودی منحنی در سنجش حجمی اسید قوی - باز قوی، کوتاه‌تر است. زیرا در pH‌های قبل از حدود ۷، یک سامانه‌ی بافری تشکیل می‌شود. بدین ترتیب که در ابتدای سنجش

حجمی (یعنی در $\text{pH} = 11$)، در ارلن فقط محلول NH_3 داریم. با اضافه نمودن قطره قطره‌ی محلول هیدروکلریک اسید (HCl)، مولکول‌های NH_3 ، یکی پس از دیگری با HCl واکنش داده و تبدیل به نمک آمونیوم کلرید (NH_4Cl) می‌شوند.



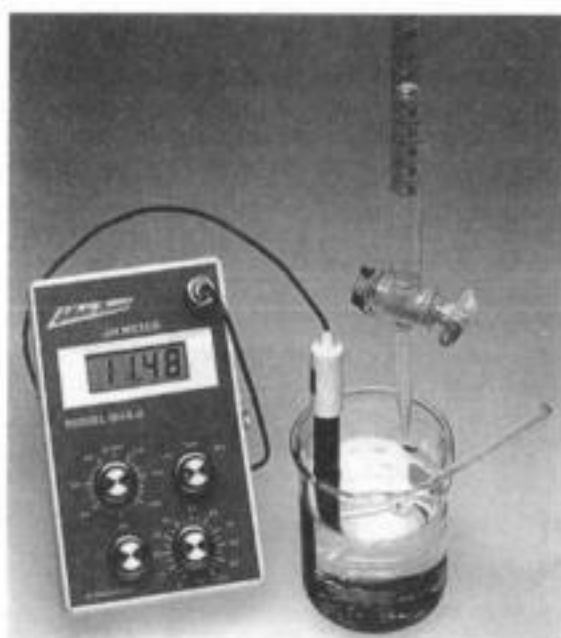
بدین ترتیب در pH بین حدود ۷ تا ۱۱، در ارلن محلولی از یک باز ضعیف (NH_3) و نمک آن (NH_4Cl) خواهیم داشت که در مجموع یک سامانه‌ی بافری را تشکیل می‌دهند و مانع تغییر شدید pH می‌شوند. در حدود ۷، ظرفیت بافر تمام شده و یک قطره محلول هیدروکلریک اسید، pH محلول را چندین درجه کاهش می‌دهد. در نقطه‌ی هم‌ارزی در ارلن، فقط آمونیوم کلرید (NH_4Cl) داریم و در pH های پایین‌تر از حدود ۳، چنانچه باز هم محلول هیدروکلریک اسید اضافه کنیم، در ارلن محلولی از آمونیوم کلرید (NH_4Cl) و هیدروکلریک اسید (HCl) خواهیم داشت. در نمودار مقابل مواد موجود در ارلن را در هر قسمت از منحنی نشان داده‌ایم.



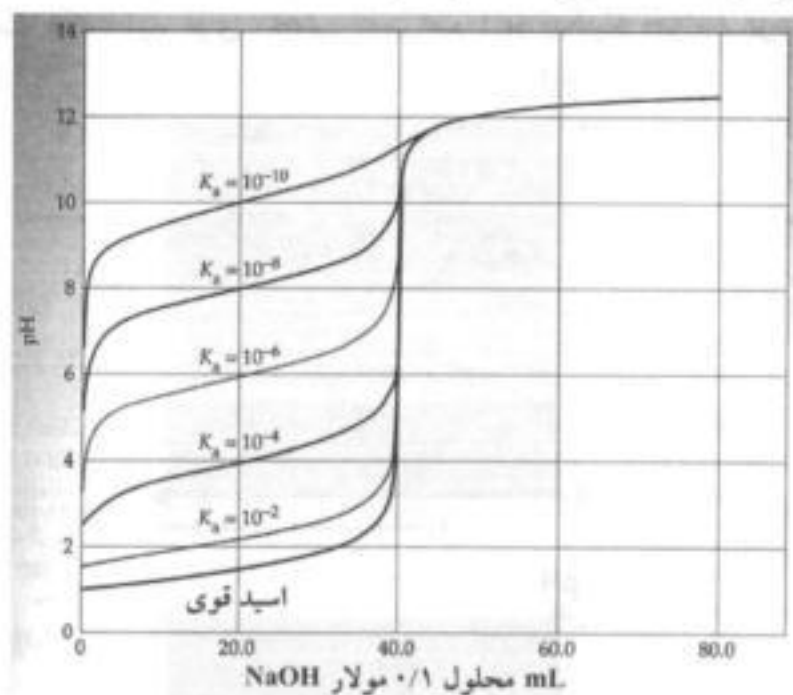
بیخشید! به هنگام انجام آزمایش سنجش حجمی در آزمایشگاه ما منحنی تغییرات pH را نداریم. پس چگونه قبل از انجام آزمایش، شناساگر مناسب را تشخیص می‌دهیم؟

درست است که به هنگام انجام آزمایش سنجش حجمی، منحنی تغییرات pH جلوی ما نیست، اما با توجه به اسید و باز مورد استفاده، می‌توان اسیدی، بازی یا خنثی بودن نمک حاصل را پیش‌بینی و شناساگر مناسب را انتخاب نمود. بدین ترتیب که:

- ۱- در سنجش حجمی اسید قوی با باز قوی، یک نمک خنثی به دست می‌آید که در این حالت معمولاً هر سه شناساگر (لیتموس، متیل نارنجی و فنول فتالین) برای تشخیص نقطه‌ی پایانی مناسب هستند.
- ۲- در سنجش حجمی اسید ضعیف با باز قوی، یک نمک بازی با pH بزرگ‌تر از ۷ به دست می‌آید که در این حالت فنول فتالین برای تشخیص نقطه‌ی پایانی مناسب است زیرا دامنه‌ی تغییر رنگ فنول فتالین روی pH های بالاتر از ۷ قرار دارد.
- ۳- در سنجش حجمی باز ضعیف با اسید قوی، یک نمک اسیدی با pH کوچک‌تر از ۷ به دست می‌آید که در این حالت متیل نارنجی برای تشخیص نقطه‌ی پایانی مناسب است زیرا دامنه‌ی تغییر رنگ متیل نارنجی روی pH های کم‌تر از ۷ قرار دارد.



شکل (۲۵) - استفاده از pH سنج دیجیتال برای سنجش حجمی



شکل (۲۴) - منحنی سنجش حجمی چند اسید مختلف با محلول استاندارد از سود. همان‌طور که مشاهده می‌شود هر چه قدرت اسیدی بیشتر باشد (یعنی K_{a1} بیشتر باشد) ارتفاع قسمت عمودی منحنی بیشتر شده و pH نقطه‌ی هم‌ارزی به γ نزدیک‌تر می‌شود.

۱- توجه داشته باشید که در آزمایشگاه، سنجش حجمی اسید ضعیف با باز ضعیف مرسوم نیست. آیا می‌توانید علت این موضوع را حدس بزنید؟

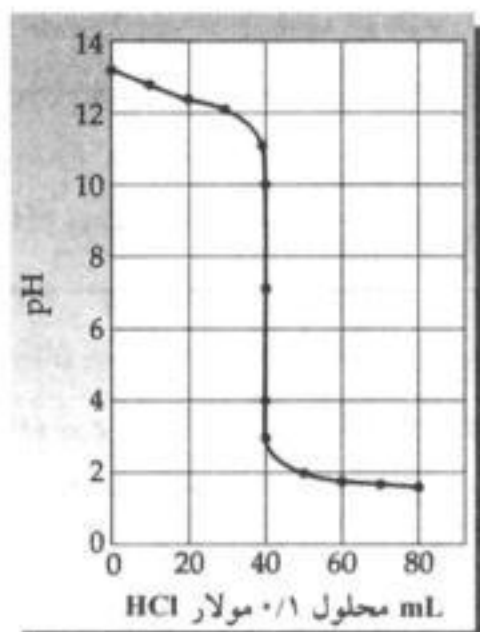
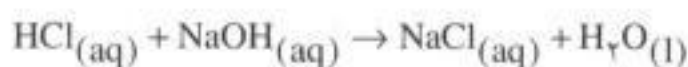
حال بیاید چند تست در مورد سنجش حجمی اسید - باز را بررسی کنیم.



مثال ۱: نمودار مقابل مربوط به سنجش حجمی ۲۰ میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید توسط محلول استاندارد هیدروکلریک اسید به غلظت ۰/۱ مولار است. pH محلول مجهول کدام است؟

- (۱) ۱۳/۰
- (۲) ۱۳/۳
- (۳) ۱۳/۲
- (۴) ۱۳/۷

جواب: با توجه به نمودار داده شده، حجم محلول استاندارد (HCl) در نقطه‌ی هم‌ارزی برابر ۴۰ میلی لیتر است. پس می‌توان نوشت:



محلول HCl محلول NaOH

$$\frac{M_1 V_1}{a_1} = \frac{M_2 V_2}{a_2} \Rightarrow \frac{0.1 \times 20}{1} = \frac{M_2 \times 40}{1} \Rightarrow M_2 = 0.05 \text{ mol.L}^{-1}$$

برای تعیین pH محلول سدیم هیدروکسید به این صورت عمل می‌کنیم:

$$[\text{OH}^-] = M = 0.05 \text{ mol.L}^{-1} = 5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

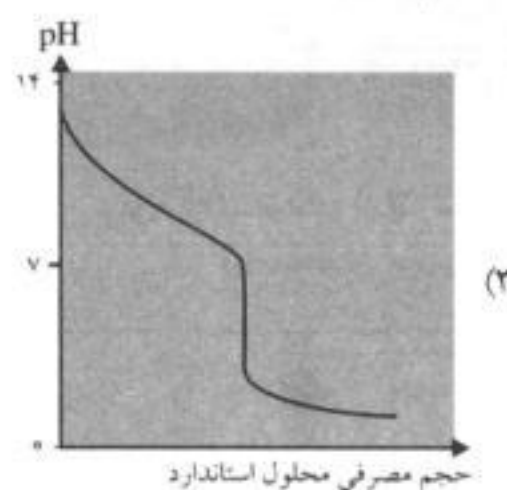
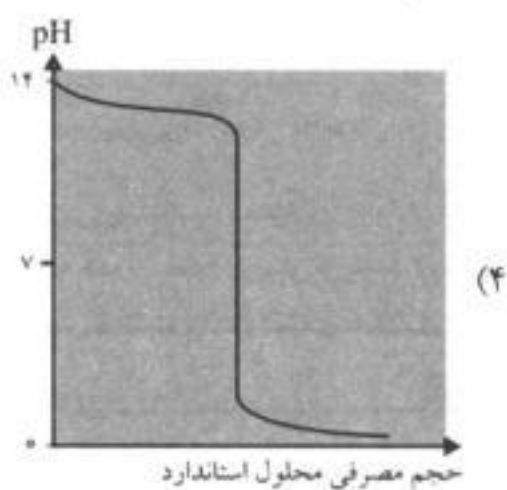
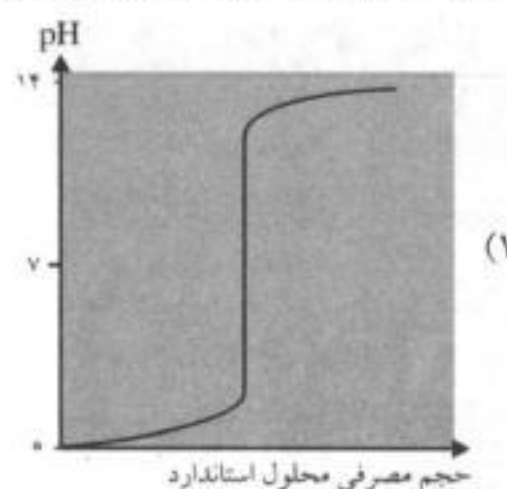
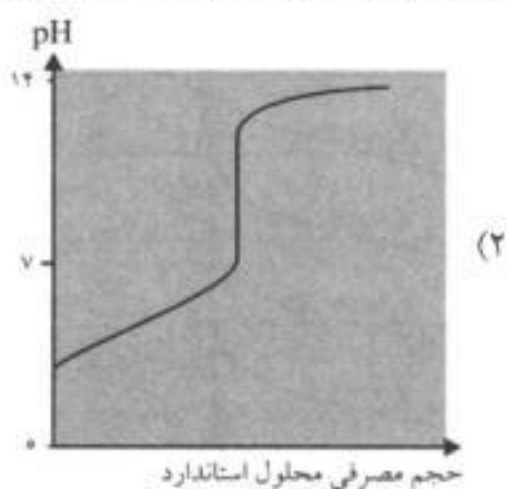
$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -(\log 5 \times 10^{-2}) = -(\log 5 + \log 10^{-2}) = -(0.7 - 2) = 1.3$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} + 1.3 = 14 \Rightarrow \text{pH} = 12.7$$

پس گزینه‌ی (۲) درست است.



مثال ۲: در سنجش حجمی محلول یک باز قوی توسط یک اسید قوی منحنی تغییرات pH چگونه خواهد بود؟



جواب: هنگامی که می‌گوییم باز قوی را توسط اسید قوی سنجش حجمی می‌کنیم بدین معنی است که محلول مجهول، یک باز قوی و محلول استاندارد یک اسید قوی است به عبارت دیگر باز قوی در ارنل و اسید قوی در بورت قرار دارد. از طرفی چون روی محور pH محلول داخل ارنل (یعنی محلول مجهول) را بررسی می‌کنیم آغاز منحنی باید بالاتر از ۷ باشد زیرا ارنل حاوی یک باز قوی است، پس یا گزینه‌ی (۳) درست است و یا گزینه‌ی (۴). نمک حاصل از سنجش حجمی باز قوی با اسید قوی، یک نمک خنثی است پس pH نقطه‌ی هم‌ارزی (یعنی نقطه‌ی وسط قسمت عمودی منحنی) باید برابر ۷ باشد، پس گزینه‌ی (۴) درست است.



مثال ۳: می‌خواهیم محلولی از آمونیاک را توسط محلول استاندارد هیدروکلریک اسید سنجش حجمی کنیم. با توجه به جدول مقابل، به نظر شما کدام شناساگر برای این سنجش حجمی مناسب‌تر است؟

شناساگر	دامنه‌ی تغییر رنگ
سبز برم کرزول	۳/۸ تا ۵/۵
زرد آلیزارین	۱۰ تا ۱۲/۱
تیمول فتالین	۹/۳ تا ۱۰/۵
ارغوانی کرزول	۷/۶ تا ۹/۲

- (۱) سبز برم کرزول
- (۲) زرد آلیزارین
- (۳) تیمول فتالین
- (۴) ارغوانی کرزول

جواب: نمک حاصل از سنجش حجمی محلول باز ضعیف (NH_3) توسط محلول اسید قوی (HCl)، یک نمک اسیدی (NH_4Cl) است، بنابراین pH نقطه‌ی هم‌ارزی پایین‌تر از ۷ قرار دارد، پس شناساگری مناسب است که دامنه‌ی تغییر رنگ آن در pH های پایین‌تر از ۷ باشد، یعنی سبز برم کرزول می‌تواند شناساگر مناسبی برای این سنجش حجمی باشد، پس گزینه‌ی (۱) درست است.



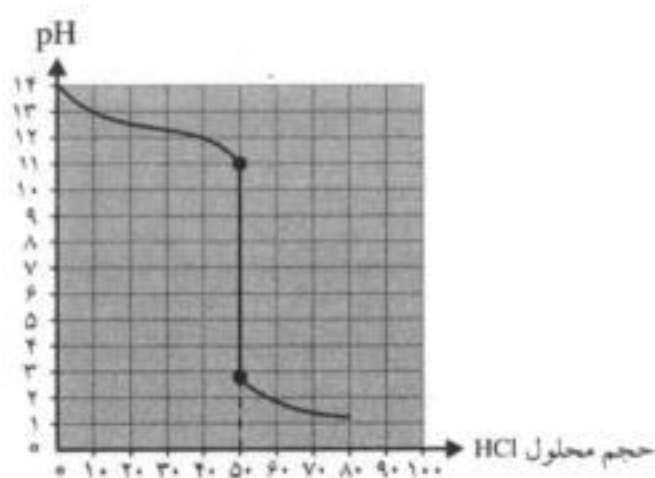
مثال ۴: در کدام سنجش حجمی، منحنی تغییرات pH ، حرکت صعودی دارد و در ضمن ارتفاع قسمت عمودی منحنی تغییرات pH نسبتاً کم است؟ (غلظت همه‌ی اسیدها و بازها را یکسان در نظر بگیرید.)

- (۱) سنجش حجمی محلول HNO_3 توسط محلول KOH
- (۲) سنجش حجمی محلول NaOH توسط محلول HBr
- (۳) سنجش حجمی محلول NH_3 توسط محلول HNO_3
- (۴) سنجش حجمی محلول HNO_3 توسط محلول NaOH

جواب: برای این که منحنی تغییرات pH ضمن سنجش حجمی، صعودی باشد باید محلول داخل ارنل (یعنی محلول مجهول)، محلول یک اسید و محلول استاندارد، محلول یک باز باشد. پس یا گزینه‌ی (۱) درست است و یا گزینه‌ی (۴). از طرفی هنگامی که می‌گویند ارتفاع قسمت عمودی منحنی pH کم است بدین معنی است که یک سامانه‌ی بافری تشکیل شده است پس اسید مورد نظر باید ضعیف باشد تا بتواند به همراه مقداری از باز اضافه شده، تشکیل سامانه‌ی بافری دهد، یعنی گزینه‌ی (۴) درست است.

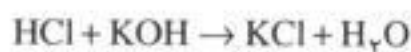


مثال ۵: ۲۰ میلی‌لیتر محلول پتاسیم هیدروکسید را توسط محلول استاندارد هیدروکلریک اسید سنجش حجمی کرده‌ایم که در نتیجه منحنی مقابل به دست آمده است. اگر بدانیم غلظت محلول KOH در پایان، ۰/۱ مولار تعیین شده است، غلظت محلول استاندارد چند مولار بوده است؟



- (۱) ۰/۰۱
- (۲) ۰/۰۲
- (۳) ۰/۰۴
- (۴) ۰/۰۵

جواب: با توجه به نمودار داده شده، حجم مصرفی محلول HCl، برابر ۵۰ میلی‌لیتر بوده است پس می‌توان نوشت:



$$\text{KOH} \begin{cases} V_1 = 20 \text{ mL} \\ a_1 = 1 \\ M_1 = 0.1 \text{ mol.L}^{-1} \end{cases}$$

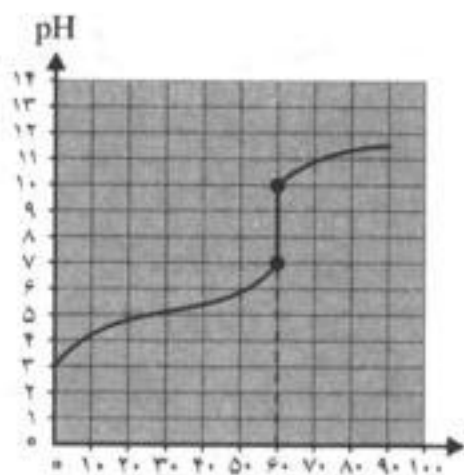
$$\text{HCl} \begin{cases} V_2 = 50 \text{ mL} \\ a_2 = 1 \\ M_2 = ? \end{cases}$$

$$\frac{M_1 V_1}{a_1} = \frac{M_2 V_2}{a_2} \Rightarrow \frac{0.1 \times 20}{1} = \frac{M_2 \times 50}{1} \Rightarrow M_2 = 0.04 \text{ mol.L}^{-1}$$

با توجه به محاسبات فوق، گزینه‌ی (۳) درست است.



مثال ۶: با توجه به نمودار مقابل، کدام گزینه درست است؟



(۱) می‌تواند مربوط به سنجش حجمی محلول NH_3 توسط محلول HCl باشد.

(۲) متیل نارنجی شناساگر مناسبی برای این سنجش حجمی است.

(۳) حجم محلول مجهول مصرفی، ۶۰ میلی‌لیتر است.

(۴) pK_a اسید مورد آزمایش از pK_b باز مورد آزمایش، بزرگ‌تر است.

جواب: با توجه به نمودار داده شده، نقطه‌ی هم‌ارزی در pHهای بالاتر از ۷ قرار دارد، پس

نمک حاصل از این واکنش، یک نمک قلیایی است یعنی K_b باز مورد آزمایش، از K_a

اسید مورد آزمایش بزرگ‌تر است یعنی pK_a اسید مورد آزمایش از pK_b باز مورد آزمایش بزرگ‌تر می‌باشد، پس گزینه‌ی (۴) درست است.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): نمک حاصل از سنجش حجمی NH_3 توسط HCl، یک نمک اسیدی (NH_4Cl) است در حالی که همان‌طور که گفته شد نمک مربوط به نمودار فوق یک نمک قلیایی است.

گزینه‌ی (۲): دامنه‌ی تغییر رنگ متیل نارنجی، ۳/۱ تا ۴/۴ است که روی قسمت عمودی منحنی فوق قرار ندارد پس متیل نارنجی شناساگر خوبی برای سنجش حجمی فوق نیست.

گزینه‌ی (۳): حجم نقطه‌ی هم‌ارزی برابر ۶۰ میلی‌لیتر است ولی توجه داشته باشید که حجم نشان داده شده روی محور xها، حجم مصرفی محلول استاندارد است نه محلول مجهول.

آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۴۵ تا ۴۷ در پایان این بخش را حل بفرمایید.



قسمت چهارم
بخش ۳

اسیدهای آلی و بازهای آلی

همان طور که می‌دانید در اواخر بخش ۳ کتاب شیمی پیش‌دانشگاهی، مواد آلی مانند اسیدهای آلی، بازهای آلی، استرها، چربی‌ها، صابون و... مورد بررسی قرار گرفته‌اند. این در حالی است که در کتاب شیمی (۲)، ترکیب‌های آلی بسیار خلاصه و سطحی بررسی شده‌اند و اغلب دانش‌پژوهان پایه‌ی علمی لازم را برای یادگیری مطالب شیمی آلی در کتاب شیمی پیش‌دانشگاهی ندارند. به همین دلیل قبل از این که مطالب شیمی آلی مربوط به کتاب شیمی پیش‌دانشگاهی را شروع کنیم لازم دیدم یادآوری مختصری از شیمی آلی سال دوم و نام‌گذاری مواد آلی داشته باشیم.

یادآوری مهم‌ترین مواد آلی و نام‌گذاری آن‌ها

آلکان‌ها

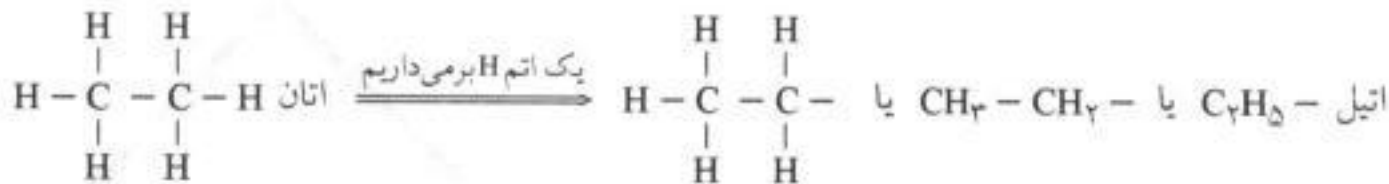
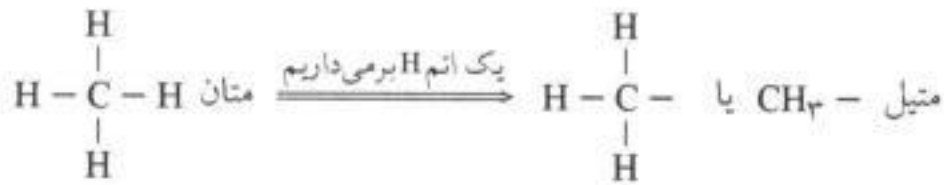
آلکان‌ها ساده‌ترین هیدروکربن‌ها هستند که در آن‌ها همه‌ی پیوندها، کووالانسی ساده (یگانه) هستند. فرمول عمومی آلکان‌ها به صورت $C_nH_{(2n+2)}$ است. به عنوان مثال ترکیب مقابل یک آلکان محسوب می‌شود زیرا فقط شامل کربن و هیدروژن است و در ضمن تمام پیوندهای آن یگانه هستند. البته برای جلوگیری از حجیم شدن فرمول‌های گسترده، معمولاً ماده‌ی فوق را به صورت $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ نشان می‌دهند. توجه داشته باشید که اتم کربن چهار ظرفیتی است بنابراین اطراف هر اتم کربن باید ۴ پیوند کووالانسی داشته باشیم. در ضمن فرمول مولکولی ترکیب فوق به صورت C_4H_{10} است که از رابطه‌ی $C_nH_{(2n+2)}$ پیروی می‌کند. فرمول مولکولی و نام ده آلکان اولیه را باید به صورت زیر حفظ باشید:

فرمول مولکولی	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	C_6H_{14}	C_7H_{16}	C_8H_{18}	C_9H_{20}	$C_{10}H_{22}$
نام	متان	اتان	پروپان	بوتان	پنتان	هگزان	هپتان	اوکتان	نونان	دکان

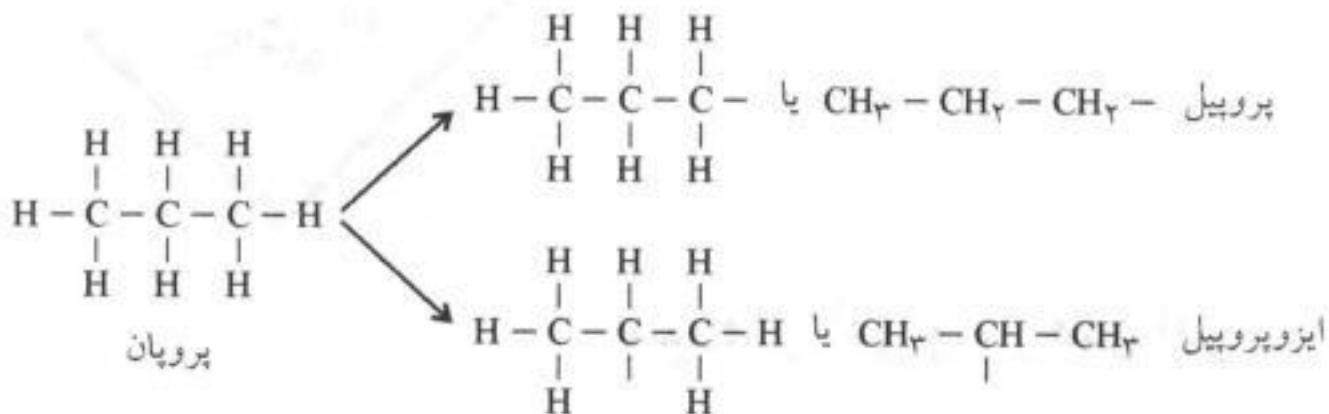
جدول (۶) - نام و فرمول شیمیایی ده آلکان

لازم به ذکر است که نام چهار آلکان اولیه با توجه به تاریخچه‌ی کشف آنها انتخاب شده است و ربطی به عددهای یونانی (مونو، دی، تری و تترا) ندارند. در حالی که از پنتان به بعد، نام آلکان‌ها از عددهای یونانی (پنتا، هگزا، هپتا و...) اتخاذ شده‌اند.

بنیان‌های آلکیل: اگر از ساختار مولکول یک آلکان، یک اتم هیدروژن برداریم، باقی مانده را بنیان آلکیل می‌نامند. توجه داشته باشید که بنیان‌های آلکیل دارای یک ظرفیت آزاد هستند و به تنهایی نمی‌توانند وجود داشته باشند بلکه جزیی از یک ترکیب آلی بزرگ‌تر به شمار می‌روند. چند بنیان آلکیل معروف و مهم به قرار زیر هستند.



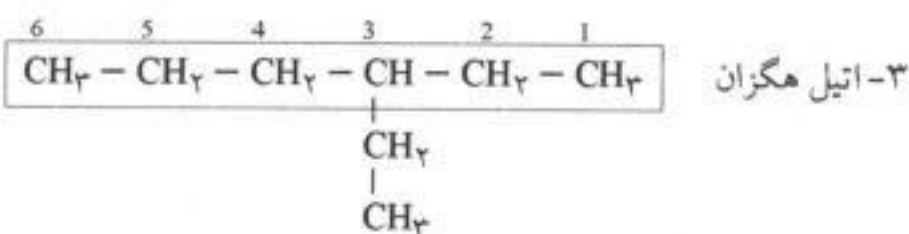
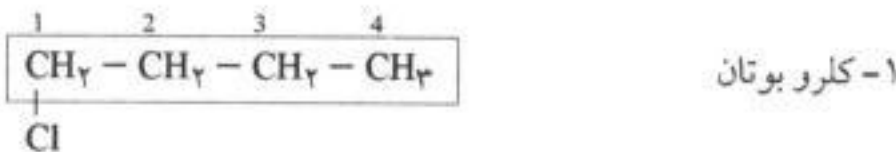
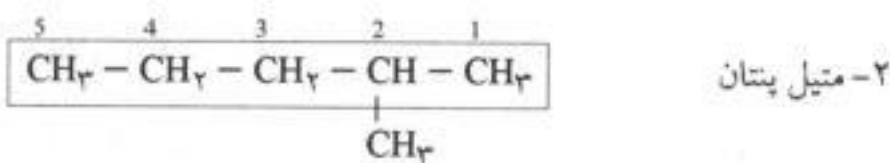
با برداشتن یک اتم هیدروژن از مولکول پروپان امکان تشکیل دو نوع آلکیل به صورت زیر وجود دارد:



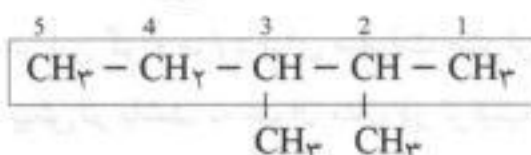
چند قاعده برای نام‌گذاری فرمول گسترده‌ی آلکان‌ها به روش ایوپاک

برای نام‌گذاری آلکان‌ها به روش ایوپاک باید به چند قاعده‌ی زیر توجه نمود:

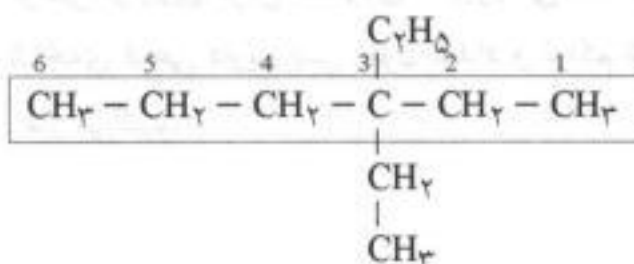
● **قاعده‌ی ۱:** اگر آلکان مورد نظر دارای شاخه‌ی فرعی بود، مسیری را که دارای بیش‌ترین کربن باشد به عنوان **زنجیر اصلی** انتخاب می‌کنیم و شماره‌گذاری کربن‌های زنجیر اصلی را از سمتی انجام می‌دهیم که زودتر به شاخه‌ی فرعی برسیم. پس از ذکر شماره و نام شاخه‌ی فرعی، نام آلکان مربوط به زنجیر اصلی را می‌نویسیم، به مثال‌های زیر توجه فرمایید:



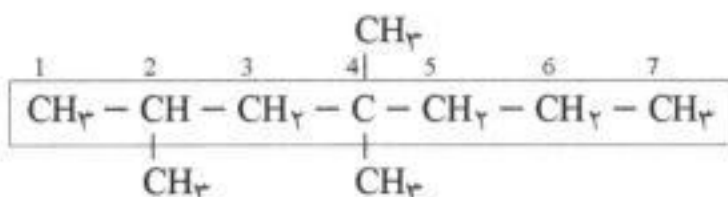
● **قاعده‌ی ۲:** اگر چند شاخه‌ی فرعی مشابه داشتیم ابتدا شماره‌ی همه را ذکر می‌کنیم سپس تعداد شاخه‌ها را با اعداد یونانی (دی، تری، تترا و...) مشخص می‌کنیم و در پایان نام شاخه‌ی فرعی مورد نظر را بیان می‌کنیم. به چند مثال زیر توجه کنید.



۲، ۳-دی متیل پنتان

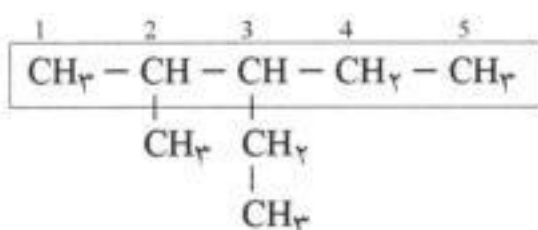


۳، ۳-دی اتیل هگزان



۲، ۴، ۴-تری متیل هپتان

● **قاعده ۳:** اگر یک آلکان شاخه‌های فرعی با نام‌های متفاوتی داشته باشد، نام شاخه‌های فرعی را با توجه به حرف اول هر کدام، به ترتیب الفبای لاتین ذکر می‌کنیم. به عنوان مثال در ترکیب زیر که هم شاخه‌ی اتیل (Ethyl) و هم شاخه‌ی متیل (Methyl) دارد باید نام اتیل را زودتر ذکر کنیم زیرا در الفبای لاتین حرف E نسبت به حرف M اولویت دارد.

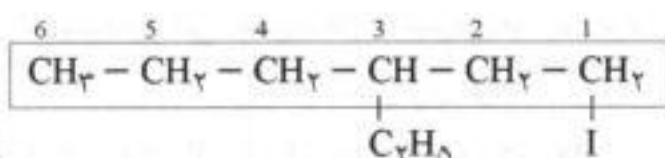


۳-اتیل-۲-متیل پنتان

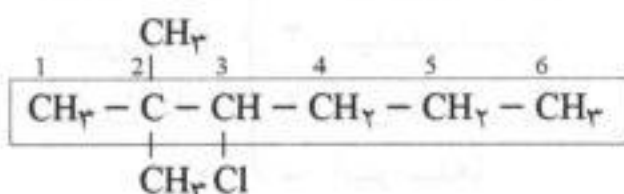
به طور کلی با توجه به الفبای لاتین، ترتیب ذکر چند شاخه‌ی فرعی به صورت زیر است:

برم - کلرو - اتیل - فلوئورو - یدو - متیل

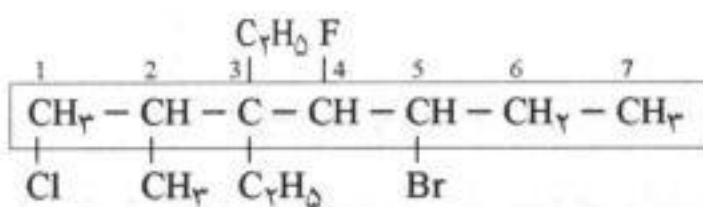
برای درک بهتر موضوع به مثال‌های زیر توجه کنید.



۳-اتیل-۱-یدو هگزان

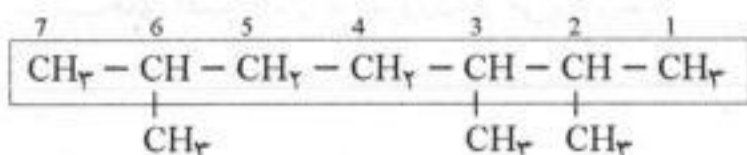


۳-کلرو-۲، ۲-دی متیل هگزان



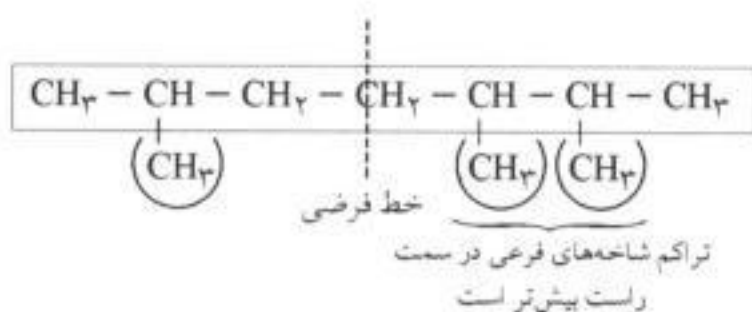
۵-برمو-۱-کلرو-۳، ۳-دی اتیل-۴-فلوئورو-۲-متیل هپتان

● **قاعده ۴:** اگر فاصله‌ی نخستین شاخه‌ی فرعی از دو سر زنجیر اصلی یکسان بود، شماره‌گذاری زنجیر اصلی را از سمتی انجام می‌دهیم که مجموع عددهای شاخه‌های فرعی کوچک‌تر شود. به عنوان مثال در ترکیب زیر از هر دو سمت روی کربن شماره‌ی ۲ به نخستین شاخه‌ی فرعی می‌رسیم، اما اگر شماره‌گذاری زنجیر اصلی را از سمت چپ آغاز کنیم مجموع عددهای شاخه‌های فرعی برابر سیزده (۱۳ = ۲+۵+۶) و اگر از سمت راست آغاز کنیم مجموع عددهای شاخه‌های فرعی برابر یازده (۱۱ = ۲+۳+۶) می‌شود پس شماره‌گذاری زنجیر اصلی را از سمت راست آغاز می‌کنیم.



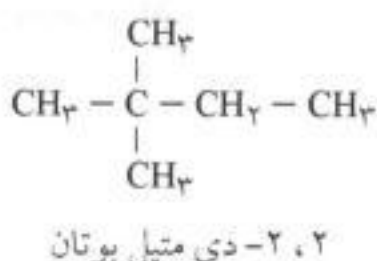
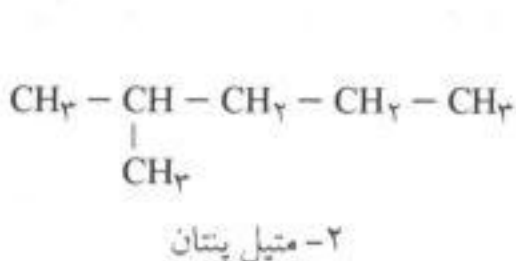
۲، ۳، ۶-تری متیل هپتان

در این گونه موارد برای سهولت بیشتر می‌گویند که شماره‌گذاری زنجیر اصلی را از سمتی آغاز می‌کنیم که تراکم شاخه‌های فرعی بیش‌تر باشد. به عنوان مثال در ترکیب فوق اگر زنجیر اصلی را با یک خط فرضی به دو نیم تقسیم کنیم (بدیهی است که این خط فرضی از روی کربن شماره‌ی ۴ عبور می‌کند) در می‌یابیم که در نیمه‌ی سمت راست، دو شاخه‌ی فرعی و در نیمه‌ی سمت چپ یک شاخه‌ی فرعی داریم پس چون تعداد و تراکم شاخه در نیمه‌ی سمت راست بیش‌تر است، شماره‌گذاری زنجیر اصلی را از سمت راست آغاز می‌کنیم.



● **ایزومر^۱ (هم‌پار):** به ترکیب‌هایی گفته می‌شود که فرمول مولکولی یکسان اما فرمول ساختاری متفاوت دارند.

به عنوان مثال دو ترکیب ۲-متیل پنتان و ۲،۲-دی متیل بوتان با یکدیگر ایزومرنند زیرا فرمول مولکولی هر دو به صورت C_6H_{14} است ولی فرمول ساختاری آن‌ها با یکدیگر تفاوت دارد.



ترکیب‌های آلی اکسیژن‌دار یا نیتروژن‌دار

در کتاب شیمی پیش‌دانشگاهی، ترکیب‌های آلی مورد بررسی، اغلب، ترکیب‌های آلی اکسیژن‌دار یا نیتروژن‌دار هستند. مهم‌ترین ترکیب‌های آلی اکسیژن‌دار یا نیتروژن‌دار به قرار زیر هستند.

- | | |
|-----------------------|---|
| ۱- الکل‌ها و اترها | } ترکیب‌های آلی اکسیژن‌دار یا نیتروژن‌دار |
| ۲- آلدهیدها و کتون‌ها | |
| ۳- اسیدها و استرها | |
| ۴- آمین‌ها | |
| ۵- آمینواسیدها | |

بیخشدید، چرا سه مورد اول، هر یک شامل دو نوع ماده‌ی آلی هستند؟



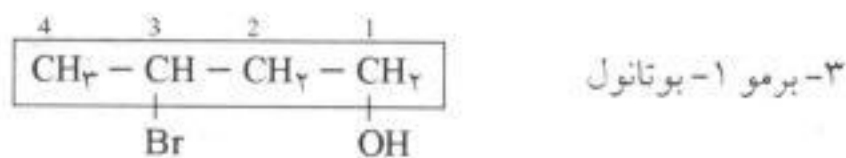
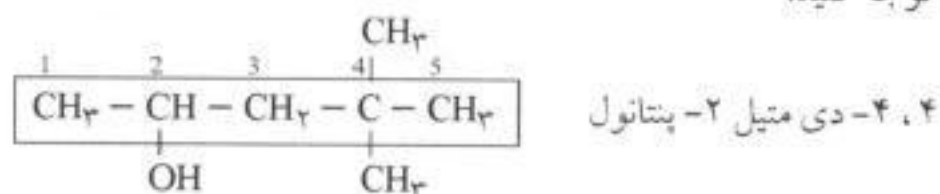
زیرا در هر مورد، دو ماده‌ی آلی ذکر شده می‌توانند با هم ایزومر باشند به عنوان مثال الکل و اتر می‌توانند با یکدیگر ایزومر باشند که در قسمت‌های بعد راجع به این مطلب توضیح خواهیم داد.

قبل از این که به بررسی نام‌گذاری هر یک از ترکیب‌های فوق پردازیم لازم است که ابتدا تعریفی از **گروه عاملی** داشته باشیم.

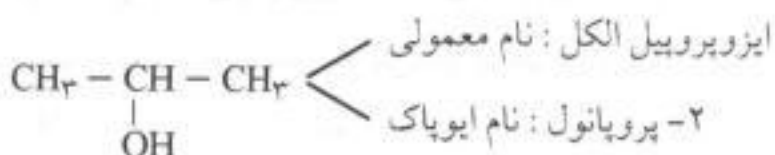
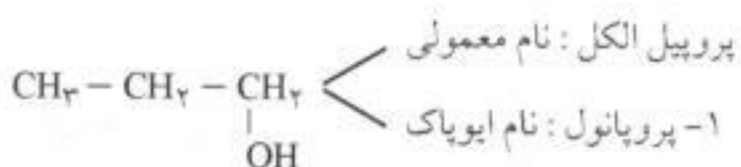
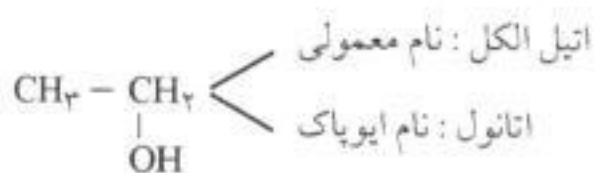
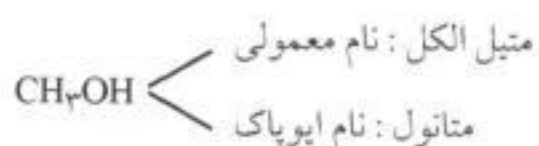
● **گروه عاملی^۲:** آرایش مشخصی از اتم‌هاست که به مولکول آلی دارای آن، خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه و منحصر به فردی می‌بخشد. مانند گروه عاملی الکلی $(-\text{OH})$ ، گروه عاملی آلدهیدی $(-\text{C}(=\text{O})-\text{H})$ ، گروه عاملی اتری $(-\text{O}-)$ و... حال به بررسی مهم‌ترین ترکیب‌های اکسیژن‌دار یا نیتروژن‌دار می‌پردازیم.

1. Isomer
2. Functional group

برای درک بهتر نام‌گذاری الکل‌ها به روش ایوپاک، به مثال‌های زیر توجه کنید.



● **ب - روش معمولی یا قدیمی:** در این روش ابتدا نام بنیان متصل به O-H و سپس واژه‌ی الکل را می‌نویسیم. در واقع می‌توان گفت که در روش معمولی، نام‌گذاری الکل‌ها بر وزن **آلکیل الکل** است. برای نمونه، الکل‌های زیر را به هر دو روش ایوپاک و معمولی نام‌گذاری کرده‌ایم.



● **بیخشید، در نام‌گذاری الکل‌ها به روش معمولی، اگر تعداد کربن‌ها خیلی زیاد بود و شاخه‌های فرعی متعددی داشتیم باید چگونه نام‌گذاری کنیم؟**



اگر تعداد کربن‌ها و یا شاخه‌های فرعی زیاد باشد، برای نام‌گذاری نمی‌توان از روش معمولی استفاده نمود و فقط باید از روش ایوپاک استفاده کرد. در سطح کتاب‌های درسی، روش نام‌گذاری معمولی، فقط در مورد چهار الکل فوق به کار می‌رود.

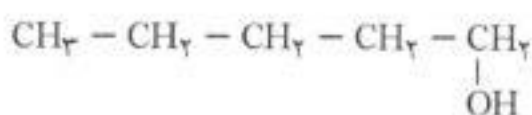
● **آقا اجازه، چرا در مورد متانول و اتانول که نام‌هایی ایوپاک هستند، شماره‌ی کربن متصل به O-H را ذکر نکرده‌اید؟**



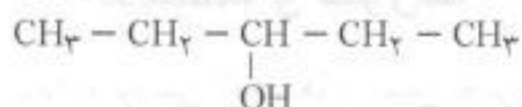
در متانول و اتانول مسلم است که شماره‌ی کربن متصل به عامل O-H برابر، یک است، به همین دلیل معمولاً شماره‌ی کربن متصل به O-H را در این دو الکل ذکر نمی‌کنند. اما هنگامی که تعداد کربن‌های الکل برابر ۳ یا بیش از ۳ است باید شماره‌ی کربن متصل به O-H را ذکر کنیم تا موقعیت عامل O-H مشخص باشد.

انوال الکل‌ها: با توجه به وضعیت کربن متصل به عامل O-H، الکل‌ها را به سه دسته تقسیم می‌کنند.

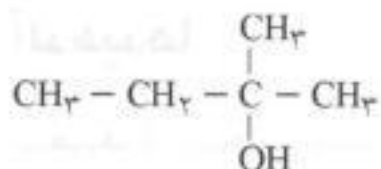
● **۱- الکل نوع اول:** الکی است که در آن کربن متصل به عامل O-H، خود به یک کربن دیگر متصل است، مانند ۱-پنتانول.



● ۲- الکل نوع دوم: الکلی است که در آن کربن متصل به عامل O-H، خود به دو کربن دیگر متصل است، مانند ۳- پنتانول.



● ۳- الکل نوع سوم: الکلی است که در آن کربن متصل به عامل O-H، خود به سه کربن دیگر متصل است.

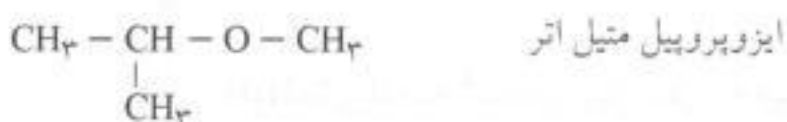


مانند ۲- متیل ۲- بوتانول.

اترها

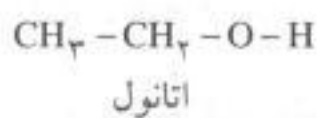
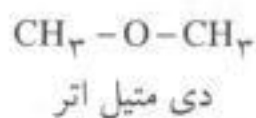
ترکیب‌هایی هستند که شکل کلی آنها به صورت $R-O-R'$ است که در آن منظور از R و R' گروه‌های کربن‌دار است. گروه عاملی در اترها اکسیژن (-O-) می‌باشد.

برای نام‌گذاری اترها ابتدا نام گروه‌های متصل به اکسیژن و سپس واژه‌ی اتر را می‌نویسیم، یعنی نام‌گذاری اترها بر وزن **آلکیل آلکیل اتر** می‌باشد. اگر دو گروه متصل به اکسیژن یکسان باشند نام‌گذاری اتر بر وزن **دی آلکیل اتر** خواهد بود. به مثال‌های زیر توجه فرمایید:

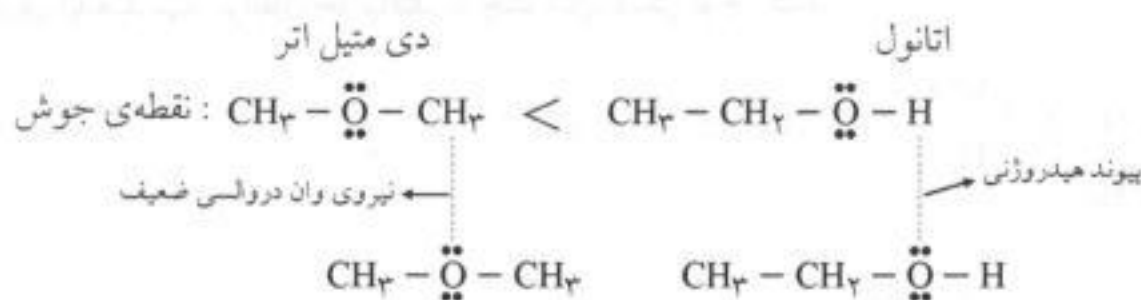


نکته: الکل‌ها و اترهای هم کربن با یکدیگر ایزومرنند، یعنی فرمول مولکولی آنها یکسان ولی فرمول ساختاری آنها متفاوت است.

به عنوان مثال اتانول و دی متیل اتر با یکدیگر ایزومرنند زیرا فرمول مولکولی هر دو به صورت $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ است ولی فرمول گسترده‌ی آنها متفاوت است.

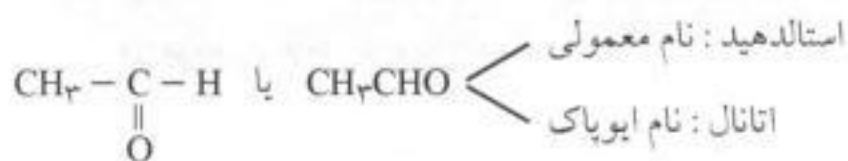
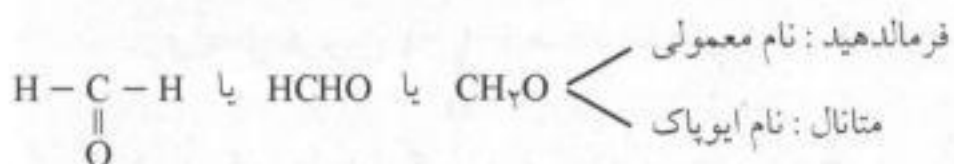


نکته: نقطه‌ی جوش الکل‌ها از اتر هم‌کربن خود، بالاتر است زیرا الکل‌ها دارای عامل O-H هستند و می‌توانند بین مولکول‌های خود، **پیوند هیدروژنی** برقرار کنند، این در حالی است که نیروی بین مولکول‌ها در اترها از نوع **وان‌دروالسی ضعیف** است.



۱- روش ذکر شده برای نام‌گذاری اترها، روش معمولی یا قدیمی است. نام‌گذاری اترها به روش ایوپاک در کتاب درسی مطرح نشده است به همین دلیل در اینجا از ذکر نام‌گذاری اترها به روش ایوپاک صرف‌نظر می‌کنیم.

● **ب - روش معمولی یا قدیمی:** برخی از آلدئیدهایی که تعداد کربن آنها نسبتاً کم است علاوه بر نام ایوپاک دارای نام معمولی نیز هستند که دو مورد زیر را باید حفظ باشید.



کتونها

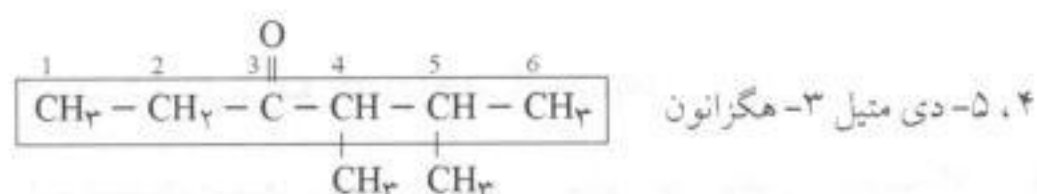
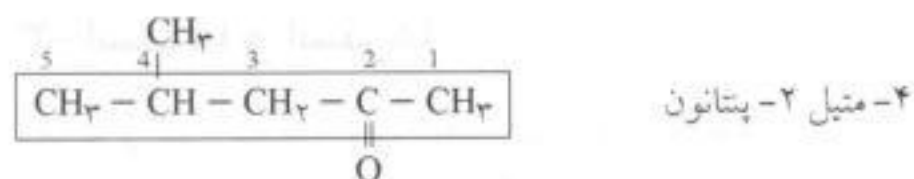
ترکیب‌هایی هستند که شکل کلی آنها به صورت $\text{R}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{R}'$ یا RCOR' است که در آن منظور از R و R' گروه‌های کربن‌دار

است. گروه عاملی در کتون‌ها، $-\text{C}-$ یا $-\text{CO}-$ است که عامل **کربونیل** نام دارد.

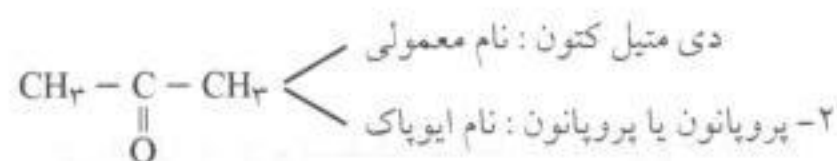
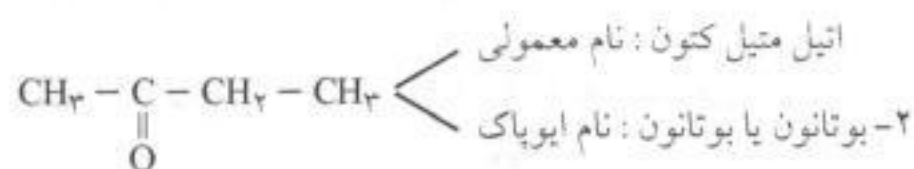
برای نام‌گذاری کتون‌ها دو روش وجود دارد.

● **آ - روش ایوپاک:** در این روش شماره‌گذاری زنجیر اصلی از سمتی است که زودتر به عامل کربونیل $(-\text{C}-)$ می‌رسیم و پس از

ذکر شماره و نام شاخه‌های فرعی، ابتدا شماره‌ی کربن عامل کربونیل و در پایان، تعداد کربن زنجیر اصلی را بر وزن **آلکانون** می‌نویسیم. به مثال‌های زیر توجه فرمایید.



● **ب - روش معمولی یا قدیمی:** در این روش ابتدا نام گروه‌های متصل به عامل کربونیل و سپس واژه‌ی کتون را می‌نویسیم. در واقع در روش معمولی، نام‌گذاری کتون‌ها بر وزن **آلکیل آلکیل کتون** است که البته اگر دو گروه آلکیل، یکسان باشند نام‌گذاری بر وزن **دی آلکیل کتون** خواهد بود. برای نمونه، کتون‌های زیر را به هر دو روش ایوپاک و معمولی نام‌گذاری کرده‌ایم.

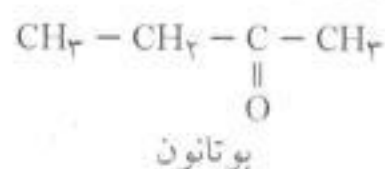
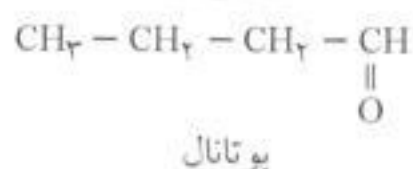


همان‌طور که مشاهده می‌شود در نام‌گذاری دو ماده‌ی فوق به روش ایوپاک می‌توان شماره‌ی کربن عامل کربونیل را حذف نمود زیرا در کتون‌ها عامل کربونیل نمی‌تواند سر زنجیر باشد پس مسلماً شماره‌ی آن، برابر ۲ است.

● **توجه:** نام دیگر دی‌متیل کتون یا پروپانون، **استون** است که کاربرد معروف آن، به عنوان حلال لاک است.



نکته: آلدهیدها و کتون‌های هم کربن با یکدیگر ایزومرنند. توجه داشته باشید که هم آلدهیدها و هم کتون‌ها، دارای عامل کربونیل $(-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-)$ هستند اما تفاوت مهم آن‌ها این است که در آلدهیدها، عامل کربونیل باید سر زنجیر باشد ولی در کتون‌ها عامل کربونیل می‌تواند هر جایی (به جز سر زنجیر) باشد. به عنوان مثال تفاوت بوتانال و بوتانون فقط در موقعیت عامل کربونیل است.



پیششید، مگر سر زنجیر بودن عامل کربونیل، چه اهمیتی دارد که اگر عامل کربونیل سر زنجیر باشد، نوع خانواده‌ی ماده‌ی آلی عوض می‌شود.

اگر عامل کربونیل سر زنجیر باشد، هیدروژن متصل به عامل کربونیل $(-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H})$ خواهیم داشت که این هیدروژن خواص ویژه‌ای از خود نشان می‌دهد که باعث می‌شود رفتار و خصوصیات ماده‌ی آلی کاملاً متحول شود، به همین دلیل اگر عامل کربونیل سر زنجیر باشد خانواده‌ی ماده‌ی آن از کتون به آلدهید تغییر می‌کند.

۳- اسیدها و استرها

ابتدا به بررسی اسیدها و سپس به بررسی استرها می‌پردازیم.

اسیدها یا کربوکسیلیک اسیدها

کربوکسیلیک اسیدها ترکیباتی هستند که شکل کلی آن‌ها به صورت $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ یا RCOOH است که در آن منظور از R گروه‌های کربن‌دار است، البته R می‌تواند اتم H نیز باشد. گروه عاملی در کربوکسیلیک اسیدها، عامل $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ یا $-\text{COOH}$ است که عامل کربوکسیل نام دارد. در واقع می‌توان این طور فرض نمود که از به هم متصل شدن عامل کربونیل $(-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-)$ و عامل هیدروکسیل

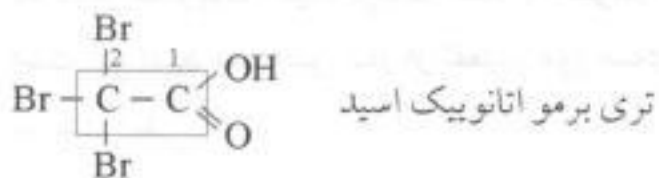
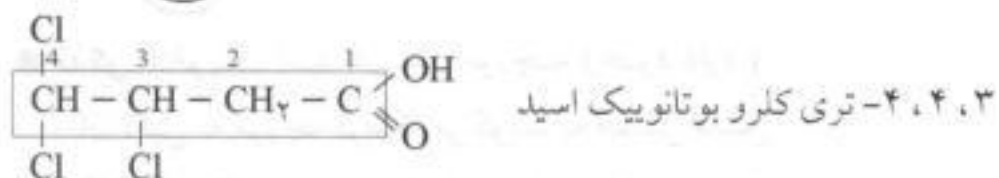


$(-\text{OH})$ ، عامل کربوکسیل $(-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH})$ به دست می‌آید.

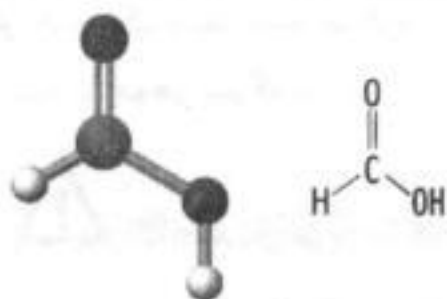
برای نام‌گذاری کربوکسیلیک اسیدها، دو روش وجود دارد.

● **آ - روش ایوپاک:** در این روش شماره‌گذاری از کربن عامل کربوکسیل $(-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH})$ آغاز می‌شود و پس از ذکر شماره و نام

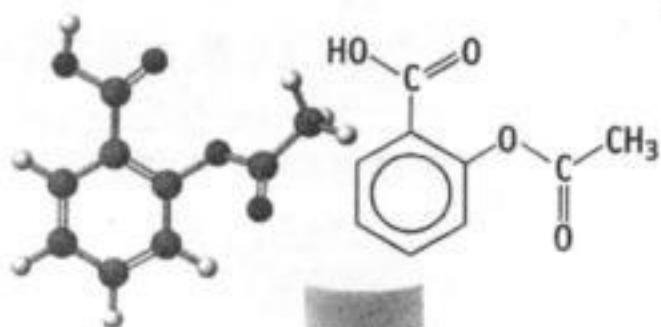
شاخه‌های فرعی، تعداد کربن زنجیر اصلی را به وزن آلکانویک اسید می‌نویسیم. به مثال‌های زیر توجه کنید.



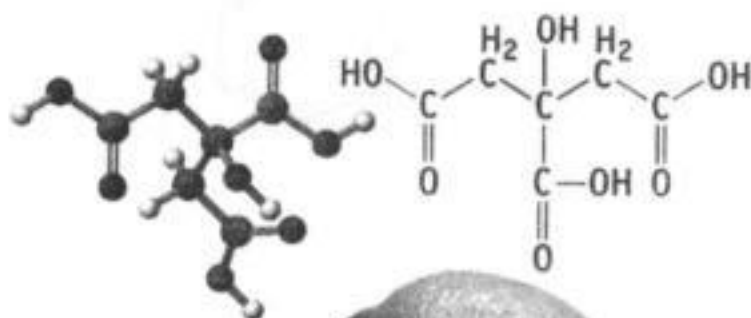
همان‌طور که ملاحظه می‌فرمایید در تری برمواتانویک اسید شماره‌های شاخه‌های فرعی (یعنی اتم‌های برم) را ذکر نکرده‌ایم زیرا شماره‌های آنها جز عدد ۲، عدد دیگری نمی‌تواند باشد پس ذکر شماره‌های ۲ ضروری نیست، ولی به هر حال می‌توان نام این ماده را ۲، ۲، ۲-تری برمواتانویک اسید نیز ذکر نمود.



(a) فرمیک اسید یا جوهر مورچه



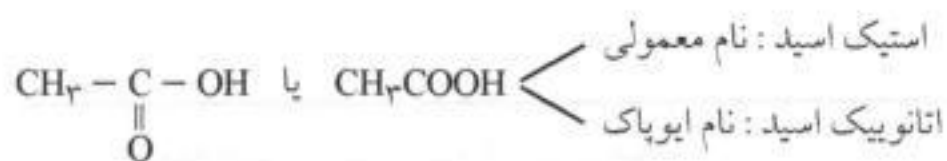
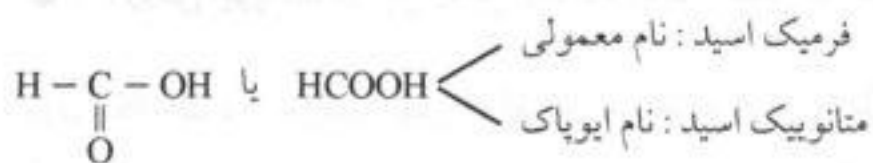
(c) آسپیرین



(b) سیتریک اسید یا جوهر لیمو

شکل (۲۶) - چند اسید آلی. آیا می‌توانید گروه عاملی کربوکسیل را در این مواد مشخص کنید؟

● **ب - روش معمولی یا قدیمی:** برخی از کربوکسیلیک اسیدها که تعداد کربن آنها نسبتاً کم است علاوه بر نام ایوپاک دارای نام معمولی نیز هستند که باید موارد زیر را حفظ باشیم.

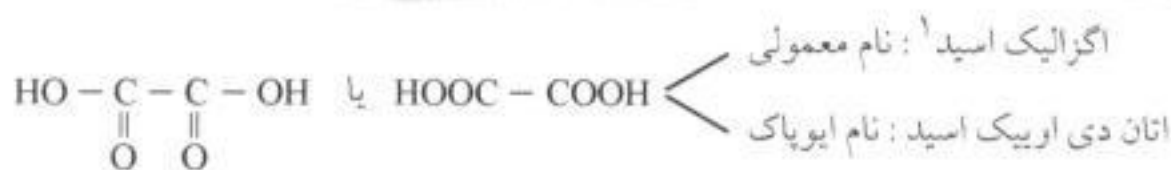




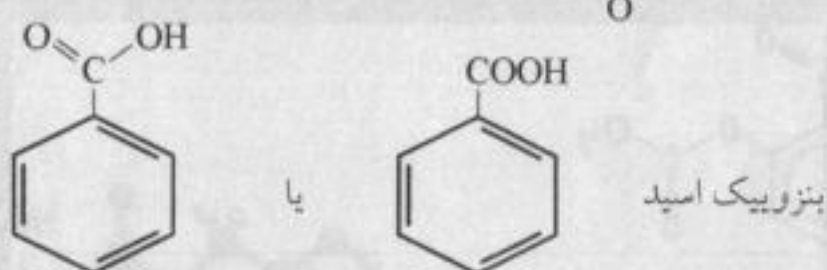
● **تذکر:** متانویک اسید در نیش مورچه وجود دارد و در زبان لاتین به مورچه فرمیکا می‌گویند به همین دلیل نام دیگر متانویک اسید، فرمیک اسید یا **جوهر مورچه** است این اسید نخستین بار از تقطیر مورچه‌ی سرخ به‌دست آمد.

● **تذکر:** اتانویک اسید، اسید موجود در سرکه است و در زبان لاتین به سرکه، استوم می‌گویند، به همین دلیل نام دیگر اتانویک اسید، استیک اسید یا **جوهر سرکه** است.

نکته: همان طور که گفته شد نام‌گذاری کربوکسیلیک اسیدها بر وزن آلکانویک اسید است اما اگر اسید مورد نظر، دو عامل اسیدی داشته باشد نام‌گذاری آن بر وزن **آلکان دی اویک اسید** خواهد بود. نام اسید دو عاملی زیر را به روش ایوپاک و معمولی باید حفظ باشید.

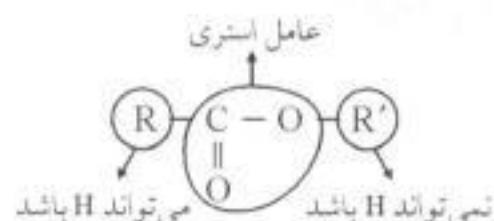


نکته: اگر عامل کربوکسیل ($-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH}$) به حلقه‌ی بنزن متصل باشد به آن **بنزویک اسید** می‌گویند.



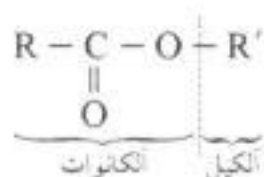
استرها

استرها ترکیب‌هایی هستند که شکل کلی آن‌ها به صورت $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{R}'$ یا RCOOR' می‌باشد. در ساختار استرها R علاوه بر گروه‌های کربن دار می‌تواند هیدروژن نیز باشد اما R' نمی‌تواند هیدروژن باشد زیرا اگر R'، هیدروژن باشد پیوند O-H خواهیم داشت و آن ماده یک اسید محسوب خواهد شد نه یک استر.



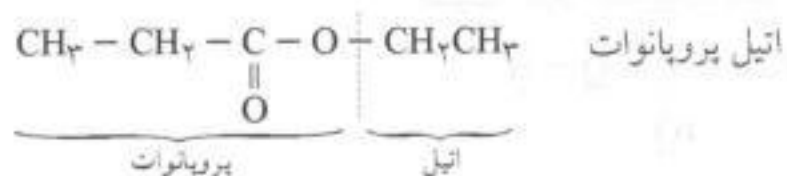
برای نام‌گذاری استرها، دو روش وجود دارد.

● **آ - روش ایوپاک:** در این روش ابتدا نام آلکیل متصل به اکسیژن (یعنی R') و سپس تعداد کربن موجود در $(\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-)$ را بر



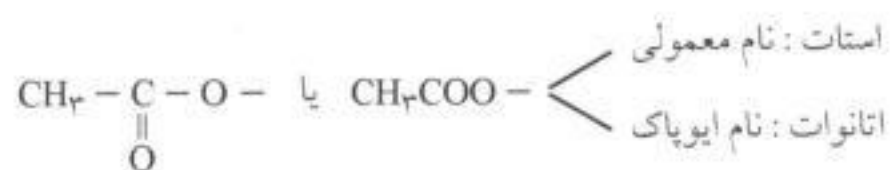
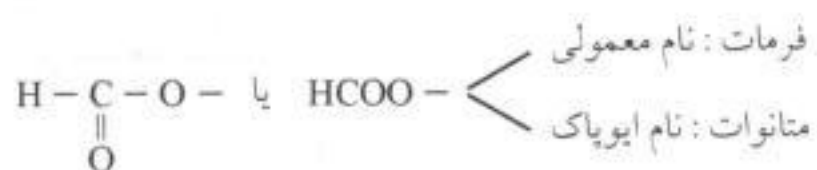
وزن آلکانوات ذکر می‌کنیم. پس نام‌گذاری استرها به روش ایوپاک بر وزن **آلکیل آلکانوات** می‌باشد.

به چند مثال زیر توجه فرمایید:



● **ب - روش معمولی یا قدیمی:** در این روش برخی از بنیان‌های $\text{R}-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$ دارای نام‌های خاصی هستند که دو مورد زیر را باید

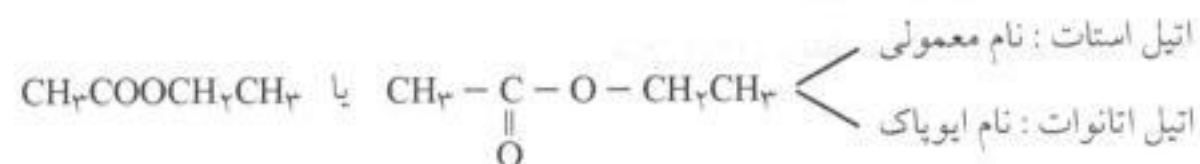
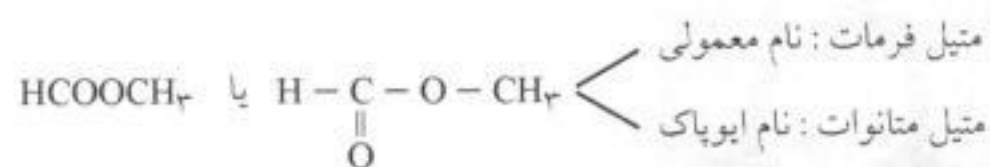
حفظ باشیم.




توجه داشته که بنیان $\text{H}-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$ در واقع همان فرمیک اسید ($\text{H}-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{H}$) است که یک هیدروژن آن را برداشته‌ایم به همین


دلیل به آن **فرمات** می‌گویند. هم‌چنین $\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$ در واقع همان استیک اسید ($\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{H}$) است که یک هیدروژن آن را

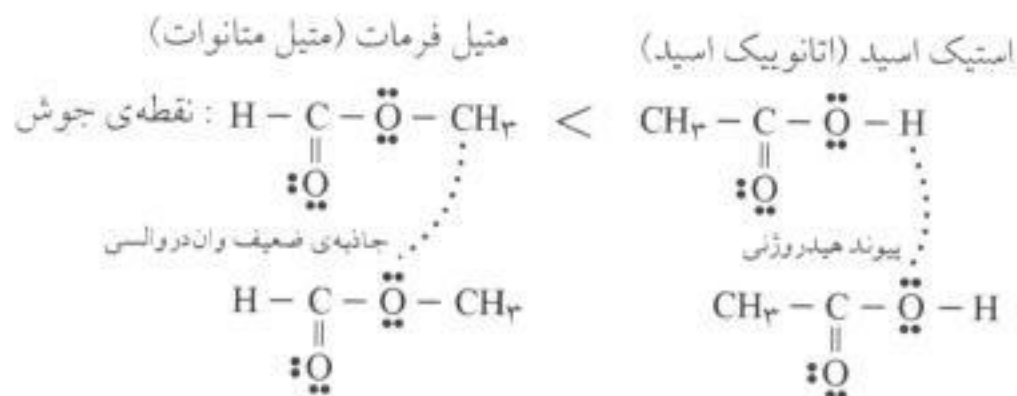
برداشته‌ایم به همین دلیل به آن **استات** می‌گویند. در روش معمولی نام‌گذاری استرها، ابتدا نام آلکیل متصل به اکسیژن و سپس نام معمولی بنیان ($\text{R}-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$) را ذکر می‌کنیم. به مثال‌های زیر توجه فرمایید.



نکته:  کربوکسیلیک اسیدها با استر هم کربن خود ایزومرنند. به عنوان مثال استیک اسید (اتانویک اسید) با متیل فرمات (متیل متانوات) ایزومر است زیرا فرمول مولکولی هر دو به صورت $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ است.

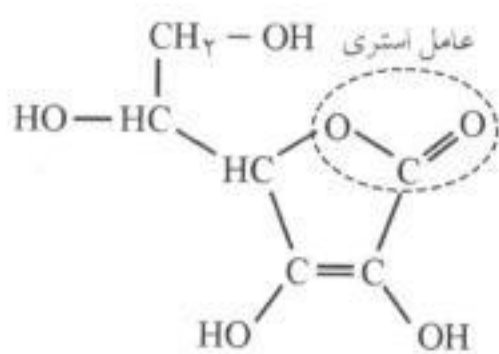


نکته:  نقطه‌ی جوش کربوکسیلیک اسیدها از استر هم کربن خود بالاتر است زیرا کربوکسیلیک اسیدها دارای عامل $\text{O}-\text{H}$ هستند و می‌توانند بین مولکول‌های خود پیوند هیدروژنی برقرار کنند. این در حالی است که نیروی بین مولکول‌ها در استرها از نوع جاذبه‌ی ضعیف وان‌دروالسی است.



● **تذکر:** استرهای سبک (با تعداد کمی اتم کربن) بوی بسیار مطبوعی دارند. طعم و بوی شاخص میوه‌ها و عطر گل‌ها اغلب به علت وجود این استرها است.

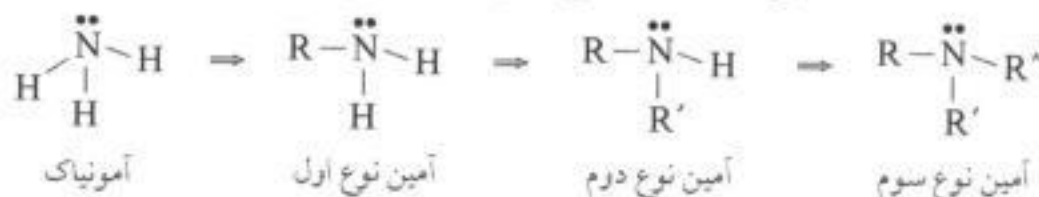
● **تذکر:** ویتامین C (آسکوربیک اسید) جامدی سفیدرنگ، محلول در آب و غیرسمی است. وجود آن در رژیم غذایی، مقاومت انسان را در برابر انواع عفونت‌ها افزایش می‌دهد. بسیاری از میوه‌ها به ویژه مرکبات سرشار از ویتامین C هستند. ویتامین C یک استر حلقوی است.



شکل (۲۷) - پرتقال سرشار از آسکوربیک اسید است.

آمین‌ها

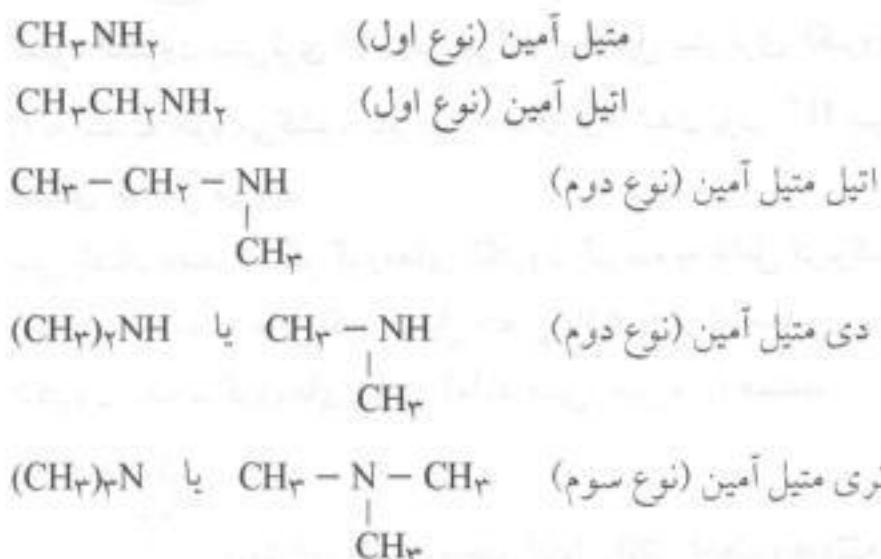
اگر در ساختار آمونیاک به جای یک، دو یا سه اتم هیدروژن گروه‌های آلکیل قرار دهید به ترتیب آمین نوع اول، آمین نوع دوم و آمین نوع سوم به دست می‌آید.



در واقع نوع آمین بستگی به تعداد گروه‌های کربن‌دار متصل به اتم N دارد. برای نام‌گذاری آمین‌ها به روش معمولی، ابتدا نام گروه‌های متصل به اتم N و سپس واژه آمین را می‌نویسیم. به مثال‌های زیر توجه کنید:

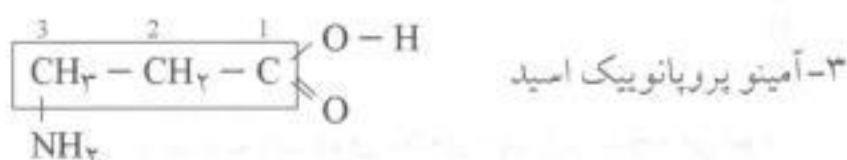
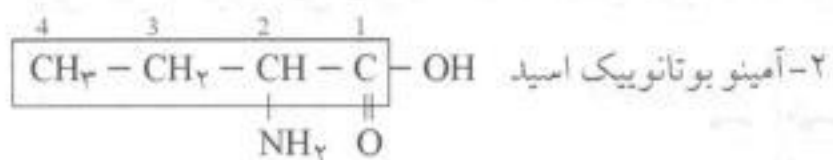


۱- نام‌گذاری آمین‌ها به روش ایوپاک در کتاب درسی مطرح نشده است به همین دلیل در این کتاب از بررسی آن صرف‌نظر می‌کنیم.



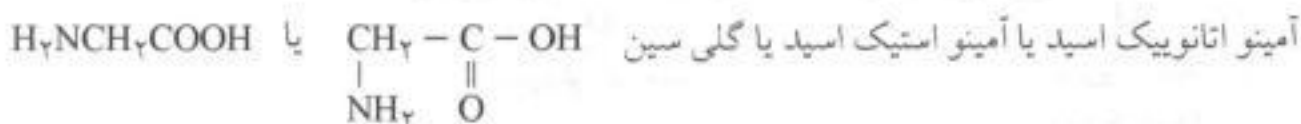
آمینو اسیدها

ترکیب‌هایی هستند که هم عامل اسیدی ($-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$) و هم عامل آمینی ($-\text{NH}_2$) دارند. برای نام‌گذاری آمینواسیدها به روش ایوپاک، شماره‌گذاری را از عامل کربوکسیل ($-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$) آغاز می‌کنیم و عامل $-\text{NH}_2$ را به صورت یک شاخه‌ی فرعی با نام **آمینو** در نظر می‌گیریم، تعداد کربن زنجیر اصلی را نیز بر وزن **آلکانویک اسید** می‌نویسیم. در واقع می‌توان این طور تصور نمود که نام‌گذاری آمینواسیدها درست شبیه نام‌گذاری کربوکسیلیک اسیدها است با این تفاوت که یک شاخه‌ی فرعی با نام آمینو نیز دارند. به مثال‌های زیر توجه فرمایید.



نکته: اگر گروه آمین ($-\text{NH}_2$) و گروه کربوکسیل ($-\text{COOH}$) هر دو به یک کربن متصل باشند به آن **آلفا - آمینواسید** می‌گویند. همه‌ی آمینواسیدهای طبیعی که واحدهای سازنده‌ی پلیمرهای طبیعی مهمی به نام پروتئین‌ها هستند، جزو آلفا - آمینواسیدها می‌باشند.

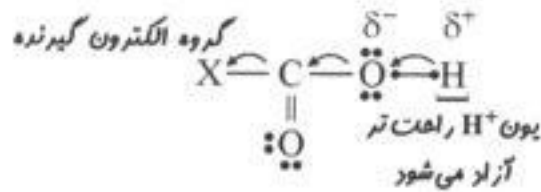
به عنوان مثال آمینواتانویک اسید یا آمینو استیک اسید یا **گلی‌سین**، نوعی آلفا - آمینواسید محسوب می‌شود.



خب، حالا که با نام‌گذاری انواع ترکیب‌های آلی، آشنا شدید می‌توانیم به ادامه‌ی مطالب مطرح شده در بخش ۳ کتاب شیمی پیش‌دانشگاهی بپردازیم.

مقایسه‌ی قدرت اسیدی در کربوکسیلیک اسیدها

به طور کلی هر چه گروه‌های متصل به عامل کربوکسیل ($-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$) الکترون گیرنده‌تر باشند، اتم اکسیژن در عامل کربوکسیل،

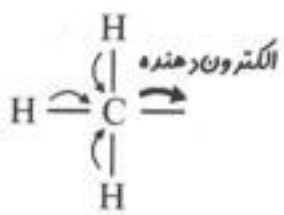


کمبود الکترون بیش تری احساس می کند و با میل بیش تری الکترون پیوندی با هیدروژن را به سمت خود می کشد، بنابراین احتمال آزاد شدن یون H^+ بیش تر شده و قدرت اسیدی افزایش می یابد.

پس یادتان باشد که اگر گروه های الکترون گیرنده به عامل کربوکسیل متصل باشند قدرت اسیدی را افزایش می دهند. اما اگر گروه های الکترون دهنده به عامل کربوکسیل متصل باشند قدرت اسیدی را کاهش می دهند. در این مبحث، معروف ترین و مهم ترین گروه های الکترون دهنده، گروه های آلکیل (مانند متیل، اتیل و...) هستند.

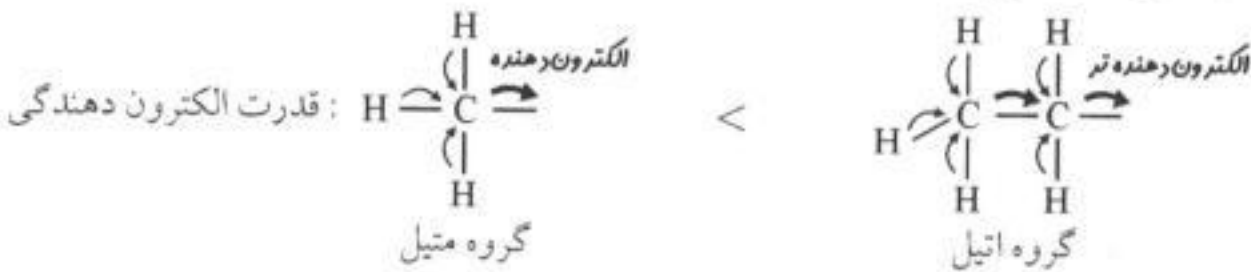


بیخشید! چرا گروه های آلکیل، الکترون دهنده هستند؟



در یک گروه آلکیل، مانند متیل، اتم های هیدروژن که نسبت به کربن الکترون گاتیوی کم تری دارند به اتم کربن الکترون می دهند و اتم کربن نیز که شعاع چندان بزرگی ندارد و الکترون گاتیوی آن نیز چندان بالا نیست، نمی تواند ابر الکترونی زیادی را روی خود نگه دارد بنابراین اتم کربن نیز از طریق بازوی چهارم خود، الکترون های خود را به اتم مجاور تحویل می دهد، به جهت جابه جایی ابر الکترونی در عامل متیل توجه کنید.

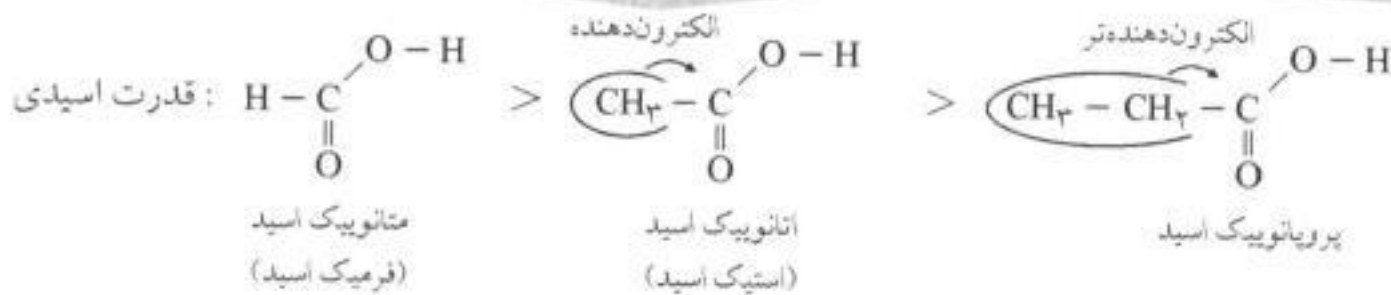
هر چه تعداد کربن های یک آلکیل بیش تر باشد، الکترون دهنده گی آن نیز بیش تر است به عنوان مثال قدرت الکترون دهنده گی اتیل از متیل بیش تر است. علت این است که اتم کربن در گروه متیل توسط سه اتم هیدروژن اما در گروه اتیل توسط دو اتم هیدروژن و یک گروه متیل تغذیه ی الکترونی می شود پس منابع تغذیه ای کربن در اتیل نسبت به متیل قوی تر و غنی تر است و چگالی ابر الکترونی روی کربن اتیل از کربن متیل بیش تر است به همین دلیل در مجموع گروه اتیل نسبت به گروه متیل الکترون دهنده ی قوی تری است.



با توجه به توضیحات فوق نکته ی مهم زیر نتیجه می شود.

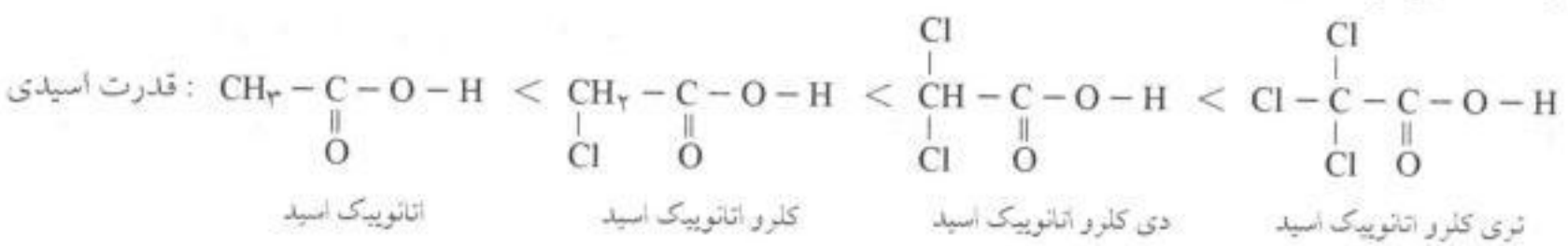


نکته: گروه های آلکیل الکترون دهنده هستند و قدرت اسیدی را کم می کنند، در ضمن هر چه تعداد کربن های یک آلکیل بیش تر باشد الکترون دهنده گی آن بیش تر است و قدرت اسیدی را بیش تر کاهش می دهد. پس می توان نوشت:



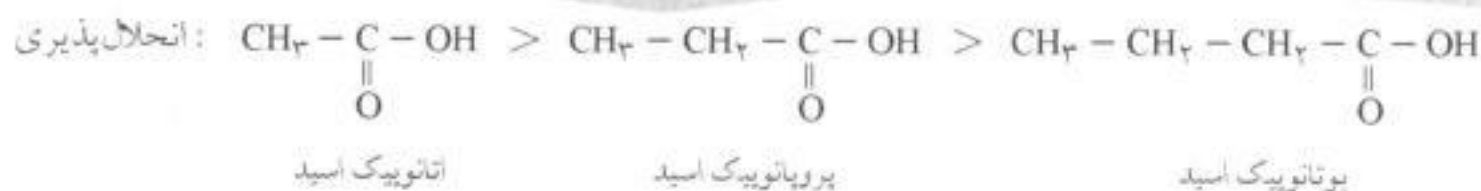
همان طور که قبلاً توضیح دادم، گروه های الکترون گیرنده قدرت اسیدی را افزایش می دهند. معروف ترین و مهم ترین گروه های الکترون گیرنده، هالوژن ها هستند. در مورد تأثیر هالوژن ها روی قدرت اسیدی باید به موارد زیر توجه نمود.

● ۱- هالوژن ها الکترون گیرنده هستند و قدرت اسیدی را زیاد می کنند، پس هر چه تعداد هالوژن بیش تر باشد قدرت اسیدی نیز بیش تر خواهد بود. به مثال زیر توجه کنید.





نکته: کربوکسیلیک اسیدهای سبک (حداکثر با چهار اتم کربن) به خوبی در آب حل می‌شوند. ولی با افزایش طول زنجیر کربنی از انحلال‌پذیری آنها در آب کاسته می‌شود زیرا هر چه طول زنجیر کربنی بیشتر باشد، سر ناقطبی مولکول بزرگ‌تر شده و جاذبه‌ی آن با مولکول‌های قطبی آب کم می‌شود.



بررسی «هم‌چون دانشمندان» صفحه‌های ۶۷ و ۶۸ کتاب درسی

در «هم‌چون دانشمندان» صفحه‌های ۶۷ و ۶۸ کتاب درسی سؤال‌ها و نکته‌های بسیار مهمی در مورد مقایسه‌ی قدرت اسیدی کربوکسیلیک اسیدها مطرح شده است. به همین دلیل لازم دیدم که آنها را به طور دقیق بررسی کنیم. بگذارید از ابتدای صفحه‌ی ۶۷ کتاب درسی آغاز کنیم.

مقادیر pK_a برای برخی کربوکسیلیک اسیدها در جدول زیر داده شده است. با دقت به این جدول نگاه کنید و سپس به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید.

باز مزدوج	pK_a	فرمول شیمیایی	کربوکسیلیک اسید
	۴/۷۶	CH_3COOH	اتانویک اسید
	۴/۸۷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	پروپانویک اسید
	۲/۶۶	FCH_2COOH	فلوئورو اتانویک اسید
	۲/۸۶	ClCH_2COOH	کلرو اتانویک اسید
	۲/۹۰	BrCH_2COOH	برمو اتانویک اسید
	۱/۲۹	Cl_2CHCOOH	دی کلرو اتانویک اسید
	۰/۶۵	Cl_3CCOOH	تری کلرو اتانویک اسید

■ ۱- در این مجموعه قوی‌ترین اسید و ضعیف‌ترین اسید کدام است؟

جواب: قوی‌ترین اسید تری کلرو اتانویک اسید است زیرا pK_a آن از همه کوچک‌تر است و ضعیف‌ترین اسید نیز پروپانویک اسید است زیرا pK_a آن از همه بزرگ‌تر است.

■ ۲- با نوشتن فرمول شیمیایی باز مزدوج هر یک از این اسیدها، ستون چهارم این جدول را کامل کنید.

جواب: بازهای مزدوج در ستون چهارم جدول مورد نظر، از بالا به پایین به ترتیب عبارت‌اند از: اتانوات (CH_3COO^-)، پروپانوات ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$)، فلوئورو اتانوات (FCH_2COO^-)، کلرو اتانوات ($\text{ClCH}_2\text{COO}^-$)، برمواتانوات ($\text{BrCH}_2\text{COO}^-$)، دی کلرو اتانوات ($\text{Cl}_2\text{CHCOO}^-$)، تری کلرو اتانوات (Cl_3CCOO^-).

■ ۳- اگر قدرت یک اسید معیاری برای تعیین میزان پایداری باز مزدوج آن در نظر گرفته شود، در این صورت باز مزدوج کدام اسید از همه پایدارتر است؟ ناپایدارترین باز مزدوج کدام است؟

جواب: با توجه به این که قدرت اسیدی تری کلرو اتانویک اسید از همه بیشتر است باز مزدوج آن یعنی تری کلرو اتانوات (Cl_3CCOO^-) از همه پایدارتر است. از طرفی قدرت اسیدی پروپانویک اسید ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$) از همه کم‌تر است بنابراین باز مزدوج آن، یعنی یون پروپانوات ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$) از همه ناپایدارتر است.

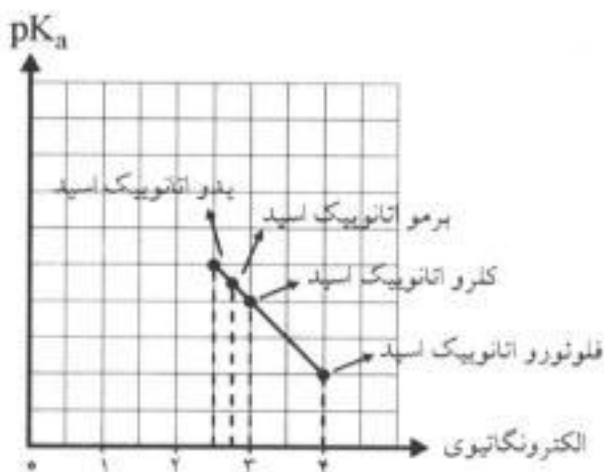
۶- تأثیر افزایش تعداد اتم‌های کلر بر قدرت اسیدی اتانویک اسید را چگونه توجیه می‌کنید؟

جواب: هر چه تعداد اتم‌های کلر بیشتر باشد، اتم اکسیژن در عامل کربوکسیل $(-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\overset{\overset{\text{O}}{\mid}}{\text{O}}-\text{H})$ کمبود الکترون بیشتری احساس

می‌کند و با میل بیشتر جفت الکترون پیوندی با هیدروژن را به سمت خود می‌کشد و بدین ترتیب احتمال آزاد شدن H^+ بیشتر شده و قدرت اسیدی افزایش می‌یابد.

۷- مقدار pK_a برای فلئورو اتانویک اسید، کلرو اتانویک اسید، برم اتانویک اسید و یدو اتانویک اسید را در برابر الکترونگاتیوی اتم هالوژن موجود در آنها، به صورت یک نمودار روی یک کاغذ میلی‌متری رسم کنید. از این مقایسه چه نتیجه‌ای می‌گیرید.

جواب: نمودار مورد نظر به صورت مقابل است:



از این نمودار می‌توان دریافت که هر چه هالوژن موجود الکترونگاتیوتر باشد، قدرت اسیدی بیشتر و در نتیجه مقدار pK_a کم‌تر می‌شود.

۸- با توجه به داده‌های این جدول آیا می‌توانید مقدار pK_a را برای تری فلئورو اتانویک اسید (CF_3COOH) به طور تقریبی پیش‌بینی کنید؟ پاسخ خود را شرح دهید.

جواب: قدرت اسیدی تری فلئورو اتانویک اسید از قدرت اسید تری کلرو اتانویک اسید بیشتر است. پس pK_a تری فلئورو اتانویک اسید از pK_a تری کلرو اتانویک اسید کوچک‌تر است، یعنی pK_a تری فلئورو اتانویک اسید، چیزی کم‌تر از ۰/۶۵ است. به نظر شما pK_a تری فلئورو اتانویک اسید می‌تواند عددی منفی باشد؟



خیر، زیرا قبلاً گفته بودید که فقط در مورد اسیدهای قوی، مقدار pK_a منفی است و چون تری فلئورو اتانویک اسید (و به طور کلی اسیدهای آلی) جزو اسیدهای قوی نیستند مقدار pK_a آن نمی‌تواند عددی منفی باشد.

آفرین، عالی بود. در واقع می‌توان گفت که مقدار pK_a در تری فلئورو اتانویک اسید، چیزی بین صفر تا ۰/۶۵ است.

● تذکر: تری فلئورو اتانویک اسید (F_3CCOOH) از جمله آلاینده‌های هوا به شمار می‌آید. بر اثر تجزیه‌ی هیدروکلرو فلئورو کربن (HCFC)‌هایی مانند CHCl_2CF_3 در بخش‌های بالایی هواکره، این کربوکسیلیک اسید ایجاد می‌شود. از آن‌جا که این اسید در آب محلول است، باران، هواکره را از وجود آن پاک می‌سازد. ولی این اسید از طریق باران اسیدی به اجسام روی سطح زمین خسارت وارد می‌کند.



مثال ۱: کدام گزینه K_a کوچک‌تری دارد؟

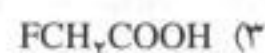
- ۲) CH_3OH
- ۴) CH_3COOH

- ۱) HCOOH
- ۳) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$

جواب: در کربوکسیلیک اسیدها با افزایش تعداد کربن، قدرت اسیدی کم و K_a نیز کوچک می‌شود پس کوچک‌ترین K_a مربوط به گزینه‌ی (۳) است.



مثال ۲: کدام اسید کوچک‌تر است؟



جواب: هر چه تعداد هالوژن بیشتر و هالوژن مورد نظر الکترونگاتیوتر و نیز به عامل اسیدی نزدیک‌تر باشد قدرت اسیدی بیشتر و pK_a کوچک‌تر است.



بیخشید! چگونه بین گزینه‌های (۳) و (۴) قدرت اسیدی را مقایسه کنیم؟ شما قبلاً گفته بودید که بین بیش‌تر بودن الکترونگاتیوی و بیش‌تر بودن تعداد هالوژن نمی‌توان عامل مهم‌تر را پیش‌گویی نمود و باید به طور تجربی و با انجام آزمایش این مقایسه را انجام دهیم.

بله، اما چون قدرت اسیدی FCH_2COOH و Cl_3CHCOOH در جدول صفحه‌ی ۶۷ کتاب درسی مقایسه شده است باید حفظ باشید که اثر دو اتم کلر روی افزایش قدرت اسیدی از اثر یک اتم فلورین بیشتر است پس گزینه‌ی (۴) بیش‌ترین قدرت اسیدی و کوچک‌ترین pK_a را دارد.



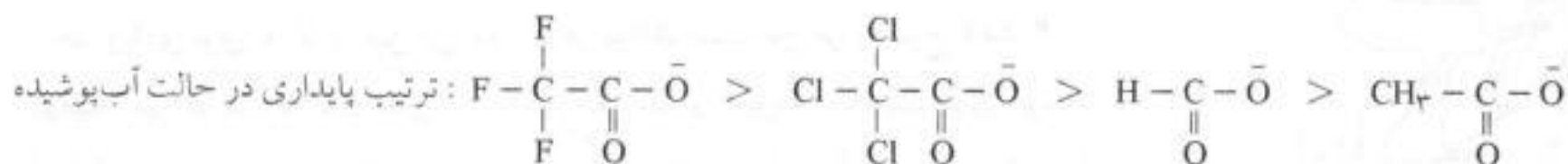
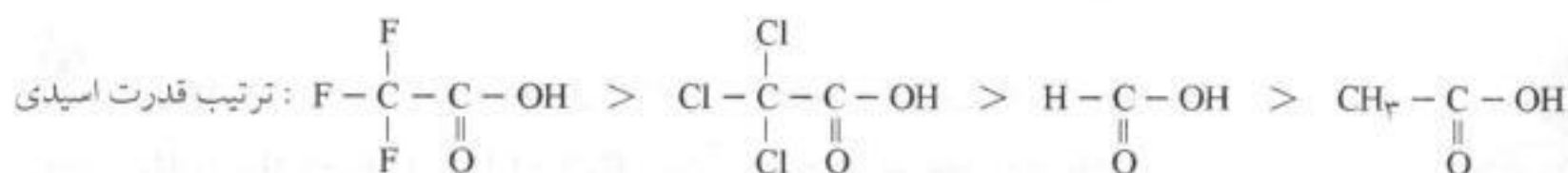
ترتیب pK_a عکس ترتیب فوق است پس گزینه‌ی (۴) کوچک‌ترین pK_a را دارد. یعنی گزینه‌ی (۴) درست است.



مثال ۳: کدام آنیون زیر به حالت آب‌پوشیده، پایدارتر است؟



جواب: هر چه یک اسید قوی‌تر باشد، آنیون حاصل از یونش آن در حالت آب‌پوشیده پایدارتر است، پس گزینه‌ی (۲) درست است.



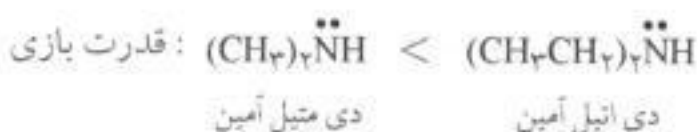
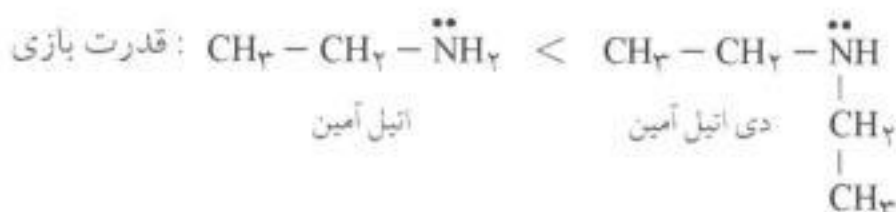
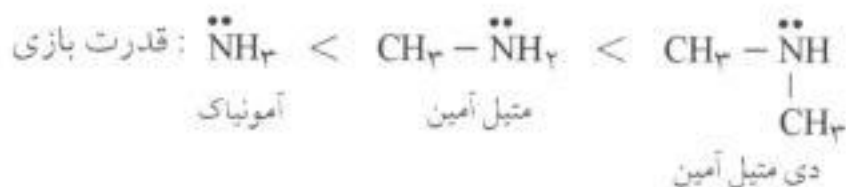
آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۴۸ تا ۵۰ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

مقایسه‌ی قدرت بازی در آمین‌ها

در مقایسه‌ی قدرت بازی آمین‌ها باید به موارد زیر توجه نمود.

- ۱- به طور کلی علت وجود خاصیت بازی در آمین‌ها این است که در آن‌ها، اتم نیتروژن دارای جفت الکترون ناپیوندی است و می‌تواند یون H^+ را به صورت داتیو جذب نماید. بدیهی است که هر چه گروه‌های متصل به اتم N، الکترون دهنده‌تر باشند تراکم ابر الکترونی روی اتم N بیش‌تر شده و اتم N راحت‌تر جفت الکترون ناپیوندی خود را در اختیار H^+ قرار می‌دهد پس قدرت بازی افزایش می‌یابد.

● ۲- گروه‌های آلکیل الکترون‌دهنده هستند و تراکم ابر الکترونی را روی اتم N زیاد می‌کنند پس قدرت بازی را افزایش می‌دهند. بنابراین هر چه تعداد گروه‌های آلکیل متصل به اتم N بیشتر باشند قدرت بازی نیز بیشتر خواهد بود. به مثال‌های زیر توجه کنید.



توجه داشته باشید که قدرت الکترون‌دهندگی گروه اتیل (CH_3CH_2-) از گروه متیل (CH_3-) بیشتر است به همین دلیل قدرت بازی دی‌اتیل‌آمین از دی‌متیل‌آمین بیشتر می‌باشد.



مثال: مقدار pK_b کدام ماده کوچک‌تر است؟



جواب: هر چه تعداد گروه‌های آلکیل متصل به اتم N بیشتر باشد قدرت بازی بیشتر، K_b بزرگ‌تر و در نتیجه pK_b کوچک‌تر خواهد بود. از طرفی قدرت الکترون‌دهندگی گروه اتیل از گروه متیل بیشتر است پس گزینه‌ی (۴) بیش‌ترین قدرت بازی و کوچک‌ترین pK_b را دارد.



تمرین: بوی بد ماهی معمولاً ناشی از وجود آمینی به فرمول



تا حد زیادی بوی به آن از بین می‌رود. آیا می‌توانید علت این امر را شرح دهید؟

جواب: آمین موجود در بدن ماهی (و به طور کلی همه‌ی آمین‌ها) خاصیت بازی دارند. با ریختن آب لیمو که در واقع یک اسید (سیتریک اسید) است، یک نمک به وجود می‌آید که دیگر آن بوی بد را ندارد. (البته ماهی هم‌چنان بدمزه است و توصیه می‌کنم آن را نخورید!)



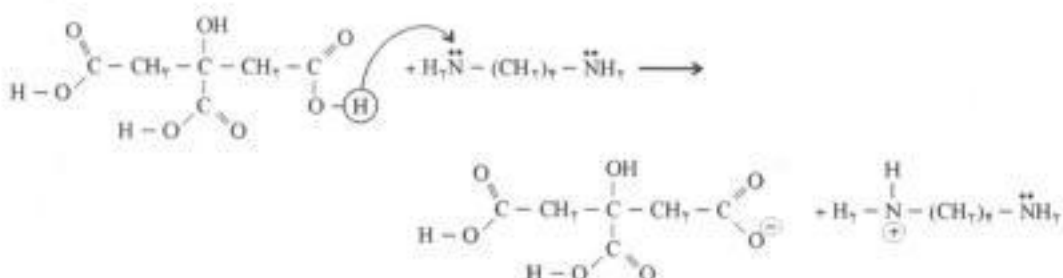
۱- البته در برخی موارد مانند تری‌متیل‌آمین، زیاد بودن تعداد گروه‌های آلکیل، در اطراف اتم N معانعت فضایی ایجاد می‌کند و جذب H^+ را مشکل می‌کند لذا باعث کاهش قدرت بازی می‌شود. اما چون در کتاب درسی به این موارد اشاره‌ای نشده است ما نیز از بررسی آن پرهیز می‌کنیم.

۲- نام این آمین، پوترسین (Puter scine) است.

۳- طرح کارتونی مربوط به این تمرین از منبع زیر اتخاذ شده است.

"Introductory Chemistry", by: Steve Russo and Mike Silver, Addison Wesley Longman, 2000.

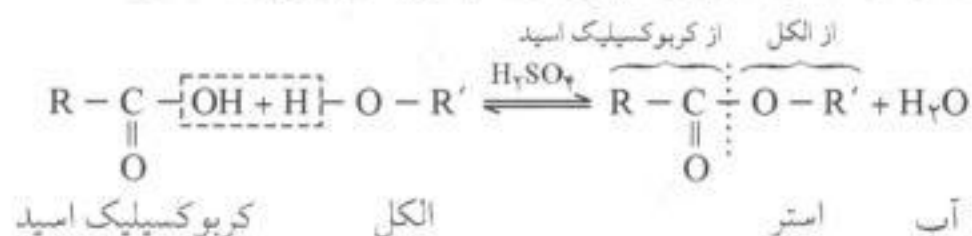
۴- واکنش انجام شده به صورت زیر است:



آدرس تستها: لطفاً تست‌های ۵۱ و ۵۲ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

واکنش استری شدن

به واکنش یک کربوکسیلیک اسید ($R-C(=O)OH$) با یک الکل ($R-OH$) که طی آن یک استر ($R-C(=O)OR'$) و آب به دست می‌آید **واکنش استری شدن** می‌گویند. واکنش استری شدن یک واکنش بسیار آهسته و تعادلی است که نیاز به کاتالیزگر مناسب (مانند H_2SO_4) دارد. در واکنش استری شدن برای تولید آب، OH از اسید و H از الکل فراهم می‌شود. به فرم کلی زیر توجه کنید.



واکنش فوق را در جهت رفت واکنش استری شدن می‌گویند. عکس واکنش فوق (یعنی در جهت برگشت) واکنش **آبکافت استر** نامیده می‌شود.

پیششید! شما قبلاً گفته بودید که آبکافت به معنی واکنش یک یون با آب یا قسمتی از آب است ولی استر که یون نیست،

پس چگونه استر می‌تواند آبکافت شود؟

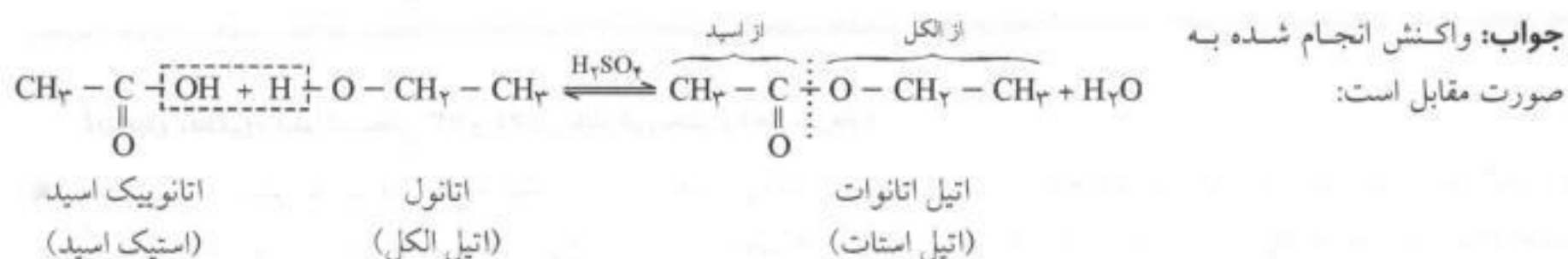
در ترکیب‌های آلی، اغلب پیوندها از نوع کووالانسی هستند و پیوند یونی در آنها بسیار کم است، بنابراین در آبکافت ترکیب‌های آلی، اصرار نداریم ماده‌ی آبکافت شونده، حتماً به صورت یون باشد.

پیششید، منظورتان را نمی‌فهمم!

اصلاً بگذارید تعریف آبکافت را در ترکیب‌های آلی بیان کنم. در ترکیب‌های آلی، منظور از آبکافت، واکنش یک ماده (مولکول یا یون) با آب یا قسمتی از آب (H_3O^+ یا OH^-) است که طی آن اسید یا باز اولیه به دست می‌آید.


در عکس واکنش استری شدن، یک مولکول (یعنی استر) با آب واکنش داده و تولید اسید اولیه (یعنی کربوکسیلیک اسید) کرده است پس می‌توانیم به عکس واکنش استری شدن، واکنش آبکافت بگوییم. خوب، حالا بیایید مثالی را حل کنیم.

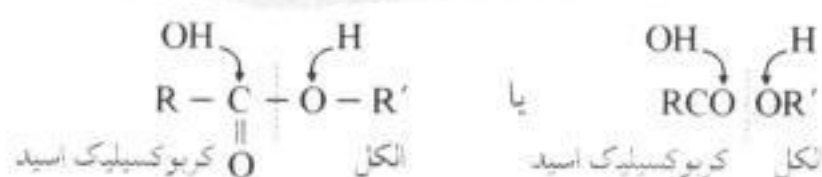
مثال: معادله‌ی واکنش اتانویک اسید (استیک اسید) را با اتانول (اتیل الکل) نوشته و نام ماده‌ی حاصل را ذکر کنید.



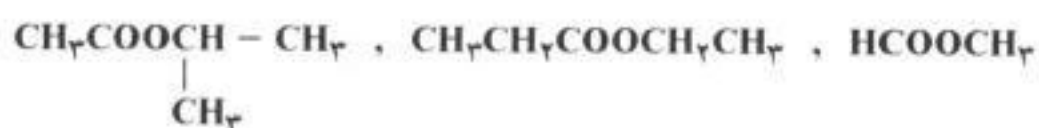
۱- علت این که از کربوکسیلیک اسید OH ، و از الکل، H کنده می‌شود مربوط به سازوکار این واکنش است که از نوع جانشینی نوکلئوفیلی (جانشینی هسته دوستی) است و خارج از محدوده‌ی بحث ما است.

● **تذکر:** اتیل اتانوات (اتیل استات) مایعی بی‌رنگ، خوش‌بو، فرار (با نقطه‌ی جوش 77°C) و آتش‌گیر است. به مقدار کمی در آب حل می‌شود. چند مورد از کاربردهای این ماده عبارت‌اند از: ۱- یکی از مهم‌ترین حلال‌های صنعتی ۲- چسب‌سازی ۳- رنگ‌سازی ۴- تولید باروت ۵- ساخت برخی داروها

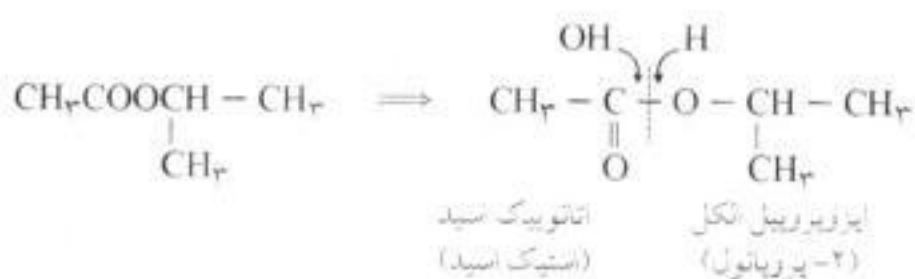
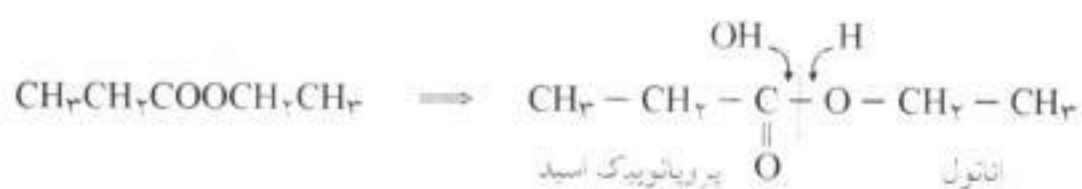
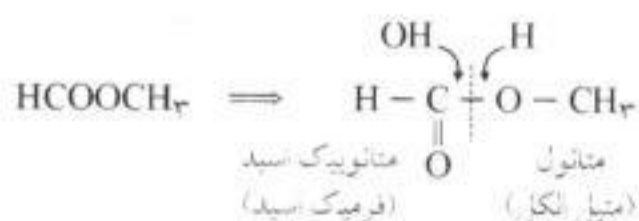
نکته:  برای تشخیص سریع‌تر اسید و الکل سازنده‌ی یک استر، ابتدا در ساختار استر مورد نظر پیوند کربونیل $(-\text{C}-)$ را با اکسیژن، شکسته شده فرض می‌کنیم سپس به اتم اکسیژن یک اتم H می‌دهیم تا الکل مورد نظر مشخص شود و به کربونیل $(-\text{C}-)$ نیز گروه $-\text{OH}$ متصل می‌کنیم تا اسید مربوطه تعیین شود. برای درک بهتر موضوع به فرم کلی زیر توجه کنید.




مثال: اسید و الکل سازنده‌ی هر یک از استرهای زیر را مشخص کنید. 

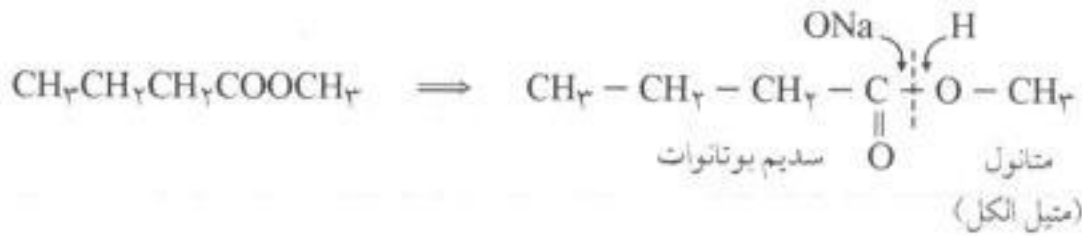
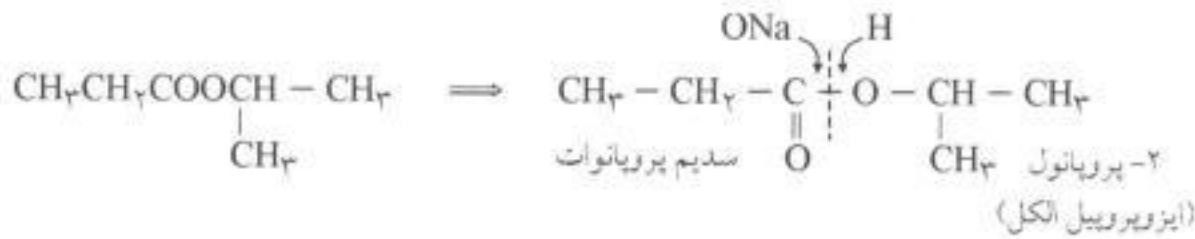


جواب: اسید و الکل سازنده‌ی استرهای مورد نظر به صورت زیر است.



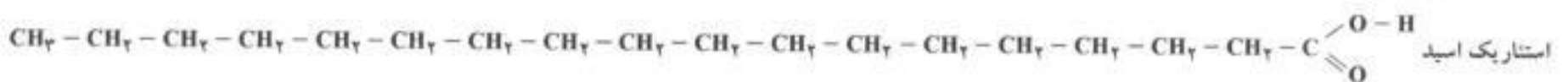
آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۵۳ و ۵۴ در پایان این بخش را حل بفرمایید. 

● استرها بر اثر واکنش با آب طی یک واکنش برگشت‌پذیر و بسیار آهسته (که در واقع همان آبکافت استر است) به الکل و کربوکسیلیک اسید سازنده تجزیه می‌شوند. وقوع این واکنش است که استفاده از استرها را در ساخت برخی عطرها غیرمجاز کرده است. این گونه عطرها در عرق بدن به آرامی آبکافت می‌یابند. از آنجا که کربوکسیلیک اسید حاصل از آبکافت این استرها بویی نامطبوع دارد، بوی ناخوشایندی به بدن می‌دهد.



آدرس تستی: لطفاً تست ۵۵ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

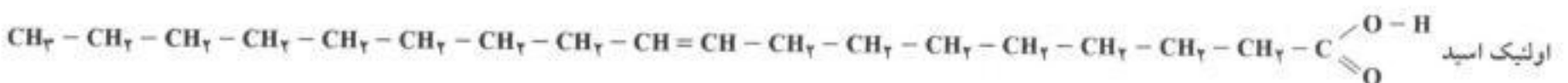
- **اسیدهای چرب:** منظور از اسیدهای چرب همان کربوکسیلیک اسیدها ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ یا RCOOH) است که تعداد کربن موجود در زنجیر هیدروکربنی آنها بین ۱۴ تا ۱۸ کربن می‌باشد. اگر در زنجیر هیدروکربنی (یعنی R) همه‌ی پیوندها یگانه باشند فرمول عمومی زنجیر هیدروکربنی به صورت $\text{C}_n\text{H}_{(2n+1)}$ خواهد بود که در نتیجه فرمول عمومی اسیدهای چرب سیرشده به صورت $\text{C}_n\text{H}_{(2n+1)}\text{COOH}$ در می‌آید. در اینجا لازم است فرمول شیمیایی و نام دو اسید چرب را معرفی کنیم.
- **استئاریک اسید^۲:** یک اسید چرب سیرشده است که تعداد کربن موجود در زنجیر هیدروکربنی آن برابر ۱۷ است، پس با توجه به فرمول عمومی اسیدهای چرب سیرشده، یعنی $\text{C}_n\text{H}_{(2n+1)}\text{COOH}$ ، می‌توان فرمول شیمیایی استئاریک اسید را به صورت $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ و یا $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ نشان داد.



آقا اجازه! چرا استئاریک اسید یک اسید چرب سیرشده محسوب می‌شود؟

زیرا استئاریک اسید در زنجیر هیدروکربنی خود فاقد پیوند دوگانه ($\text{C}=\text{C}$) یا سه‌گانه ($\text{C}\equiv\text{C}$) است بنابراین میلی به واکنش با هیدروژن ندارد یعنی در واقع از هیدروژن سیرشده است.

- **اولئیک اسید^۳:** یک اسید چرب سیرنشده است که فرمول شیمیایی آن به صورت $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ یا $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ است.



توجه داشته باشید که اولئیک اسید در زنجیر هیدروکربنی خود یک پیوند دوگانه ($\text{C}=\text{C}$) دارد و یک اسید چرب سیرنشده محسوب می‌شود زیرا هنوز از هیدروژن سیرنشده است و چنانچه با یک مول گاز هیدروژن (H_2) واکنش دهد تبدیل به استئاریک اسید می‌شود که یک اسید چرب سیرشده است.

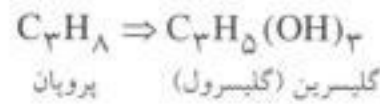
- **گلیسرین^۴ یا گلیسرول^۵ یا ۱، ۲، ۳- پروپان تری آل:** یک الکل سه‌عاملی است که فرمول شیمیایی آن به صورت مقابل است.



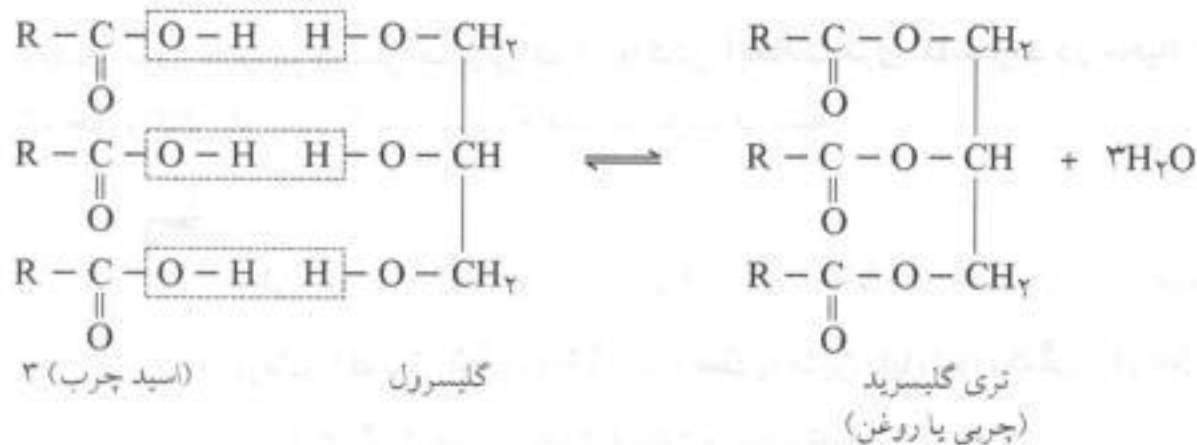
۱- در کتاب شیمی (۳)، تعداد کربن موجود در زنجیر هیدروکربنی اسیدهای چرب، ۱۶ تا ۲۲ کربن معرفی شده است. توجه داشته باشید که مرزهایی که برای تعداد کربن‌های اسیدهای چرب بیان می‌شود مرزهایی حدودی هستند بنابراین هر دو بازه‌ی پیشنهادی برای تعداد کربن موجود در زنجیر هیدروکربنی اسیدها قابل قبول است.

2. Stearic acid
3. Oleic acid
4. Glycerine
5. Glycerol

برای این که فرمول مولکولی گلیسرین (گلیسرول) را بهتر حفظ شوید می‌توانید پیش خود فرض کنید که ابتدا یک مولکول پروپان (C_3H_8) داشته‌ایم که به جای سه اتم هیدروژن آن، سه عامل OH قرار داده‌ایم که در نتیجه فرمول شیمیایی گلیسرین به صورت $C_3H_5(OH)_3$ می‌شود.



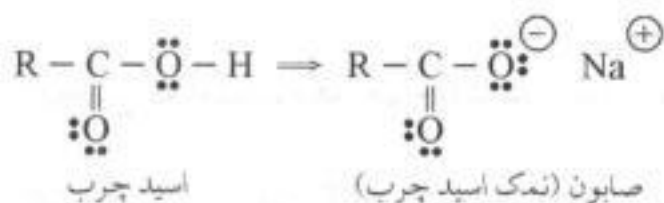
● **چربی‌ها و روغن‌ها (تری گلیسریدها):** نوعی استر سه عاملی هستند که از واکنش اسید چرب با گلیسرول (گلیسرین) به دست می‌آیند. توجه داشته باشید که گلیسرول یک الکل سه عاملی است بنابراین هر مول گلیسرول با سه مول اسید چرب واکنش می‌دهد.



همان طور که ملاحظه می‌کنید در ساختار تری گلیسرید، سه عامل استری ($-C(=O)-O-$) وجود دارد به همین دلیل می‌گوییم تری گلیسرید (چربی یا روغن) یک **استر سه عاملی** است. اگر یک تری گلیسرید در دمای اتاق به حالت جامد باشد به آن **چربی (fat)** و اگر به حالت مایع باشد به آن **روغن (oil)** می‌گوییم.

صابون

اگر در ساختار اسیدهای چرب به جای هیدروژن اسیدی، کاتیون سدیم یا پتاسیم قرار دهیم، صابون به دست می‌آید. در واقع می‌توان گفت که صابون، **نمک اسید چرب** است.



صابون سدیم در دمای اتاق **جامد** و صابون پتاسیم در دمای اتاق **مایع** است!

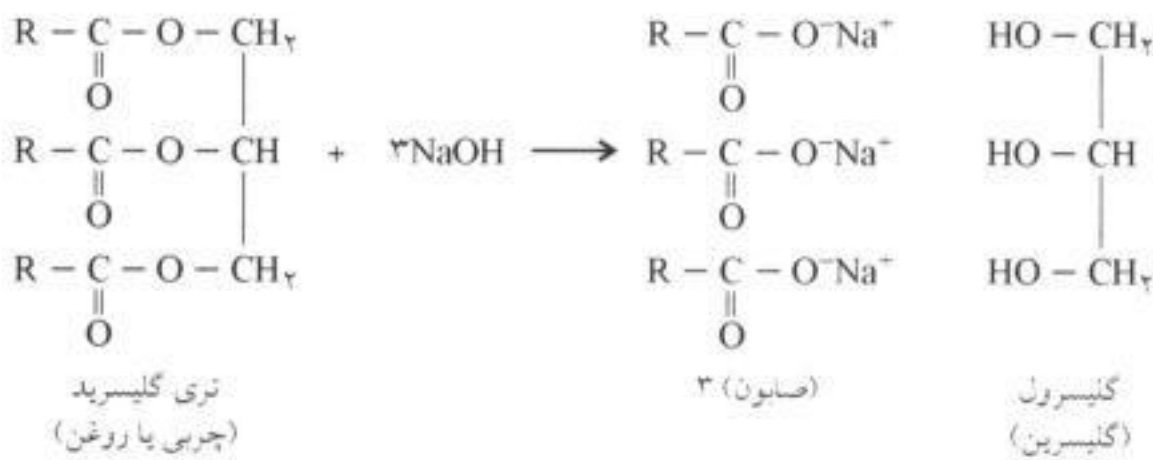
پیشنهاد: آیا نمی‌توان در ساختار صابون، از کاتیون سایر فلزهای قلیایی مانند Li^+ ، Rb^+ یا Cs^+ استفاده کرد؟



از لحاظ شیمیایی در ساختار صابون می‌توان به جای کاتیون Na^+ یا K^+ ، از سایر کاتیون‌های فلزهای قلیایی (مانند Li^+ ، Rb^+ یا Cs^+) نیز استفاده نمود. اما چون این فلزها در طبیعت نسبتاً کم‌یاب هستند و قیمت بسیار بالایی دارند هیچ کارخانه‌ی صابون‌سازی از این فلزها در صابون استفاده نمی‌کند.

● **واکنش صابونی شدن:** از واکنش تری گلیسرید (چربی یا روغن) با باز قوی (مانند NaOH یا KOH)، صابون و گلیسرول به دست می‌آید که به آن واکنش **صابونی شدن** می‌گویند. فرم کلی واکنش انجام شده به صورت زیر است.

۱- در توجه جامد بودن صابون سدیم و مایع بودن صابون پتاسیم می‌توان گفت که کاتیون سدیم (Na^+) نسبت به کاتیون پتاسیم (K^+)، شعاع کوچک‌تر و چگالی بار سطحی بیشتری دارد، بنابراین جاذبه‌ی Na^+ با آنیون اسید چرب قوی‌تر بوده و شبکه‌ی بلور نمک حاصل پایدارتر خواهد بود به همین دلیل دمای معمولی نمی‌تواند صابون سدیم را ذوب کند پس صابون سدیم به حالت جامد دیده می‌شود، اما دمای معمولی می‌تواند صابون پتاسیم را ذوب کند لذا در دمای معمولی صابون پتاسیم را به حالت مایع می‌بینیم.



واکنش فوق علاوه بر واکنش صابونی شدن، واکنش **آبکافت تری گلیسرید در محیط قلیایی** نیز نامیده می‌شود. آیا می‌توانید بگویید که چرا واکنش فوق را یک واکنش آبکافت محسوب می‌کنیم؟



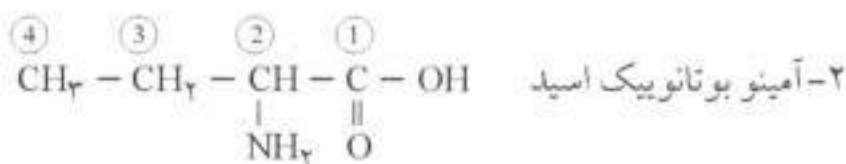
اگر در واکنش فوق، یون Na^+ را از طرفین واکنش حذف کنیم در می‌یابیم که تری گلیسرید در واقع با یون OH^- (یعنی با قسمتی از آب) واکنش داده است به همین دلیل این واکنش را آبکافت می‌نامیم. که البته چون غلظت $\text{OH}^-_{(aq)}$ در محیط واکنش زیاد است به آن، آبکافت در محیط قلیایی می‌گوییم.

آفرین، خیلی خوب توضیح دادید. بله، واکنش صابونی شدن، در واقع حالت ویژه‌ای از واکنش استرها با بازهای قوی است که همان‌طور که در قسمت‌های قبل توضیح دادم، به آن واکنش آبکافت استر در محیط قلیایی می‌گویند.

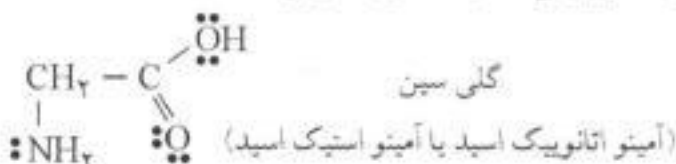
آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۵۶ و ۵۷ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

آمینواسیدها

آمینواسیدها ترکیب‌های آلی هستند که در ساختار آن‌ها هم عامل کربوکسیل ($-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$) و هم عامل آمینی ($-\text{NH}_2$) وجود دارد. از آنجایی که آمینواسیدها، هم خاصیت اسیدی (به دلیل داشتن $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$) و هم خاصیت بازی (به دلیل داشتن $-\text{NH}_2$) دارند می‌توان گفت که آمینواسیدها، **آمفوتر** هستند، یعنی می‌توانند هم با اسیدها و هم با بازها وارد واکنش شوند. برای نام‌گذاری آمینواسیدها به روش ایوپاک، درست مانند نام‌گذاری کربوکسیلیک اسیدها عمل می‌کنیم که البته عامل $-\text{NH}_2$ را به عنوان یک شاخه‌ی فرعی با نام **آمینو** در نظر می‌گیریم. به مثال زیر توجه کنید.

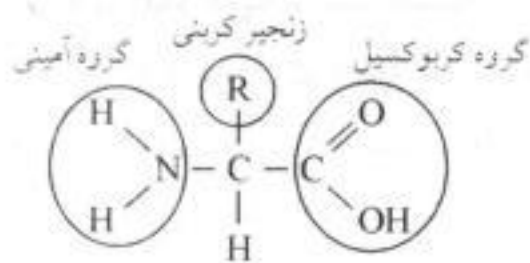
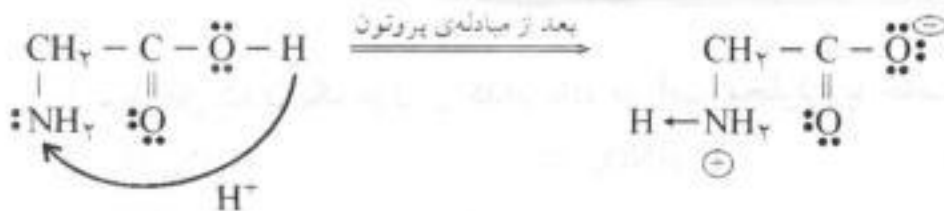


آمینواسیدها در زیست شیمی اهمیت بسیاری دارند زیرا واحدهای سازنده‌ی پلیمرهای طبیعی مهمی به نام **پروتئین‌ها** هستند. همه‌ی آمینواسیدهای طبیعی که سازنده‌ی پروتئین‌ها هستند از نوع **آلفا** - آمینواسید هستند. منظور از **آلفا** - آمینواسید، آمینواسیدی است که در آن گروه آمین ($-\text{NH}_2$) روی همان کربنی قرار دارد که گروه کربوکسیل ($-\text{COOH}$) قرار می‌گیرد. یکی از معروف‌ترین و مهم‌ترین آمینواسیدها، **گلیسین** یا **آمینو اتانویک اسید** یا **آمینو استیک اسید** است که فرمول شیمیایی آن به صورت زیر است.





نکته: در آمینواسیدها به حالت جامد، بین سر اسیدی و سر آمینی، مبادله‌ی پروتون صورت می‌گیرد و بدین ترتیب آمینواسید به صورت یک جامد یونی در می‌آید. به همین دلیل آمینواسیدها، جامدهایی با نقطه‌ی ذوب بالا هستند.



● **تذکر:** فرمول همگانی آلفا - آمینواسیدها را می‌توان به صورت مقابل نشان داد. حدود ۲۰ آمینواسید طبیعی وجود دارد. این آمینواسیدها تنها در گروه R با هم تفاوت دارند. از این میان ۱۲ آمینواسید مورد نیاز را بدن می‌سازد و ۸ آمینو اسید دیگر را باید از طریق مصرف مواد غذایی مناسب تأمین کرد. این ۸ آمینواسید را **آمینواسیدهای ضروری** می‌گویند.

مقایسه‌ی خصوصیات آمینواسیدها با کربوکسیلیک اسید و آمین هم جرم خود

در مقایسه‌ی خصوصیات گلی‌سین (آمینو اتانویک اسید) با پروپانویک اسید و بوتیل آمین ابتدا بهتر است به جدول زیر توجه فرمایید.

نام	فرمول شیمیایی	حالت فیزیکی	انحلال‌پذیری در دمای اتاق		
			آب	اتانول	دی اتیل اتر
گلی‌سین	$\text{CH}_2 - \text{COOH}$ NH_2	جامد با نقطه‌ی ذوب بالا (۲۳۲°C)	خیلی زیاد	نامحلول	نامحلول
پروپانویک اسید	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	مایعی روغنی شکل (نقطه‌ی جوش ۱۴۱°C)	خیلی زیاد	زیاد	زیاد
بوتیل آمین	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$ NH_2	مایعی فرار (نقطه‌ی جوش ۷۸°C)	خیلی زیاد	خیلی زیاد	خیلی زیاد

جدول (۷) - مقایسه‌ی خصوصیات گلی‌سین، پروپانویک اسید و بوتیل آمین

با توجه به جدول فوق باید به موارد زیر توجه نمود:

- ۱- نقطه‌ی ذوب و جوش گلی‌سین از دو ماده‌ی دیگر بالاتر است زیرا همان‌طور که قبلاً توضیح دادم، در گلی‌سین بین سر اسیدی (-COOH) و سر آمینی (-NH₂) مبادله‌ی پروتون صورت گرفته و گلی‌سین به صورت یک ترکیب یونی در می‌آید. نقطه‌ی ذوب و جوش پروپانویک اسید نیز از بوتیل آمین بالاتر است زیرا اختلاف الکترونگاتیوی و قطبیت پیوند O-H از پیوند N-H بیش‌تر است بنابراین پیوند هیدروژنی ناشی از O-H در پروپانویک اسید، قوی‌تر از پیوند هیدروژنی ناشی از N-H در بوتیل آمین است.
- ۲- هر سه ترکیب مورد نظر **خیلی زیاد** در آب حل می‌شوند زیرا گلی‌سین یک ترکیب یونی است و به خوبی با مولکول‌های قطبی آب جاذبه برقرار می‌کند، پروپانویک اسید و بوتیل آمین نیز به ترتیب دارای پیوند O-H و N-H هستند و به خوبی با مولکول‌های آب پیوند هیدروژنی برقرار کنند.
- ۳- گلی‌سین در حلال‌های دارای سر ناقطبی (مانند اتانول و دی اتیل اتر) **نامحلول** است زیرا حلال‌های دارای سر ناقطبی نمی‌توانند جاذبه‌ی لازم را با سرهای مثبت و منفی موجود در گلی‌سین برقرار کنند و نمی‌توانند باعث از هم پاشیده شدن شبکه‌ی بلوری گلی‌سین شوند. اما پروپانویک اسید و بوتیل آمین به خوبی در حلال‌های دارای سر ناقطبی حل می‌شوند زیرا مولکول آنها دارای سر ناقطبی هستند. در ضمن انحلال‌پذیری بوتیل آمین در این حلال‌ها نسبت به پروپانویک اسید بیش‌تر است زیرا سر ناقطبی در مولکول بوتیل آمین بزرگ‌تر از سر ناقطبی در مولکول پروپانویک اسید است.

آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۵۸ تا ۶۰ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

تست‌های پایانی بخش ۳

۱ - با حل شدن یک مول از کدام ماده در آب، محلولی با خاصیت اسیدی بیش‌تر ایجاد می‌شود؟

- (۱) N_2O_5 (۲) HNO_3 (۳) HF (۴) SO_2

۲ - کدام گزینه درست است؟

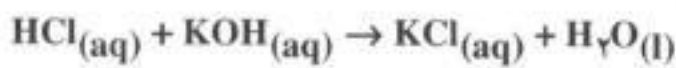
- (۱) با حل شدن BaO در آب، محلولی خنثی به دست می‌آید.
 (۲) در محلول‌های اسیدی علاوه بر یون H_3O^+ ، یون‌های $H_2O_2^+$ و $H_4O_2^+$ نیز وجود دارند.
 (۳) یون هیدرونیوم در واقع حالت آب‌پوشیده‌ی یون هیدروژن است.
 $H_2O + CO_2 \rightarrow H_2CO_3$

(۴) با حل شدن یک مول HNO_3 در آب، تقریباً یک مول $H^+(aq)$ تولید می‌شود.

۳ - غلظت یون در محلول یک مولار از غلظت این یون در محلول یک مولار کم‌تر است.

- (۱) هیدرونیوم - هیدروکلریک اسید - هیدروفلوئوریک اسید (۲) هیدروکسید - کربن دی‌اکسید - آمونیاک
 (۳) هیدروکسید - پتاسیم هیدروکسید - لیتیم هیدروکسید (۴) هیدرونیوم - نیتریک اسید - کرینیک اسید

۴ - کدام گزینه در مورد واکنش مقابل درست است؟



- (۱) یون‌های $K^+(aq)$ و $Cl^-(aq)$ با یک‌دیگر واکنش و تشکیل KCl داده‌اند.
 (۲) پس از حذف یون‌های تماشاگر این واکنش را می‌توان به صورت $K^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow KCl(aq)$ نشان داد.
 (۳) محلول حاصل برطبق نظر آرنیوس، هم خاصیت اسیدی و هم خاصیت بازی دارد.
 (۴) فقط یون‌های هیدروژن و یون‌های هیدروکسید در واکنش شرکت کرده‌اند.

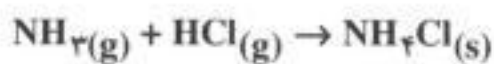
۵ - کدام گزینه درست است؟

- (۱) اکسید فلزها، باز آرنیوس به شمار می‌آیند.
 (۲) طبق نظر آرنیوس واکنش خنثی شدن به صورت: $H_2O(l) \rightarrow H^+(aq) + OH^-(aq)$ است.
 (۳) واکنش: $NH_3(g) + HCl(g) \rightarrow NH_4Cl(s)$ ، طبق نظر آرنیوس، نوعی واکنش خنثی شدن است.
 (۴) در واکنش $HNO_3(aq)$ با $NaOH(aq)$ ، همه‌ی یون‌ها، یون تماشاگر هستند.

۶ - کدام گزینه درست است؟

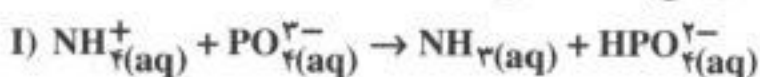
- (۱) اسید لوری - برونستد دهنده‌ی یون هیدرونیوم و باز لوری - برونستد پذیرنده‌ی یون هیدرونیوم است.
 (۲) در واکنش $H_3O^+(aq)$ با $OH^-(aq)$ ، مولکول‌های H_2O هم نقش اسید مزدوج و هم نقش باز مزدوج را دارند.
 (۳) طبق مدل لوری - برونستد، همواره یک باز با گرفتن پروتون تبدیل به باز مزدوج خود می‌شود.
 (۴) مدل لوری - برونستد برخلاف مدل آرنیوس در فاز محلول، قابل استفاده است.

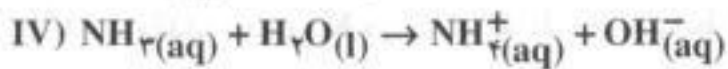
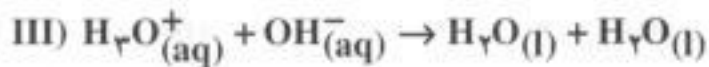
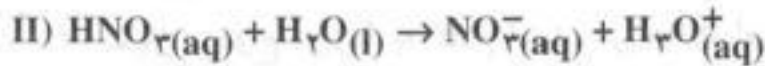
۷ - با توجه به واکنش مقابل کدام گزینه درست است؟



- (۱) یون $NH_4^+(s)$ نقش اسید مزدوج را دارد.
 (۲) $NH_3(g)$ نقش باز مزدوج را دارد.
 (۳) $HCl(g)$ به عنوان اسید آرنیوس و $NH_3(g)$ به عنوان باز آرنیوس عمل کرده است.
 (۴) محصول واکنش یک ترکیب مولکولی سفیدرنگ است.

۸ - با توجه به واکنش‌های مقابل، اسید برونستد در واکنش با باز مزدوج در واکنش یکسان است.





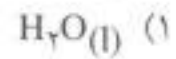
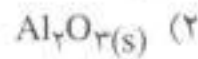
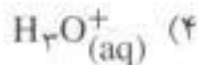
II - III (۴)

IV - I (۳)

III - IV (۲)

IV - II (۱)

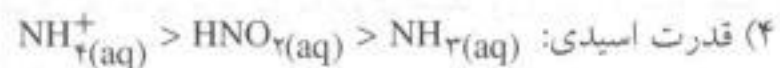
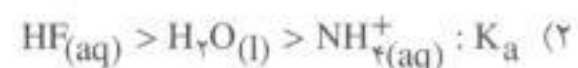
۹ - کدام ماده خاصیت آمفوتری ندارد؟



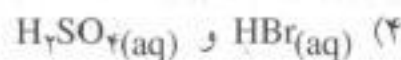
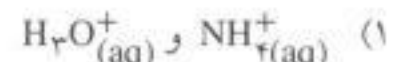
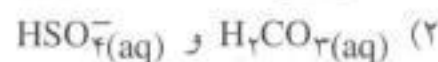
۱۰ - کدام گزینه درست است؟

- (۱) آلومینیم اکسید در آب انحلال پذیر نیست ولی با افزودن باز حل می شود.
 (۲) با افزودن اسید به مخلوط Al_2O_3 و آب، یک مخلوط شیری رنگ به دست می آید.
 (۳) هیدروژن کلرید محلولی از هیدروکلریک اسید در آب است.
 (۴) واکنش خود - یونش آب نمونه ای از واکنش های اسید - باز آرنیوس است.

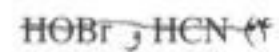
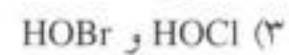
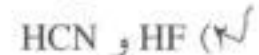
۱۱ - مقایسه ای انجام شده در کدام گزینه درست است؟



۱۲ - در محیط آبی، مقایسه ای قدرت اسیدی بین کدام دو اسید ممکن نیست؟

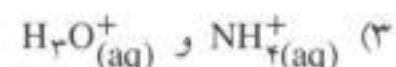
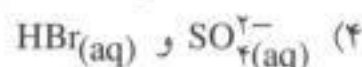
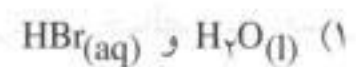
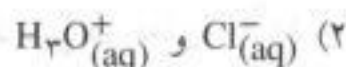


۱۳ - با توجه به داده های مقابل، قوی ترین اسید و ضعیف ترین اسید به ترتیب کدام اند؟

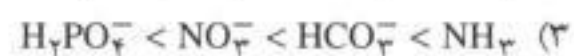
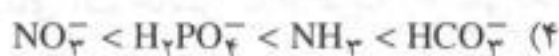
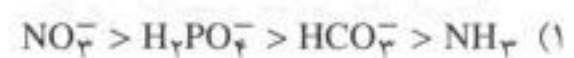
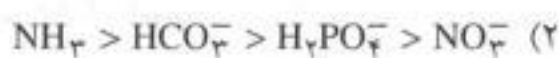


اسید	اطلاعات
HF	$\text{pK}_a = 3/25$
HCN	$\text{pK}_a = 9/40$
HOBr	$\text{K}_a = 2/0 \times 10^{-9}$
HOCl	$\text{K}_a = 3/7 \times 10^{-8}$

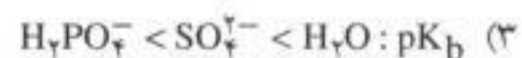
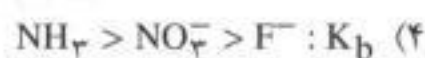
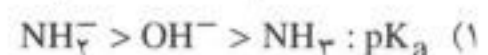
۱۴ - در میان گونه های شیمیایی $\text{Cl}^-(\text{aq})$ ، $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ، $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ ، $\text{HBr}(\text{aq})$ ، $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ ، $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ ، قوی ترین باز و قوی ترین اسیدی به ترتیب کدام اند؟



۱۵ - کدام مقایسه در مورد قدرت بازی گونه های شیمیایی زیر (در شرایط یکسان از نظر دما و مولاریته)، درست است؟



۱۶ - مقایسه ای انجام شده در کدام گزینه درست است؟



۱۷ - باز مزدوج مربوط به کدام اسید، در حالت آب پوشیده، پایدارتر است؟



۱۸ - مقدار عددی K در کدام تعادل، در شرایط یکسان (از نظر دما و غلظت مواد اولیه) بزرگتر است؟



۱۹ - کدام گزینه درست است؟

(۱) آنیون F⁻(aq) نسبت به آنیون H_۲PO_۴⁻(aq) ناپایدارتر است.

(۲) pK_b مربوط به H_۲O بزرگتر از pK_b مربوط به NO_۲⁻ است.

(۳) یون OH⁻ قویترین باز شناخته شده است.

(۴) واکنش‌پذیری یون NO_۲⁻(aq) با یون هیدرونیوم بیش از واکنش‌پذیری یون NH_۲⁻(aq) با یون هیدرونیوم است.

۲۰ - در محلول H_۲S در آب، غلظت کدام باز مزدوج از همه بیشتر است؟



۲۱ - کدام گزینه درست است؟

(۱) در مراحل یونش فسفریک اسید جدا شدن دومین پروتون از همه دشوارتر است.

(۲) سولفورو اسید، کربنیک اسید و نیترو اسید، اسیدهای دو پروتون‌دار هستند.

(۳) در مراحل یونش فسفریک اسید، یون هیدروژن فسفات به‌عنوان باز مزدوج و نیز به‌عنوان اسید لوری - برونستد عمل می‌کند.

(۴) در مراحل یونش کربنیک اسید، H_۲O به‌عنوان آمفوتر عمل می‌کند.

۲۲ - کدام گزینه نادرست است؟

(۱) در آب خالص رابطه‌ی $[H_3O^+] = K_w \left(\frac{1}{[OH^-]} \right)$ برقرار است.

(۲) در دمای معین، مقدار K_w در آب و نیز در محلول هیدروکلریک اسید یکسان است.

(۳) نام دیگر ثابت یونش آب، حاصل ضرب یونی آب است.

(۴) با افزودن NaOH به آب خالص، غلظت OH⁻(aq) زیاد و در نتیجه مقدار K_w کم می‌شود.

۲۳ - کدام گزینه درست است؟

(۱) مقدار ثابت یونش آب (K_w) در دمای اتاق برابر ۱/۰ × ۱۰^{-۱۴} mol^{-۲}.L^۲ است.

(۲) برای ثابت ماندن K_w، در دمای معین، هر چه غلظت H_۳O⁺(aq) افزایش یابد غلظت OH⁻(aq) نیز افزایش می‌یابد.

(۳) در محیط‌های آبی غلظت یون‌های H_۳O⁺(aq) و OH⁻(aq) همواره با هم مساوی و برابر ۱/۰ × ۱۰^{-۷} mol.L^{-۱} است.

(۴) در فرایند خود یونش آب، رابطه‌ی $K \cdot [H_2O]^2 = K_w$ برقرار است.

۲۴ - اگر فرض کنیم pH آب خالص در دمای ۸۰°C برابر ۶/۴۰ باشد، کدام گزینه در مورد آب خالص در دمای ۸۰°C درست است؟

(۱) pOH آن برابر ۷/۶ است.

(۲) K_w ثابت و برابر ۱۰^{-۱۴} mol^۲.L^{-۲} است.

(۳) pK_w برابر ۱۲/۸۰ است.

(۴) آب به میزان جزئی خاصیت اسیدی پیدا می‌کند.

۲۵ - با افزایش دمای آب خالص کدام گزینه رخ نمی‌دهد؟

(۱) غلظت حاصل ضرب غلظت یون‌های H_۳O⁺ و OH⁻ ثابت باقی می‌ماند.

(۲) pH آب خالص کاهش می‌یابد.

(۳) مقدار K_w افزایش می‌یابد.

(۴) غلظت OH⁻(aq) افزایش می‌یابد اما آب هم‌چنان خنثی باقی می‌ماند.

۲۶ - محلولی از آمونیاک در دمای 25°C ، دارای درصد یونش برابر یک درصد و pH برابر $11/3$ است. غلظت مولار این محلول کدام است؟

- (۱) $0/02$ (۲) $0/2$ (۳) $0/27$ (۴) $0/027$

۲۷ - pH محلول $0/2$ مولار یک اسید ضعیف که درصد یونش آن برابر $1/8$ درصد است کدام می‌باشد؟

($\log 3 = 0/5$, $\log 2 = 0/3$)

- (۱) $3/3$ (۲) $3/7$ (۳) $2/6$ (۴) $2/4$

۲۸ - دو محلول زیر را در دمای 25°C در نظر بگیرید:

(I) محلول $0/01$ مولار اتانویک اسید با درصد یونش معادل $3/2$ درصد.

(II) محلول $0/05$ مولار متیل آمین با درصد یونش معادل $2/4$ درصد.

تفاوت pH این دو محلول کدام است؟ ($\log 3 = 0/5$, $\log 2 = 0/3$)

- (۱) $7/6$ (۲) $6/7$ (۳) $8/1$ (۴) $5/3$

۲۹ - چهار میلی‌لیتر محلول هیدروفلوئوریک اسید با pH برابر $3/7$ و درصد یونش معادل 2 درصد توسط 10 میلی‌لیتر محلول پتاسیم هیدروکسید خنثی شده است. pH محلول پتاسیم هیدروکسید کدام است؟

- (۱) $11/6$ (۲) $12/3$ (۳) $12/6$ (۴) $11/7$

۳۰ - مقدار $6/3$ گرم نیتریک اسید را در مقداری آب حل نموده و حجم محلول را با آب مقطر به 250 میلی‌لیتر می‌رسانیم. pH محلول حاصل کدام است؟ ($\text{H} = 1$, $\text{O} = 16$, $\text{N} = 14$)

- (۱) $0/3$ (۲) $0/2$ (۳) $0/4$ (۴) $0/5$

۳۱ - چند میلی‌لیتر آب مقطر به 20 میلی‌لیتر محلول سود با $\text{pH} = 13$ اضافه کنیم تا pH آن به 11 برسد؟

- (۱) 1800 (۲) 1980 (۳) 180 (۴) 160

۳۲ - در دمای 25°C اگر بخواهیم pH ده لیتر محلول سود را از 11 به 12 برسانیم، چند گرم سدیم هیدروکسید باید به محلول اولیه اضافه کنیم؟ (از تغییر حجم صرف‌نظر کنید) ($\text{H} = 1$, $\text{O} = 16$, $\text{Na} = 23$)

- (۱) 4 (۲) $3/6$ (۳) $0/4$ (۴) $0/36$

۳۳ - کدام محلول قدرت اسیدی بیش‌تری دارد؟

(۱) محلول $0/2$ مولار اتانویک اسید با درصد یونش معادل $0/2$ درصد

(۲) محلول هیدروفلوئوریک اسید با $\text{pH} = 3$

(۳) محلول نیترو اسید که در آن $[\text{H}_3\text{O}^+]$ برابر 10^{-4} مولار است.

(۴) محلول هیدرکلریک اسید با $\text{pH} = 5$

۳۴ - کدام گزینه درست است؟

(۱) pH محلول نیتریک اسید همواره کم‌تر از pH محلول نیترو اسید است.

(۲) با رقیق کردن یک اسید توسط آب مقطر، قدرت اسیدی آن تغییری نمی‌کند.

(۳) با رقیق کردن محلولی از سدیم هیدروکسید، pH آن افزایش می‌یابد.

(۴) برای محلولی از یک اسید ضعیف، هر چه غلظت آن کم‌تر و درصد یونش آن بیش‌تر باشد، pH آن بزرگ‌تر می‌شود.

۳۵ - کدام آنیون شدیدتر آبکافت می‌شود؟

- (۱) F^- (۲) NO_2^- (۳) HCO_3^- (۴) Br^-

۳۶ - یون با آب واکنش و یک محلول را ایجاد می‌کند.

- (۱) Cl^- - می‌دهد - اسیدی (۲) NH_4^+ - می‌دهد - اسیدی (۳) Na^+ - می‌دهد - بازی (۴) Fe^{3+} - نمی‌دهد - بازی

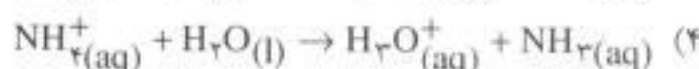
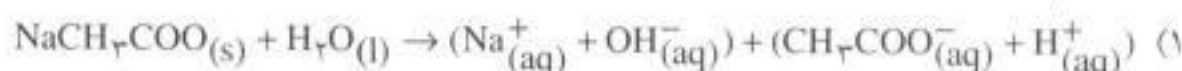
۳۷ - مقدار ثابت یونش اسیدی (K_a) برای اسیدهای HA ، HB ، HC و HD به ترتیب برابر $۲/۱ \times ۱۰^{-۴}$ ، $۱/۶ \times ۱۰^{-۷}$ ، $۷/۴ \times ۱۰^{-۶}$ و $۳/۳ \times ۱۰^{-۳}$ است. کدام آنیون شدیدتر آبکافت می‌شود؟

(۱) A^- (۲) B^- (۳) C^- (۴) D^-

۳۸ - نمونه‌ای از نمک‌های است و محلول آن را به رنگ در می‌آورد.

(۱) سدیم اتانوات - قلیایی - متیل اورانژ - ارغوانی
(۲) آمونیوم نیترات - اسیدی - لیتموس - قرمز
(۳) کلسیم برمید - خنثی - فنول فتالین - ارغوانی
(۴) پتاسیم سیانید - قلیایی - متیل نارنجی - سرخ

۳۹ - در کدام گزینه معادله‌ی آبکافت درست نوشته شده است؟



۴۰ - کدام عبارت زیر درست است؟

(۱) بر اثر انحلال آمونیوم کلرید در آب، یون‌های سازنده از یک‌دیگر جدا شده، به صورت آب‌پوشیده در می‌آیند.
(۲) یون $Cl^-(aq)$ یک اسید قوی است پس آبکافت نمی‌شود.
(۳) بر اثر انحلال پتاسیم سیانید در آب، فقط آنیون نمک آبکافت می‌شود و متیل نارنجی به رنگ سرخ در می‌آید.
(۴) یون آمونیوم بر اثر آبکافت، غلظت یون هیدرونیوم را در محلول کاهش می‌دهد.

۴۱ - بین نمک‌های KCN ، Na_2CO_3 ، $AlCl_3$ ، $CaBr_2$ ، LiF و NH_4NO_3 ، نمک اسیدی، نمک بازی و نمک خنثی هستند.

(۲) ۱ - ۳ - ۲

(۱) ۱ - ۲ - ۳

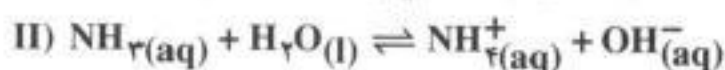
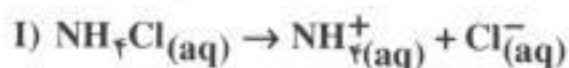
(۴) ۲ - ۲ - ۲

(۳) ۲ - ۱ - ۳

۴۲ - کدام گزینه درست است؟

(۱) سامانه‌های بافری در برابر تغییرات pH مقاومت می‌کنند و pH آن‌ها حدود ۷ پاقی می‌ماند.
(۲) به حداقل اسید یا بازی که می‌توان تا پیش از مشاهده‌ی یک تغییر جزئی در pH ، به یک بافر اضافه کرد، ظرفیت بافر می‌گویند.
(۳) آمونیوم کلرید بر اثر انحلال در آب به طور کامل به یون‌های سازنده‌اش تفکیک می‌شود.
(۴) تنظیم میزان اسیدی بودن خون بر عهده‌ی اسیدی به نام کربنیک آنهیدراز (CA) است.

۴۳ - کدام گزینه در مورد محلولی که شامل فرایندهای (I) و (II) است، صحیح می‌باشد؟



(۱) با اضافه نمودن مقدار کمی $OH^-(aq)$ ، فرایندهای (I) و (II) در جهت جابه‌جا می‌شوند.

(۲) با افزودن مقداری $HCl(aq)$ ، فرایند (I) در جهت جابه‌جا می‌شود.

(۳) افزودن یون $H_3O^+(aq)$ از طریق مصرف کردن یون‌های $OH^-(aq)$ و آمونیوم و تشکیل آب و آمونیاک خنثی می‌شود.

(۴) با افزودن اسید، غلظت $NH_4^+(aq)$ زیاد و با افزودن باز، غلظت $NH_4^+(aq)$ کم می‌شود.

۴۴ - pH محلول بافری که شامل ۰/۰۴ مول بر لیتر هیدروفلوئوریک اسید و ۱/۴۴ مول بر لیتر سدیم فلئورید است، کدام می‌باشد؟ (pK_a هیدروفلوئوریک اسید برابر ۳/۲۵ می‌باشد.) ($\log ۳ = ۰/۵$ ، $\log ۲ = ۰/۳$)

(۴) ۴/۷۶

(۳) ۴/۶۷

(۲) ۴/۵۸

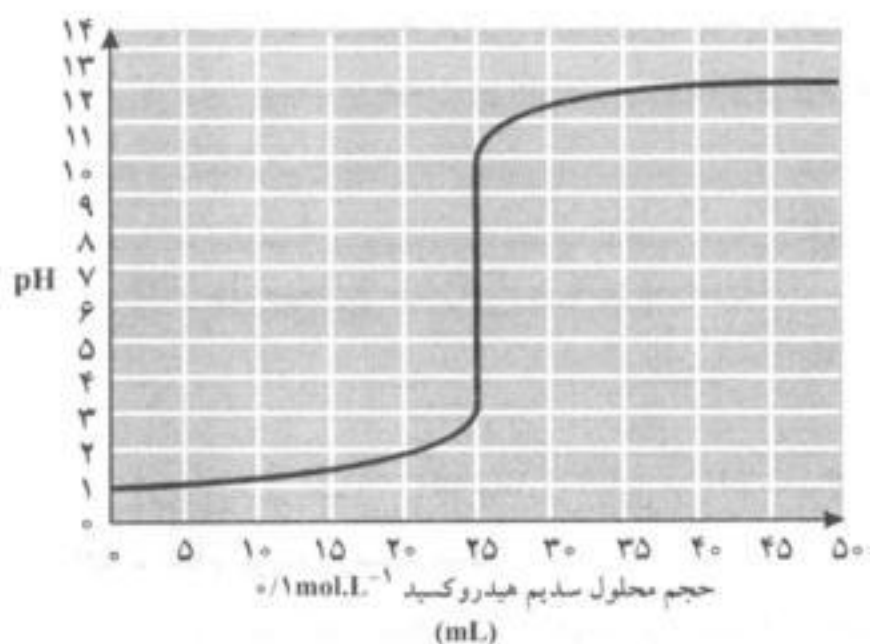
(۱) ۴/۸۵

۴۵ - در سنجش حجمی میلی لیتر محلول مولار توسط میلی لیتر محلول مولار pH محلول حاصل به ۷ می رسد.

- (۱) ۲۰ - ۰/۱ - هیدروکلریک اسید - ۱۰ - ۰/۴ - سدیم هیدروکسید
 (۲) ۵۰ - ۰/۲ - نیتریک اسید - ۲۰ - ۰/۰۱ - پتاسیم هیدروکسید
 (۳) ۳۰ - ۰/۸ - هیدروفلوئوریک اسید - ۴۰ - ۰/۶ - سود
 (۴) ۴۰ - ۰/۳ - پتاسیم هیدروکسید - ۱۲ - یک - هیدرویدیک اسید

۴۶ - کدام گزینه در مورد سنجش حجمی درست است؟

- (۱) روی نمودار سنجش حجمی، نقطه‌ای که HCl توسط NaOH خنثی می شود و pH محلول به ۷ می رسد را نقطه‌ی پایانی می گویند.
 (۲) در سنجش حجمی محلولی از HF توسط محلولی از KOH، متیل نارنجی شناساگر مناسبی است.
 (۳) در سنجش حجمی محلولی از آمونیاک توسط محلولی از هیدروکلریک اسید، pH نقطه‌ی هم‌ارزی کوچک‌تر از ۷ است.
 (۴) محلول مجهول قطره قطره به محلول استاندارد درون بشر افزوده می شود تا این که با تغییر رنگ شناساگر نقطه‌ی پایانی آشکار شود.



۴۷ - نمودار مقابل مربوط به سنجش حجمی ۲۰ میلی لیتر محلولی از هیدروکلریک اسید توسط محلولی از پتاسیم هیدروکسید است. اگر فرض کنیم pH محلول اولیه‌ی HCl برابر ۱/۱۶ بوده است، محلول استاندارد KOH چند مولار بوده است؟ ($\log 7 = 0.84$)

- (۱) ۰/۱۱۶
 (۲) ۰/۰۵۶
 (۳) ۰/۰۶۵
 (۴) ۰/۰۱۳

۴۸ - مقدار pK_a برای چهار اسید برابر ۲/۸۶، ۴/۷۶، ۴/۸۷ و ۲/۹۰ گزارش شده است. اگر بدانیم این چهار اسید، اتانویک اسید، پروپانویک اسید، کلرو اتانویک اسید و برمواتانویک اسید هستند، مقدار pK_a برای برمواتانویک اسید کدام است؟

- (۱) ۲/۸۶ (۲) ۴/۷۶ (۳) ۴/۸۷ (۴) ۲/۹۰

۴۹ - مقدار K_a برای کدام اسید بزرگ‌تر است؟

- (۱) $Cl_3CHCOOH$ (۲) CH_3CH_2COOH
 (۳) ICH_2COOH (۴) FCH_2COOH
 (۱) CH_3COO^- (۲) F_3CCOO^-
 (۳) Cl_3CCOO^- (۴) $BrCH_2COO^-$

۵۱ - کدام گزینه درست است؟

- (۱) فرمول شیمیایی اسید مزدوج دی اتیل آمین به صورت $(CH_3CH_2)_2NH_2^+$ است.
 (۲) pK_a اسید مزدوج متیل آمین از pK_a اسید مزدوج دی متیل آمین کوچک‌تر است.
 (۳) pK_b دی اتیل آمین از pK_b دی متیل آمین بزرگ‌تر است.
 (۴) اسید مزدوج CH_3NH_2 ، یون متیل آمین نام دارد.

۵۲ - با توجه به جدول زیر، کدام گزینه درست است؟

نام شیمیایی	ساختار لوویس	pK _b
آنیلین		۹/۳۴
هیدرازین		۶/۰۱
پیریدین		۸/۸۲

- (۱) قدرت اسیدی اسید مزدوج پیریدین از اسید مزدوج آنیلین بیش تر است.
 (۲) آنیلین نسبت به هیدرازین قدرت پروتون‌گیری بیش تری دارد.



(۴) با غلظت یکسان، pH محلول آنیلین از pH محلول پیریدین، کوچک تر است.

۵۳ - کدام گزینه درست است؟

- (۱) کربوکسیلیک اسیدها یکی از مهم ترین مشتق‌های استرها هستند.
 (۲) استرهای سنگین (با تعداد زیاد اتم کربن) بوی بسیار مطبوعی دارند.
 (۳) با جایگزین کردن اتم هیدروژن گروه کربوکسیل توسط یک گروه آلکیل، ترکیبی به نام استر به دست می‌آید.
 (۴) اتانول و اتانویک اسید به طور کامل با یکدیگر واکنش می‌دهند و تولید اتیل اتانوات می‌کنند.

۵۴ - اگر ماده‌ی حاصل از واکنش پروپانویک اسید با متانول را به صورت $R - C \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OR}' \end{matrix}$ نشان دهیم، R و R' به ترتیب چه گروه‌هایی هستند؟

- (۱) CH_۳ - و CH_۳CH_۲CH_۲ -
 (۲) CH_۳CH_۲CH_۲ - و CH_۳ -
 (۳) CH_۳ - و CH_۳CH_۲ -
 (۴) CH_۳ - و CH_۳CH_۲ -

۵۵ - استری به فرمول شیمیایی C_۴H_۸O_۲ در واکنش با سدیم هیدروکسید، تولید متانول کرده است. این استر کدام است؟

- (۱) CH_۳CH_۲COOCH_۳
 (۲) CH_۳COOCH_۲CH_۳
 (۳) CH_۳CH_۲CH_۲COOCH_۳
 (۴) CH_۳COOCH_۲CH_۲CH_۳

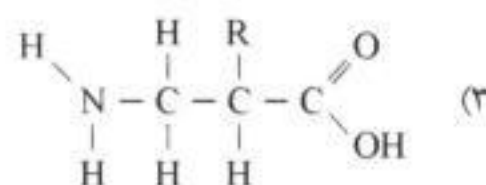
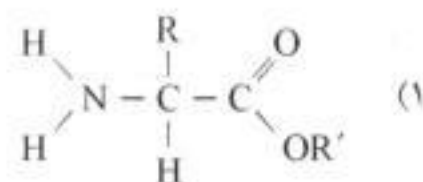
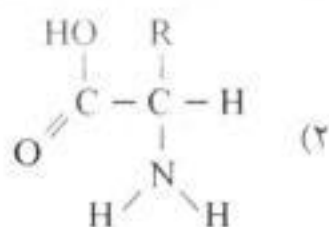
۵۶ - اگر یک با محلول آبی سدیم هیدروکسید جوشانده شود، به نمک سدیم کربوکسیلیک اسید و تجزیه می‌شود.

- (۱) اسید چرب - استر - اسید چرب - الکل سازنده
 (۲) استر - اسید چرب - استر - آب
 (۳) اسید چرب - استر - اسید چرب - گلیسرول
 (۴) استر - اسید چرب - استر - الکل سازنده

۵۷ - کدام گزینه درست است؟

- (۱) آبکافت استرها در محیط قلیایی به طور برگشت پذیر و تعادلی روی می دهد.
- (۲) چربی ها و روغن ها (تری گلیسریدها) اسیدهای چرب طبیعی هستند.
- (۳) گلیسرین الکل سازندهی چربی یا روغن است.
- (۴) نمک سدیم اسیدهای چرب نوعی استر به شمار می رود.

۵۸ - فرمول همگانی آلفا - آمینواسیدها کدام است؟



۵۹ - کدام ویژگی مربوط به آمینواسیدها نیست؟

- (۱) آمفوترهای آلی به حساب می آیند.
- (۲) واحدهای سازندهی پلیمرهای طبیعی مهمی به نام پروتئین ها به شمار می آیند.
- (۳) در همهی آنها گروه آمین روی همان کربنی قرار دارد که گروه کربوکسیل قرار می گیرد.
- (۴) حدود ۲۰ آمینواسید طبیعی وجود دارد.

۶۰ - کدام گزینه درست است؟

- (۱) گلی سین مایعی روغنی شکل است.
- (۲) پروپانویک اسید در دی اتیل اتر نامحلول است.
- (۳) انحلال پذیری گلی سین در اتانول بیش تر از انحلال پذیری بوتیل آمین در اتانول است.
- (۴) بوتیل آمین مایعی فرار است که انحلال پذیری آن در آب خیلی زیاد است.



پاسخ های تشریحی بخش ۳

اسید و بازها

۱ - گزینهی (۱) محصول واکنش N_2O_5 با آب، یک اسید قوی (HNO_3) است بنابراین خاصیت اسیدی آن از سایر گزینه ها که اسیدهایی ضعیف هستند بیش تر است.

۲ - گزینهی (۳) یون هیدروژن (H^+) به شدت آب پوشیده می شود و تبدیل به یون هیدرونیوم (H_3O^+) می شود. بررسی سایر گزینه ها:

گزینهی (۱): با حل شدن BaO در آب، Ba(OH)_2 حاصل می شود که یک باز قوی است.

گزینه‌ی (۲): اگر یون H_2O^+ توسط یک، دو و یا سه مولکول H_2O پوشیده شود به ترتیب یون‌های H_3O^+ ، $H_4O_2^+$ و $H_5O_2^+$ به دست می‌آید.

گزینه‌ی (۴): HNO_3 یک اسید ضعیف است پس یک مول از آن در آب مقدار بسیار کمی $H^+(aq)$ تولید می‌کند.

۳- گزینه‌ی (۲) CO_2 در آب تولید یک اسید (H_2CO_3) می‌کند در حالی که محلول NH_3 در آب خاصیت بازی دارد، پس غلظت یون $OH^-(aq)$ در محلول یک مولار CO_2 در آب، کم‌تر از غلظت یون $OH^-(aq)$ در محلول یک مولار NH_3 است.

۴- گزینه‌ی (۴) در واکنش مورد نظر یون‌های $K^+(aq)$ و $Cl^-(aq)$ نقش یون تماشاگر را دارند و واکنش اصلی بین $H^+(aq)$ و $OH^-(aq)$ انجام می‌شود.

۵- گزینه‌ی (۱) اکسید فلزها (مانند K_2O) در آب تولید یون $OH^-(aq)$ می‌کنند بنابراین باز آرنیوس می‌باشند.

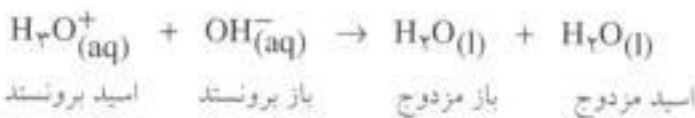
بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۲): طبق نظر آرنیوس واکنش خنثی شدن به صورت: $H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O(l)$ است.

گزینه‌ی (۳): مدل آرنیوس فقط در محیط‌های آبی کاربرد دارد پس نمی‌توان گفت که واکنش: $NH_3(g) + HCl(g) \rightarrow NH_4Cl(s)$ طبق مدل آرنیوس، نوعی واکنش خنثی شدن است.

گزینه‌ی (۴): در واکنش $HNO_3(aq)$ با $NaOH(aq)$ ، یون‌های $H^+(aq)$ و $OH^-(aq)$ با یکدیگر واکنش می‌دهند و اثر هم را خنثی می‌کنند پس این یون‌ها، یون تماشاگر نیستند.

۶- گزینه‌ی (۲) در واکنش $H_3O^+(aq)$ با $OH^-(aq)$ ، نقش گونه‌های مختلف به صورت زیر است:



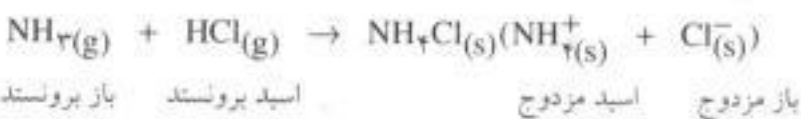
بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): اسید و باز لوری - پروتست بر مبنای مبادله‌ی یون هیدروژن (نه یون هیدرونیوم) تعریف می‌شود.

گزینه‌ی (۳): طبق مدل لوری - پروتست، همواره یک باز با گرفتن پروتون تبدیل به اسید مزدوج خود می‌شود.

گزینه‌ی (۴): در فاز محلول، هم مدل آرنیوس و هم مدل لوری - پروتست قابل استفاده هستند.

۷- گزینه‌ی (۱) نقش هر یک از گونه‌ها در واکنش مورد نظر به صورت زیر است.



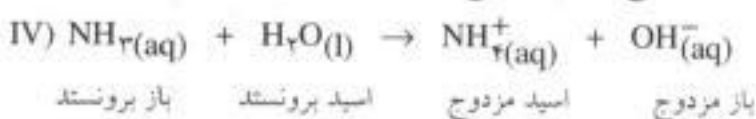
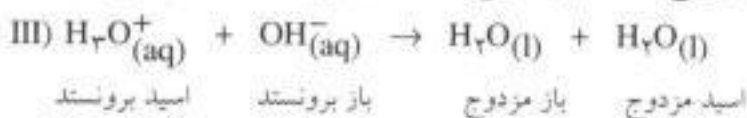
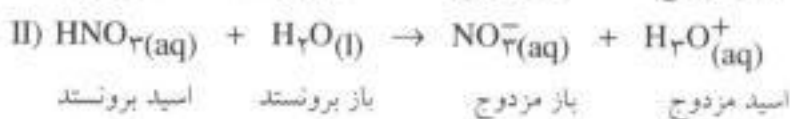
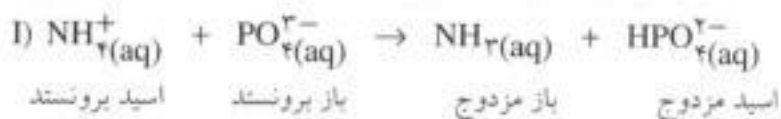
بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۲): $NH_3(g)$ نقش باز لوری - پروتست (نه باز مزدوج) را دارد.

گزینه‌ی (۳): لوری - پروتست نه آرنیوس.

گزینه‌ی (۴): محصول واکنش یعنی NH_4Cl یک جامد یونی (نه مولکولی) سفیدرنگ است.

۸- گزینه‌ی (۲) نقش هر یک از گونه‌ها در واکنش‌های مورد نظر به صورت زیر است.



همان‌طور که مشاهده می‌شود اسید پروتست در واکنش IV (یعنی H_2O) با باز مزدوج در واکنش III (یعنی H_2O) یکسان است.

۹ - گزینه‌ی (۴)

۱۰ - گزینه‌ی (۱)

$H_2O^+_{(aq)}$ فقط می‌تواند به عنوان یک اسید عمل کند. اما سایر گزینه‌ها جزو آملفوترها هستند. Al_2O_3 یک ماده‌ی نامحلول است اما چون خاصیت آملفوتری دارد با افزودن اسید یا باز به آن، به صورت محلول در می‌آید.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۲): مخلوط Al_2O_3 در آب یک مخلوط شیری رنگ و کدر است که با افزودن اسید تبدیل به محلولی شفاف و بی‌رنگ می‌شود.

گزینه‌ی (۳): برعکس! هیدروکلریک اسید محلولی از هیدروژن کلرید در آب است.

گزینه‌ی (۴): لوری - برونستد، نه آرنیوس!

۱۱ - گزینه‌ی (۳)

منظور از قدرت پروتون‌دهی، همان قدرت اسیدی است که ترتیب آن به صورت زیر است.

$H_2CO_3 > HF > H_2PO_4^-$: قدرت اسیدی (قدرت پروتون‌دهی)

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): $pK_a : HNO_3 > H_3O^+ > HI$

اسید قوی اسید ضعیف

گزینه‌ی (۲): $K_a : HF > NH_4^+ > H_2O$

گزینه‌ی (۴): $HNO_3 > NH_4^+ > NH_3$: قدرت اسیدی

۱۲ - گزینه‌ی (۴) $H_2SO_4(aq)$ و $HBr(aq)$ هر دو جزو اسیدهای قوی هستند و در محیط آبی قدرت اسیدی آن‌ها هم‌تراز با قدرت اسیدی

$H_3O^+_{(aq)}$ می‌شود بنابراین نمی‌توان قدرت اسیدی آن‌ها را در محیط آبی مقایسه نمود.

۱۳ - گزینه‌ی (۲) برای مقایسه‌ی قدرت اسیدی ابتدا همگی اطلاعات داده شده را یکسان می‌کنیم یعنی مثلاً همه را تبدیل به K_a می‌کنیم تا

بهرتر بتوانیم آن‌ها را با یکدیگر مقایسه کنیم.

قدرت اسیدی: $HF > HOCl > HOBr > HCN$

$K_a = 10^{-3/25}$ $K_a = 3/7 \times 10^{-8}$ $K_a = 2/0 \times 10^{-9}$ $K_a = 10^{-9/20}$

۱۴ - گزینه‌ی (۴) ترتیب قدرت اسیدی و قدرت بازی در میان اسید و بازهای داده شده به صورت زیر است.

قدرت اسیدی: $HBr > H_3O^+ > NH_4^+ > H_2O$

قدرت بازی: $SO_4^{2-} > H_2O > Cl^-$

پس قوی‌ترین اسید، HBr و قوی‌ترین باز، SO_4^{2-} است. توجه داشته باشید که H_2O یک آملفوتر است به همین دلیل آن را هم در ترتیب قدرت اسیدی و هم در ترتیب قدرت بازی مطرح کرده‌ایم.

۱۵ - گزینه‌ی (۲) ترتیب قدرت اسیدی و بازی به صورت زیر است.

قدرت اسیدی: $HNO_3 > H_2PO_4^- > H_2CO_3 > NH_4^+$

قدرت بازی: $NO_3^- < H_2PO_4^- < HCO_3^- < NH_3$

۱۶ - گزینه‌ی (۳) در مورد گزینه‌ی (۳) می‌توان نوشت:

ترتیب قدرت اسیدی (K_a): $H_2PO_4^- < HSO_4^- < H_3O^+$

ترتیب قدرت بازی (K_b): $H_2PO_4^- > SO_4^{2-} > H_2O$

ترتیب pK_b : $H_2PO_4^- < SO_4^{2-} < H_2O$

۱۷ - گزینه‌ی (۳) هر چه یک اسید قوی‌تر باشد، باز مزدوج آن در حالت آب‌پوشیده پایدارتر است زیرا باز مزدوج آن ضعیف‌تر است و تمایل کم‌تری برای واکنش با H_3O^+ و جذب پروتون آن را دارد.

قدرت اسیدی: $HSO_4^- > HF > HNO_3 > H_2CO_3$

پایداری در حالت آب‌پوشیده: $SO_4^{2-} > F^- > NO_3^- > HCO_3^-$

۱۸ - گزینه‌ی (۴) هر چه اسید قوی‌تر و باز قوی‌تر باشد واکنش بین آن‌ها بیشتر پیشرفت می‌کند و مقدار K بزرگ‌تر می‌شود. در میان اسید

و بازهای داده شده، NH_3 قوی‌ترین باز و HSO_4^- قوی‌ترین اسید است پس مقدار K مربوط به واکنش بین آن‌ها از همه بزرگ‌تر است.

۱۹ - گزینه‌ی (۱) قدرت اسیدی HF نسبت به قدرت اسیدی H_3PO_4 کم‌تر است پس آنیون $F^-(aq)$ نسبت به آنیون $H_2PO_4^-(aq)$ ناپایدارتر است. (هر چه یک اسید قوی‌تر باشد، آنیون آن در حالت آب پوشیده، پایدارتر است.)

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۲): قدرت بازی و K_b مربوط به H_2O از NO_3^- بیش‌تر است پس pK_b مربوط به H_2O از pK_b مربوط به NO_3^- کوچک‌تر است.

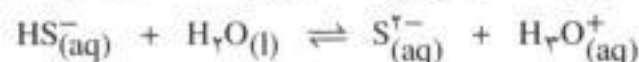
گزینه‌ی (۳): یون OH^- قوی‌ترین باز شناخته شده در محیط‌های آبی (نه در همه‌ی محیط‌ها) است.

گزینه‌ی (۴): قدرت اسیدی HNO_3 از قدرت اسیدی NH_3 بیش‌تر است پس یون $NO_3^-(aq)$ از یون $NH_4^+(aq)$ پایدارتر است یعنی واکنش‌پذیری آن با یون هیدرونیوم کم‌تر است.

۲۰ - گزینه‌ی (۲) در مراحل یونش H_2S در آب، یون‌های HS^- و S^{2-} نقش باز مزدوج را دارند که غلظت یون HS^- بیش‌تر است.

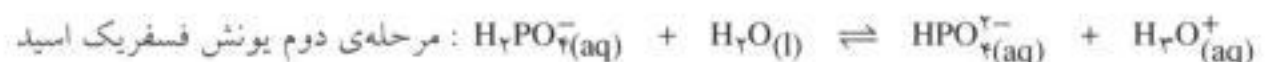


اسید مزدوج باز مزدوج باز پروتند اسید پروتند

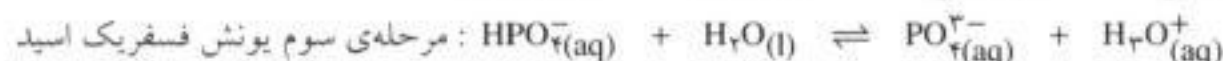


اسید مزدوج باز مزدوج باز پروتند اسید پروتند

۲۱ - گزینه‌ی (۳) در مرحله‌ی دوم یونش فسفریک اسید، یون هیدروژن فسفات (HPO_4^{2-}) به عنوان باز مزدوج و در مرحله‌ی سوم یونش فسفریک اسید، یون هیدروژن فسفات به عنوان اسید پروتند عمل می‌کند.



اسید مزدوج باز پروتند اسید پروتند



اسید مزدوج باز پروتند اسید پروتند

بررسی سایر گزینه‌ها:

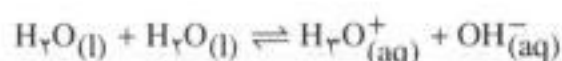
گزینه‌ی (۱): در مراحل یونش فسفریک اسید، جدا شدن سومین (نه دومین) پروتون از همه دشوارتر است.

گزینه‌ی (۲): نیترو اسید (HNO_3) اسید یک پروتون‌دار است.

گزینه‌ی (۴): در مراحل یونش کربنیک اسید، H_2O فقط به عنوان باز عمل می‌کند.

۲۲ - گزینه‌ی (۴) K_w مانند هر K دیگری فقط با تغییر -ما دچار تغییر می‌شود، پس با افزودن اسید یا باز به آب در دمای معین، غلظت

$[H_3O^+]$ و یا $[OH^-]$ تغییر می‌کند اما K_w ثابت باقی می‌ماند.



۲۳ - گزینه‌ی (۴) در فرایند خود یونش آب می‌توان نوشت:

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

بررسی سایر گزینه‌ها:

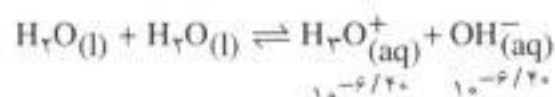
گزینه‌ی (۱): یکای K_w باید $mol^2 \cdot L^{-2}$ باشد.

گزینه‌ی (۲): با افزایش غلظت $[H_3O^+]$ ، باید غلظت $[OH^-]$ کاهش یابد تا K_w ثابت بماند.

گزینه‌ی (۳): محیط‌های آبی ممکن است اسیدی و یا بازی باشند پس ممکن است غلظت $H_3O^+(aq)$ با غلظت $OH^-(aq)$ برابر نباشد.

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-6/40}$$

۲۴ - گزینه‌ی (۳) طبق اطلاعات داده شده می‌توان نوشت:



$$pOH = -\log[OH^-] = -\log 10^{-6/40} = 6/40$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-6/40} \times 10^{-6/40} = 10^{-12/80}$$

$$pK_w = -\log K_w = -\log 10^{-12/80} = 12/80$$

طبق این توضیحات، گزینه‌ی (۳) درست است.

۲۵ - گزینه‌ی (۱) با افزایش دمای آب خالص، مقدار K_w تغییر می‌کند بنابراین حاصل ضرب غلظت یون‌های H_3O^+ و OH^- نیز تغییر می‌کند.

۲۶ - گزینه‌ی (۲) ابتدا pOH محلول آمونیاک را حساب می‌کنیم.

$$pH + pOH = 14 \Rightarrow 11/3 + pOH = 14 \Rightarrow pOH = 2/7$$

$$M \times \alpha = 10^{-pOH} \Rightarrow M \times 0/01 = 10^{-2/7} \Rightarrow M \times 0/01 = 10^{-3} \times 10^{+0/3}$$

همان طور که می‌دانید: $\log_{10}^a = b \Rightarrow 10^b = a$

از طرفی می‌دانیم که: $\log_{10}^2 = 0/3 \Rightarrow 10^{0/3} = 2$

پس می‌توانیم به جای $10^{0/3}$ عدد ۲ را قرار دهیم بدین ترتیب خواهیم داشت:

$$M \times 0/01 = 10^{-3} \times 10^{+0/3} \Rightarrow M \times 0/01 = 10^{-3} \times 2 \Rightarrow M = 0/2 \text{ مولار}$$

۲۷ - گزینه‌ی (۴) طبق اطلاعات داده شده می‌توان نوشت:

$$[H_3O^+] = M \times \alpha = 0/2 \times \frac{1/8}{100} = 2 \times 10^{-4}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 2 \times 10^{-4} = -\log 2 \times 10^{-4} = -\log 2^2 \times 10^{-4}$$

$$= -(\log 2^2 + \log 10^{-4}) = -(2 \log 2 + (-4)) = 2/4$$

۲۸ - گزینه‌ی (۱) pH محلول شماره‌ی (I) به صورت زیر محاسبه می‌گردد.

$$[H_3O^+] = M \times \alpha = 0/01 \times \frac{3/2}{100} = 3 \times 10^{-5}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 3 \times 10^{-5} = -\log 3 \times 10^{-5} = -(\log 3 + \log 10^{-5})$$

$$= -(\log 3 + (-5)) = 5 - \log 3 = 3/5$$

pH محلول شماره‌ی (II) نیز به صورت زیر محاسبه می‌گردد:

$$[OH^-] = M \times \alpha = 0/05 \times \frac{2/4}{100} = 1 \times 10^{-4}$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log 1 \times 10^{-4} = -\log 1 \times 10^{-4} = -(\log 1 + \log 10^{-4})$$

$$= -(\log 1 + (-4)) = 4/9$$

$$pH + pOH = 14 \Rightarrow pH + 4/9 = 14 \Rightarrow pH = 11/1$$

حال می‌توانیم اختلاف pH دو محلول را حساب کنیم.

$$11/1 - 3/5 = 7/6$$

۲۹ - گزینه‌ی (۱) ابتدا غلظت مولار محلول HF را حساب می‌کنیم.

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3/7}$$

$$M \times \alpha = [H_3O^+] \Rightarrow M \times \frac{1}{100} = 10^{-3/7} \Rightarrow M \times 1 \times 10^{-2} = 10^{-3} \times 10^{+0/3}$$

$$M \times 1 \times 10^{-2} = 10^{-3} \times 2 \Rightarrow M = 0/01 \text{ mol.L}^{-1}$$

به جای $10^{0/3}$ می‌توانیم عدد ۲ را قرار دهیم، پس:
حال با توجه به معادله‌ی واکنش می‌توان نوشت:



$$\frac{M_1 V_1}{a_1} = \frac{M_2 V_2}{a_2} \Rightarrow \frac{0/01 \times 4}{1} = \frac{M_2 \times 10}{1} \Rightarrow M_2 = 4 \times 10^{-3}$$

برای تبدیل غلظت مولار KOH به pH آن، می‌توان نوشت:

$$[OH^-] = M \times \alpha \Rightarrow [OH^-] = (4 \times 10^{-3}) \times 1 = 4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log 4 \times 10^{-3} = -(\log 4 + \log 10^{-3}) = -(2 \log 2 + (-3)) = 2/4$$

$$pH + pOH = 14 \Rightarrow pH + 2/4 = 14 \Rightarrow pH = 11/6$$

۳۰ - گزینه‌ی (۳) ابتدا غلظت معمولی اسید و سپس غلظت مولار آن را حساب می‌کنیم:

$$C = \frac{\text{مقدار گرم ماده‌ی حل شده}}{\text{حجم محلول (لیتر)}} = \frac{6/3g}{\frac{250}{1000} \text{ لیتر}} = 25/2 \text{ g.L}^{-1}$$

$$\text{جرم } HNO_3 = 1 + 14 + 3(16) = 63$$

$$M = \frac{C}{\text{جرم مولی}} = \frac{۲۵/۲}{۶۳} = ۰/۴ \text{ molL}^{-۱}$$

$$[H_3O^+] = M \times \alpha = ۰/۴ \times ۱ = ۴ \times ۱۰^{-۱} \text{ molL}^{-۱}$$

حال می‌توانیم pH محلول را حساب کنیم.

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 4 \times 10^{-1} = -(\log 4 + \log 10^{-1}) = -(2(0/3) + (-1)) = 0/4$$

۳۱ - گزینه‌ی (۲) برای این که pH محلول سود را دو درجه کاهش دهیم باید غلظت آن را ۱۰۰ مرتبه کم کنیم. به عبارت دیگر باید به

وسیله‌ی آب مقطر حجم محلول را ۱۰۰ برابر کنیم پس باید حجم محلول را از ۲۰ میلی‌لیتر به ۲۰۰۰ میلی‌لیتر برسانیم که بدین منظور ۱۹۸۰ میلی‌لیتر آب مقطر نیاز داریم.

۳۲ - گزینه‌ی (۲) ابتدا باید مقدار گرم NaOH را در ۱۰ لیتر محلول NaOH با pH = ۱۱ به دست آوریم. بدین منظور ابتدا غلظت مولار (M) و سپس غلظت معمولی (C) را حساب می‌کنیم.

$$pH + pOH = ۱۴ \Rightarrow ۱۱ + pOH = ۱۴ \Rightarrow pOH = ۳$$

$$[OH^-] = ۱۰^{-pOH} = ۱۰^{-۳} \text{ molL}^{-۱}$$

$$M \times \alpha = [OH^-] \Rightarrow M \times ۱ = ۱۰^{-۳} \Rightarrow M = ۰/۰۰۱ \text{ molL}^{-۱}$$

$$M = \frac{C}{\text{جرم مولی}} \Rightarrow ۰/۰۰۱ = \frac{C}{۴۰} \Rightarrow C = ۰/۰۴ \text{ gL}^{-۱}$$

$$۰/۰۴ \frac{\text{g}}{\text{L}} \times ۱۰ \text{L} = ۰/۴ \text{ گرم}$$

پس در ۱۰ لیتر محلول NaOH با pH = ۱۱، ۰/۴ گرم NaOH وجود دارد. برای این که pH محلول را به ۱۲ برسانیم باید آن را ۱۰ مرتبه غلیظ کنیم بدین منظور مقدار ماده‌ی حل شونده (یعنی NaOH) را باید ۱۰ برابر کنیم یعنی از ۰/۴ گرم به ۴ گرم برسانیم، پس باید ۳/۶ گرم NaOH اضافه نماییم.

۳۳ - گزینه‌ی (۴) تمام غلظت‌ها و درصدهای یونش داده شده، سرکاری هستند! قدرت یک اسید فقط به ثابت یونش (K_a) بستگی دارد که

با تغییر غلظت اسید دچار تغییر نمی‌شود. هیدروکلریک اسید (HCl) جزو اسیدهای قوی است در حالی که سایر گزینه‌ها جزو اسیدهای ضعیف هستند پس گزینه‌ی (۴) درست است.

۳۴ - گزینه‌ی (۲) قدرت یک اسید فقط به ثابت یونش (K_a) بستگی دارد که مستقل از غلظت اسید است، پس با رقیق کردن یک اسید

توسط آب مقطر، قدرت اسیدی آن تغییر نمی‌کند.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): با این که نیتریک اسید (HNO_3) از نیترو اسید (HNO_2) قوی‌تر است اما ممکن است pH محلول غلیظ HNO_2 از pH محلول رقیق HNO_3 کوچک‌تر باشد زیرا pH یک محلول علاوه بر قدرت اسیدی به غلظت اسید نیز بستگی دارد.

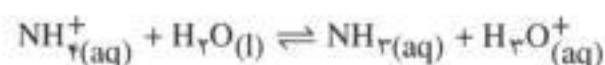
گزینه‌ی (۳): با رقیق کردن بازها، pH آن‌ها از منطقی بازی دور می‌شود پس pH آن‌ها کاهش می‌یابد نه افزایش.

گزینه‌ی (۴): برای این که pH بزرگ‌تر باشد بهتر است هم غلظت اسید و هم درصد یونش کم‌تر باشد.

۳۵ - گزینه‌ی (۳) هر چه یک اسید ضعیف‌تر باشد، آنیون مربوط به آن شدیدتر آبکافت می‌شود.



۳۶ - گزینه‌ی (۲) یون NH_4^+ آبکافت می‌شود یعنی با آب واکنش می‌دهد و یک محلول اسیدی را ایجاد می‌کند.



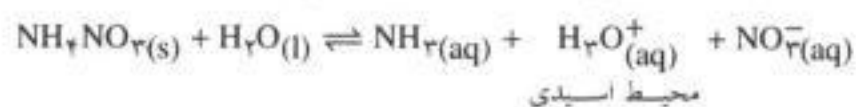
بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌های (۱) و (۳): Cl^- و Na^+ آبکافت نمی‌شوند یعنی با آب واکنش نمی‌دهند.

گزینه‌ی (۴): یون Fe^{3+} آبکافت می‌شود یعنی با آب واکنش می‌دهد.

۳۷ - گزینه‌ی (۲) هر چه یک اسید ضعیف‌تر باشد یعنی K_a آن کوچک‌تر باشد آنیون مربوط به آن شدیدتر آبکافت می‌شود.

۳۸ - گزینه‌ی (۲) آمونیوم نترات (NH_4NO_3) یک نمک اسیدی است و محلول آن لیتموس را به رنگ قرمز در می‌آورد.



بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): نمک‌های قلیایی مانند سدیم اتانوات، متیل اورانژ (متیل نارنجی) را به رنگ زرد (نه ارغوانی) در می‌آورند.

گزینه‌ی (۳): نمک‌های خنثی مانند CaBr_2 بر فنول فتالین بی‌اثرند و فنول فتالین در محلول آن‌ها هم‌چنان بی‌رنگ باقی می‌ماند.

گزینه‌ی (۴): نمک‌های قلیایی مانند پتاسیم سیانید (KCN)، متیل نارنجی را به رنگ زرد در می‌آورند.

۳۹ - گزینه‌ی (۴) گزینه‌ی (۴) معادله‌ی آبکافت یون NH_4^+ را به درستی نشان می‌دهد.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): استیک اسید (CH_3COOH) یک اسید ضعیف است پس در سمت راست معادله‌ی آبکافت باید به صورت مولکولی نوشته شود نه به صورت تفکیک شده.

گزینه‌ی (۲): NO_3^- آبکافت نمی‌شود زیرا آنیون مربوط به یک اسید قوی است.

گزینه‌ی (۳): HCl یک اسید قوی است پس در سمت راست معادله‌ی آبکافت نباید به صورت مولکولی نوشته شود. ضمن آن که معادله‌ی آبکافت NH_4Cl باید به صورت مقابل باشد.



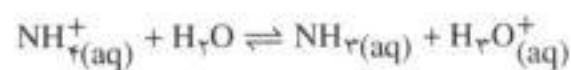
۴۰ - گزینه‌ی (۱) عبارت مربوط به گزینه‌ی (۱) را در پاراگراف اول صفحه‌ی ۷۲ کتاب درسی خواهید یافت.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۲): یون $\text{Cl}^-(\text{aq})$ اسید قوی نیست بلکه باز مزدوج یک اسید قوی است.

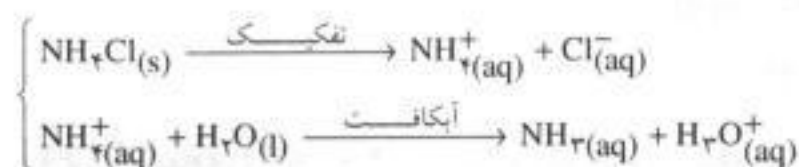
گزینه‌ی (۳): KCN یک نمک قلیایی است و متیل نارنجی را به رنگ زرد (نه سرخ) در می‌آورد.

گزینه‌ی (۴): یون آمونیوم (NH_4^+) بر اثر آبکافت، غلظت یون هیدرونیوم (H_3O^+) را افزایش می‌دهد.



۴۱ - گزینه‌ی (۲) AlCl_3 و NH_4NO_3 نمک‌های اسیدی هستند. KCN ، Na_2CO_3 و LiF نمک‌هایی بازی باشند و CaBr_2 یک نمک خنثی است.

۴۲ - گزینه‌ی (۳) آمونیوم کلرید بر اثر انحلال در آب، ابتدا به طور کامل به یون‌های سازنده‌اش تفکیک می‌شود و سپس یون آمونیوم آبکافت می‌شود.



بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): pH محلول‌های بافر الزاماً برابر ۷ نیست.

گزینه‌ی (۲): حداکثر نه حداقل!

گزینه‌ی (۴): کربنیک آنهیداز نوعی پروتیین است نه اسید.

۴۳ - گزینه‌ی (۴) با افزودن اسید، یون‌های $\text{OH}^-(\text{aq})$ موجود در بافر مصرف می‌شوند و تعادل بافر در جهت رفت پیش می‌رود و در نتیجه غلظت $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ افزایش می‌یابد. اما با افزودن باز و زیاد شدن غلظت $\text{OH}^-(\text{aq})$ تعادل بافر در جهت برگشت جابه‌جا می‌شود و غلظت $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ کاهش می‌یابد.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): با اضافه کردن مقدار کمی $\text{OH}^-(\text{aq})$ ، فرایند (II) در جهت برگشت جابه‌جا می‌شود اما فرایند (I) تعادلی نیست و جابه‌جا نمی‌شود.

گزینه‌ی (۲): فرایند (I) تعادلی نیست و جابه‌جا نمی‌شود.

گزینه‌ی (۳): با افزودن یون $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ ، یون‌های $\text{OH}^-(\text{aq})$ با آن‌ها واکنش داده و تشکیل آب می‌دهند. اما غلظت یون $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ زیاد می‌شود و $\text{NH}_3(\text{aq})$ نیز تولید نمی‌شود.

۴۴ - گزینه‌ی (۱) طبق اطلاعات داده شده می‌توان نوشت:

$$pH = pK_a + \log \frac{[F^-]}{[HF]} = 3/25 + \log \frac{1/24}{0.04} = 3/25 + \log 36 =$$

$$3/25 + \log 3^2 \times 2^2 = 3/25 + \log 3^2 + \log 2^2 = 3/25 + 2(0/5) + 2(0/3) = 1/85$$

۴۵ - گزینه‌ی (۴) در گزینه‌ی (۲) رابطه‌ی $\frac{M_1 V_1}{a_1} = \frac{M_2 V_2}{a_2}$ برقرار است پس pH محلول به ۷ می‌رسد. توجه داشته باشید که گزینه‌ی (۳) نادرست است زیرا نمک حاصل از خنثی شدن HF توسط NaOH، یک نمک قلیایی (NaF) است و در نقطه‌ی هم‌ارزی pH برابر ۷ نمی‌شود.

۴۶ - گزینه‌ی (۳) نمک حاصل از سنجش حجمی NH_3 توسط HCl، یک نمک اسیدی (NH_4Cl) است پس pH نقطه‌ی هم‌ارزی کوچک‌تر از ۷ است.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): این نقطه را روی نمودار، نقطه‌ی هم‌ارزی می‌گویند نه نقطه‌ی پایانی.

گزینه‌ی (۲): در سنجش حجمی اسید ضعیف (HF) توسط باز قوی (KOH)، فنول فتالین شناساگر مناسبی است.

گزینه‌ی (۴): محلول استاندارد قطره قطره به محلول مجهول درون بشر اضافه می‌شود.

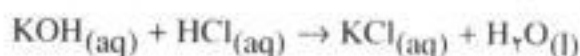
۴۷ - گزینه‌ی (۲) ابتدا غلظت مولار HCl را حساب می‌کنیم.

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-1/16}$$

$$M \times \alpha = [H_3O^+] \Rightarrow M \times 1 = 10^{-1/16} \Rightarrow$$

$$M = 10^{-1/16} = 10^{-2} \times 10^{-0/84} = 10^{-2} \times 7 = 0.07 \text{ mol.L}^{-1}$$

طبق منحنی داده شده، حجم محلول KOH در نقطه‌ی هم‌ارزی برابر ۲۵ میلی‌لیتر بوده است پس می‌توان نوشت:



اسید باز اسید

$$\frac{M_1 V_1}{a_1} = \frac{M_2 V_2}{a_2} \Rightarrow \frac{0.07 \times 20}{1} = \frac{M_2 \times 25}{1} \Rightarrow M_2 = 0.056 \text{ mol.L}^{-1}$$

۴۸ - گزینه‌ی (۴) هر چه قدرت اسیدی بیشتر باشد مقدار pK_a کوچک‌تر خواهد بود. از طرفی هر چه تعداد کربن یک کربوکسیلیک اسید

کم‌تر و هالوژن‌های آن الکترونگاتیوتر باشند قدرت اسیدی بیشتر است. پس می‌توان نوشت:

ترتیب قدرت اسیدی: $CH_3CH_2COOH < CH_3COOH < BrCH_2COOH < ClCH_2COOH$

ترتیب pK_a : $CH_3CH_2COOH > CH_3COOH > BrCH_2COOH > ClCH_2COOH$

$\frac{4}{87} \quad \frac{4}{76} \quad \frac{2}{90} \quad \frac{2}{86}$

۴۹ - گزینه‌ی (۱) با توجه به جدول موجود در صفحه‌ی ۶۷ کتاب درسی باید حفظ باشید که دو اتم کلر نسبت به یک اتم فلور، قدرت

اسیدی را بیشتر افزایش می‌دهند.

قدرت اسیدی: $Cl_2CHCOOH > FCH_2COOH > ICH_2COOH > CH_3COOH$

۵۰ - گزینه‌ی (۲) هر چه یک اسید قوی‌تر باشد، باز مزدوج آن در حالت آب پوشیده پایدارتر است.

قدرت اسیدی: $F_3CCOOH > Cl_3CCOOH > BrCH_2COOH > CH_3COOH$

ترتیب پایداری آنیون‌ها: $F_3CCOO^- > Cl_3CCOO^- > BrCH_2COO^- > CH_3COO^-$

۵۱ - گزینه‌ی (۲) قدرت بازی متیل آمین از دی متیل آمین کم‌تر است پس اسید مزدوج متیل آمین قوی‌تر بوده دارای K_a بزرگ‌تر و pK_a

کوچک‌تری است.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): فرمول شیمیایی دی اتیل آمین به صورت $(CH_3CH_2)_2NH$ و اسید مزدوج آن $(CH_3CH_2)_2NH_2^+$ است.

گزینه‌ی (۳): قدرت بازی دی اتیل آمین از دی متیل آمین بیشتر است پس K_b آن بزرگ‌تر و pK_b آن کوچک‌تر است.

گزینه‌ی (۴): اسید مزدوج CH_3NH_2 ، یون $CH_3NH_2^+$ است که یون متیل آمونیوم نام دارد.

۵۲ - گزینه‌ی (۴) طبق جدول داده شده قدرت بازی آنیلین از قدرت بازی پیریدین کم‌تر است پس با غلظت‌های یکسان، pH محلول آنیلین

از pH محلول پیریدین کوچک‌تر است.

بررسی سایر گزینه‌ها:

- گزینه‌ی (۱): قدرت بازی پیریدین از آنیلین بیشتر است پس قدرت اسیدی اسید مزدوج آن کم‌تر است.
 گزینه‌ی (۲): آنیلین نسبت به هیدرازین دارای pK_b بزرگ‌تر و در نتیجه K_b کوچک‌تر و قدرت بازی (قدرت پروتون‌گیری) کم‌تری است.
 گزینه‌ی (۳): فرمول نشان داده شده، اسید مزدوج است نه باز مزدوج.

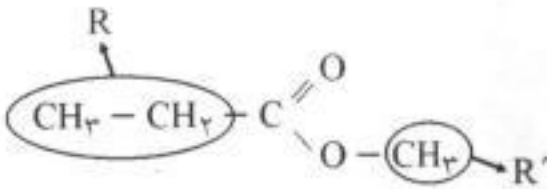
۵۳ - گزینه‌ی (۳) با جایگزین کردن اتم هیدروژن گروه کربوکسیل توسط یک گروه آلکیل، استر به دست می‌آید.



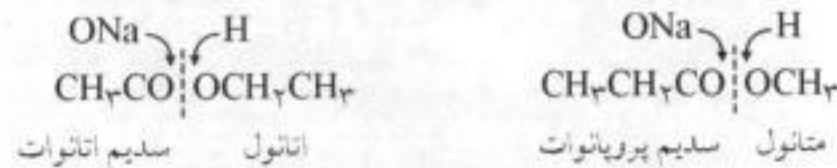
بررسی سایر گزینه‌ها:

- گزینه‌ی (۱): برعکس! در پاراگراف دوم صفحه‌ی ۷۶ کتاب درسی می‌خوانید که استرها یکی از مهم‌ترین مشتق‌های کربوکسیلیک اسیدها هستند.
 گزینه‌ی (۲): استرهای **سبک** (نه سنگین) بوی بسیار مطبوعی دارند.
 گزینه‌ی (۴): واکنش الکل‌ها و کربوکسیلیک اسیدها **تعادلی** است نه کامل.

۵۴ - گزینه‌ی (۴) ماده‌ی حاصل از واکنش پروپانویک اسید با متانول، متیل پروپانوات است که ساختار آن به صورت مقابل است.



۵۵ - گزینه‌ی (۱) گزینه‌های (۳) و (۴) مسلماً نادرست هستند زیرا دارای پنج کربن هستند در حالی که فرمول شیمیایی استر مورد نظر $C_7H_{14}O_2$ معرفی شده است. محصولات واکنش گزینه‌های (۱) و (۲) با NaOH به صورت زیر است.



۵۶ - گزینه‌ی (۴) عبارت مورد نظر را در پاراگراف اول صفحه‌ی ۷۷ کتاب درسی خواهید یافت.

۵۷ - گزینه‌ی (۳) چربی یا روغن و به طور کلی تری گلیسریدها، استرهایی هستند که اسید آن‌ها یک اسید چرب و الکل آن‌ها گلیسرین (گلیسرول) است.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): منظور از آبکافت استرها در محیط قلیایی در واقع واکنش صابونی شدن است که به طور کامل و برگشت‌ناپذیر انجام می‌شود (رجوع کنید به سطر اول صفحه‌ی ۷۷ کتاب درسی).

گزینه‌ی (۲): چربی‌ها و روغن‌ها (تری گلیسریدها)، **استر** اسیدهای چرب هستند نه خود اسیدهای چرب.

گزینه‌ی (۴): نمک سدیم اسیدهای چرب، صابون است نه استر.

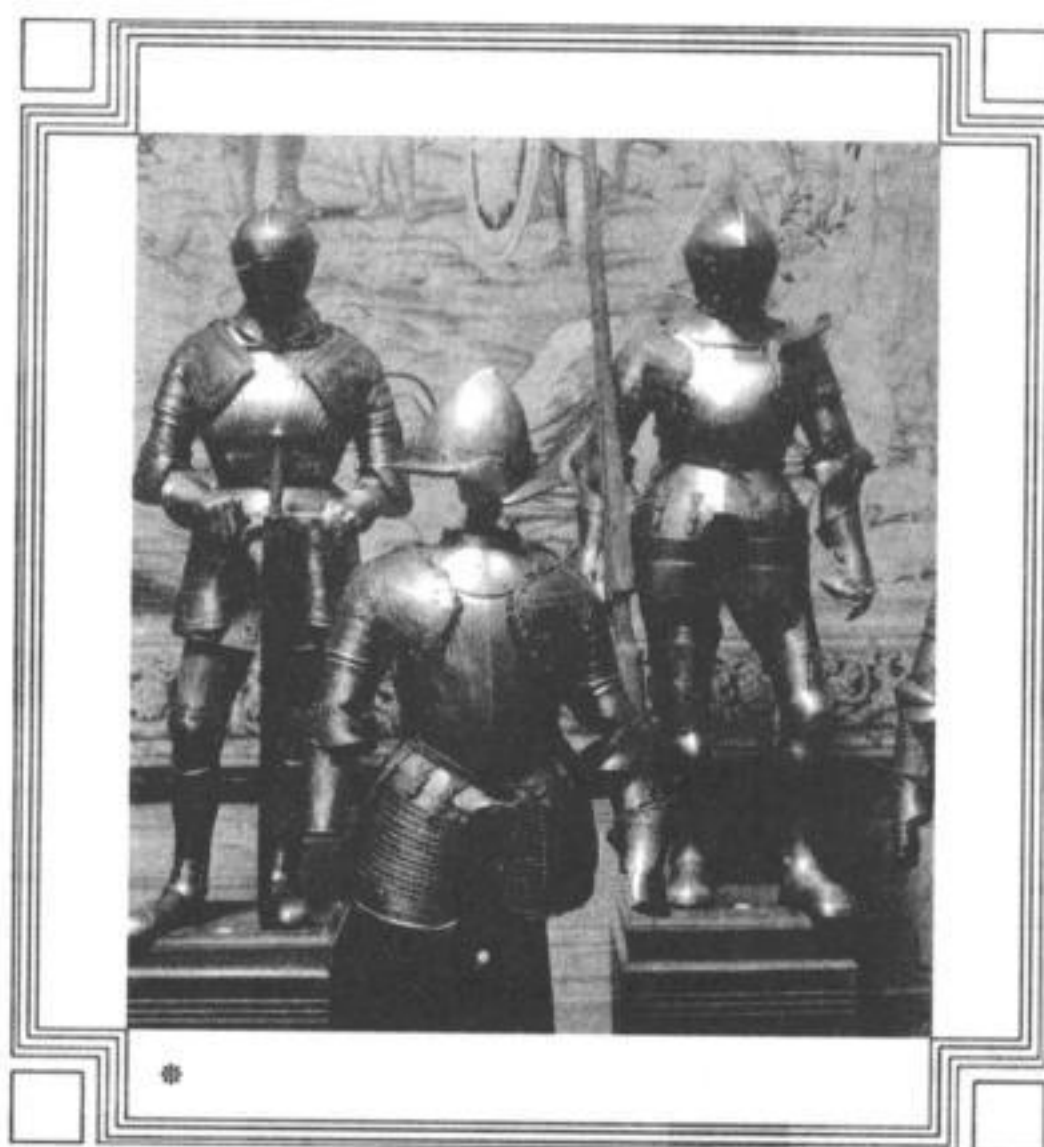
۵۸ - گزینه‌ی (۲) فرمول همگانی آلفا - آمینواسیدها را در بالای صفحه‌ی ۷۸ کتاب درسی خواهید یافت.

۵۹ - گزینه‌ی (۳) عبارت مربوط به گزینه‌ی (۳) فقط در مورد آلفا - آمینواسیدها صدق می‌کند نه در مورد همه‌ی آمینواسیدها.

۶۰ - گزینه‌ی (۴) با توجه به جدول موجود در صفحه‌ی ۷۸ کتاب درسی، گزینه‌ی (۴) درست است.

بخش ۴

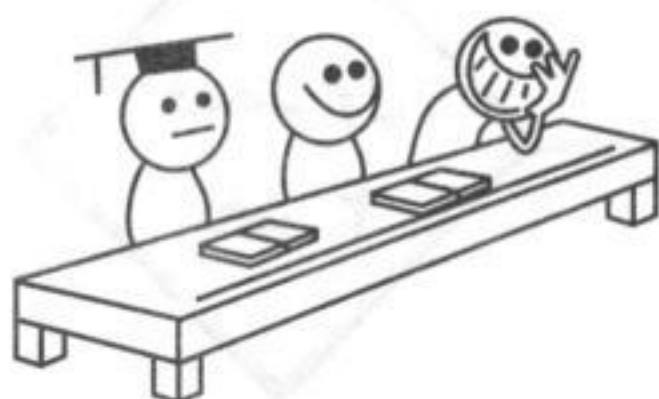
الکتروشیمی



• دانش الکتروشیمی به ما می‌آموزد که چگونه با قراردادن روکشی از یک فلز بر سطح فلز دیگر، آن را زیباتر و براق‌تر کنیم و در ضمن از آن در برابر زنگ‌زدن محافظت کنیم.

آشنایی با بخش ۴

الکتروشیمی



در این بخش می‌خواهیم در مورد رابطه‌ی الکتروسیسته با شیمی بحث کنیم. یعنی این که مثلاً چگونه می‌توان به کمک مواد شیمیایی، جریان الکتروسیسته تولید کرد و یا این که چگونه می‌توان از جریان الکتروسیسته در واکنش‌های شیمیایی بهره برد. از آنجایی که جریان الکتروسیسته به نوعی به معنای شارش الکترون است در این بخش با مفهوم مبادله‌ی الکترون و نیز اکسایش - کاهش در واکنش‌های شیمیایی سر و کار خواهیم داشت. به طور کلی مطالب این بخش را می‌توان به پنج قسمت تقسیم نمود.

قسمت اول - مفاهیم کلی اکسایش - کاهش

قسمت دوم - پتانسیل الکترودی استاندارد (E°) و سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی

قسمت سوم - بررسی انجام‌پذیر بودن یا نبودن واکنش‌ها به کمک E°

قسمت چهارم - زنگ زدن و خوردگی آهن

قسمت پنجم - برقکافت (الکترولیز)

قسمت اول بخش ۴

مفاهیم کلی اکسایش - کاهش

در قسمت‌های مختلف این بخش به طور مکرر با عدد اکسایش و مفهوم آن برخورد خواهیم کرد. پس بهتر است ابتدا مفهوم عدد اکسایش و نحوه‌ی تعیین آن را مورد بررسی قرار دهیم.
عدد اکسایش^۱: به بار الکتریکی ظاهری نسبت داده شده به هر اتم، با فرض یونی بودن پیوندها، عدد اکسایش آن اتم می‌گویند.

پیششیدا! منظور از فرض یونی بودن پیوندها چیست؟



در یک پیوند کووالانسی، مانند پیوند $C \leftrightarrow Cl$ ، که بین دو اتم اختلاف الکترونگاتیوی وجود دارد اتم الکترونگاتیوتر (یعنی Cl)، جفت الکترون پیوندی را به سمت خود می‌کشد و دارای جزیی بار منفی (δ^-) می‌شود و اتمی که الکترونگاتیوی کم‌تری دارد (یعنی C) جفت الکترون پیوندی را از خود دور می‌کند و دارای جزیی بار مثبت (δ^+) می‌شود. بنابراین پیوند مورد نظر به صورت $C^{\delta+} \overset{\delta-}{\text{Cl}}$ در می‌آید. به این پیوند، **کووالانسی قطبی** می‌گوییم. اما در تعیین عدد اکسایش، چنین پیوندی را **یونی فرض می‌کنیم**، یعنی فرض می‌کنیم که اتم کلر جفت الکترون پیوندی با کربن را به طور کامل می‌گند و پیوند مورد نظر به صورت $C^{\oplus} : Cl^{\ominus}$ در می‌آید.

تعیین عدد اکسایش با توجه به ساختار الکترون نقطه‌ای

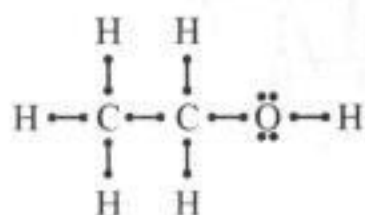
- ۱- ابتدا ساختار الکترون نقطه‌ای مولکول یا یون مورد نظر را رسم می‌کنیم.
- ۲- همه‌ی پیوندها را به صورت یونی فرض می‌کنیم. یعنی جفت الکترون پیوندی بین دو اتم متفاوت را به لایه‌ی والانس (لایه‌ی ظرفیت) اتم الکترونگاتیوتر نسبت می‌دهیم. اگر دو اتم یکسان باشند، هر یک از الکترون‌های پیوندی را به لایه‌ی والانس (لایه‌ی

ظرفیت) یک اتم نسبت می‌دهیم.

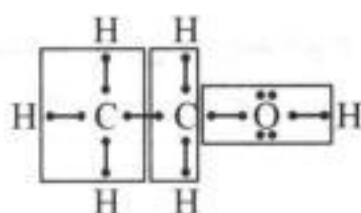
- ۳- همه‌ی الکترون‌های ناپیوندی روی هر اتم را به همان اتم نسبت می‌دهیم.
- ۴- عدد اکسایش هر اتم را به کمک رابطه‌ی زیر به دست می‌آوریم.

تعداد الکترون‌های والانس نسبت داده به اتم مورد نظر - عدد یکان شماره‌ی گروه^۱ = عدد اکسایش هر اتم
(پس از یونی فرض کردن پیوندها)

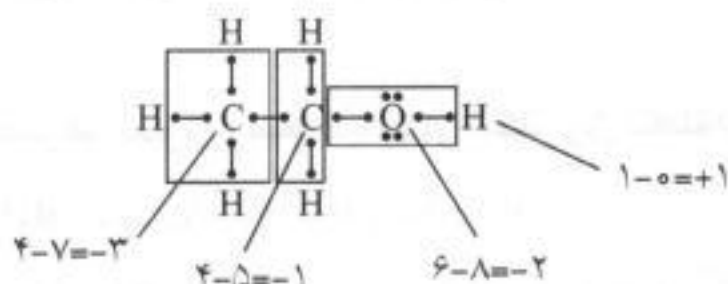
بگذارید مراحل فوق را در مورد مولکول اتانول (C_2H_5OH) به کار ببریم.
ساختار الکترون نقطه‌ای اتانول به صورت مقابل است:



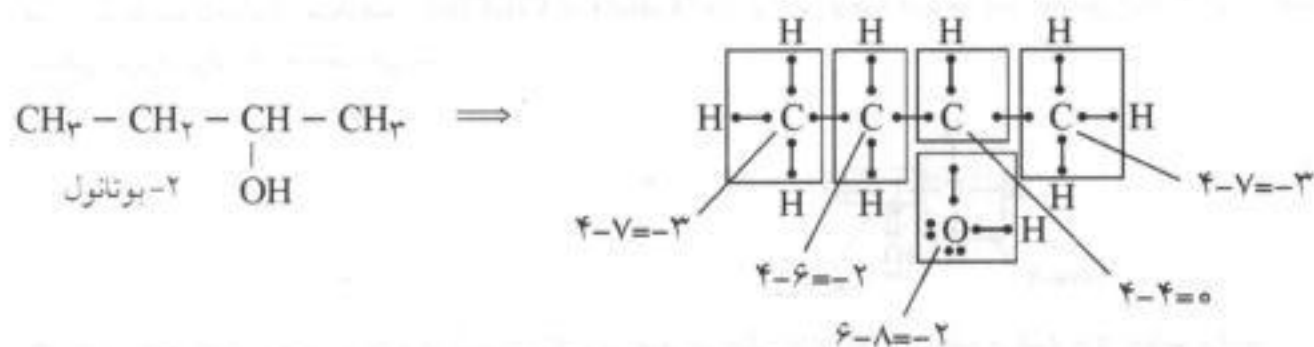
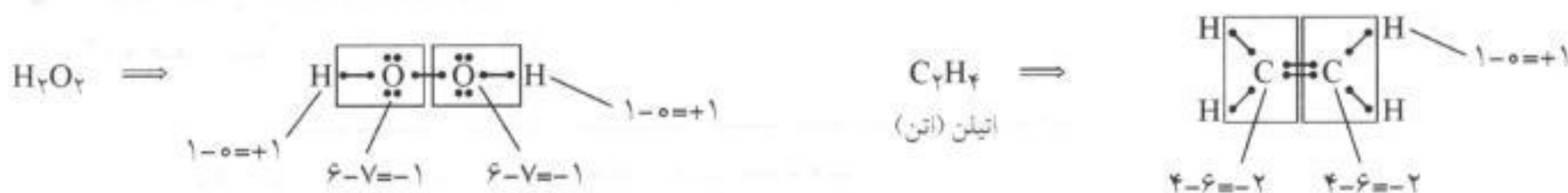
با توجه به این که الکترونگاتیوی اکسیژن از کربن و هیدروژن بیشتر است، در پیوند $C-O$ و نیز پیوند $O-H$ جفت الکترون پیوندی را به لایه‌ی والانس اکسیژن نسبت می‌دهیم. از طرفی چون الکترونگاتیوی کربن از هیدروژن بیشتر است در پیوند $C-H$ ، جفت الکترون پیوندی را به لایه‌ی والانس کربن نسبت می‌دهیم. در پیوند $C-C$ نیز که الکترونگاتیوی دو اتم یکسان است هر یک از الکترون‌های پیوندی را به لایه‌ی والانس یک اتم کربن نسبت می‌دهیم. بدین ترتیب الکترون‌های والانس نسبت داده شده به هر یک از اتم‌ها در اتانول به صورت زیر خواهد بود.



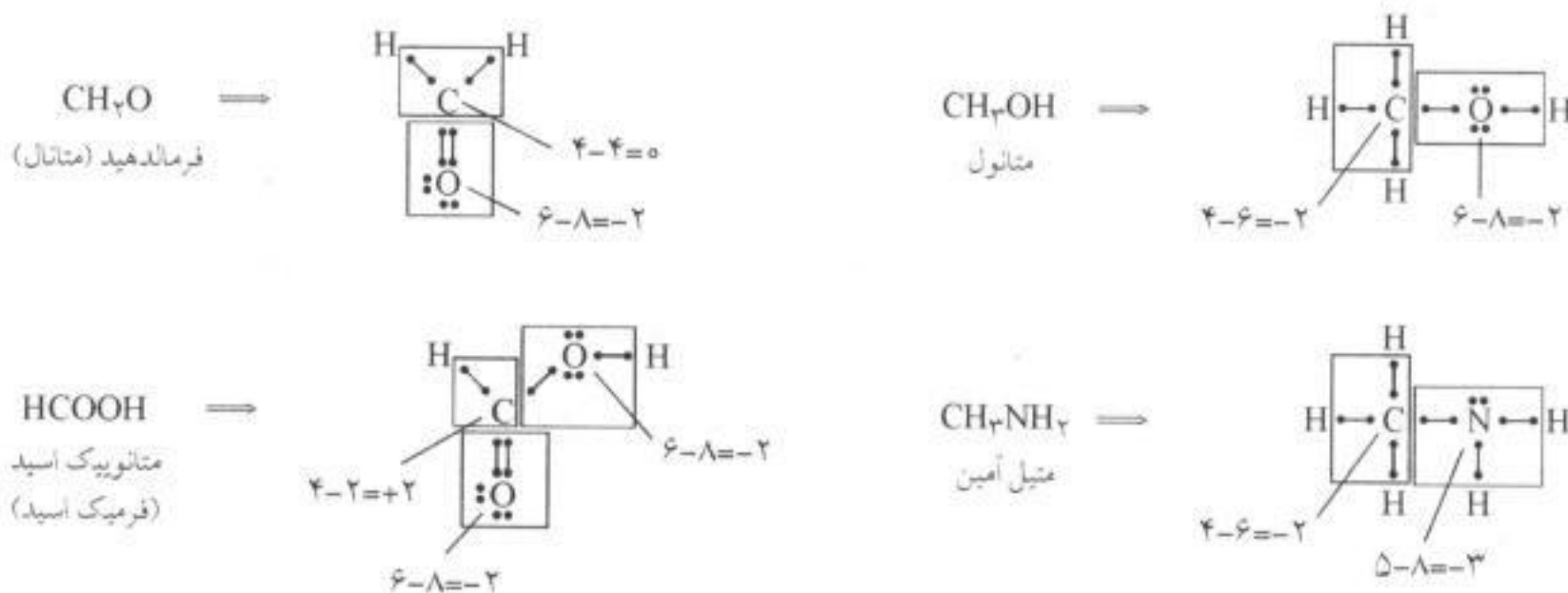
حال با توجه به رابطه‌ی ذکر شده در بند (۴)، عدد اکسایش هر یک از اتم‌ها در اتانول به صورت زیر تعیین می‌شود.^۲



تعیین عدد اکسایش اتم‌ها در چند ترکیب دیگر به صورت زیر است:



۱- عدد یکان شماره‌ی گروه در واقع تعداد الکترون‌های لایه‌ی والانس اتم را در حالت تک اتمی نشان می‌دهد.
۲- در تعیین عدد اکسایش، شماره‌ی گروه هیدروژن را برابر یک فرض می‌کنیم.



بیخشید! تا آنجایی که یاد می‌آید در کتاب شیمی (۲)، برای تعیین عدد اکسایش اتم‌ها نیازی به رسم ساختار الکترون نقطه‌ای نبود و فقط به کمک یک معادله ساده، عدد اکسایش اتم‌ها را تعیین می‌کردیم.



بله، روشی که در کتاب شیمی (۲) برای تعیین عدد اکسایش اتم‌ها آموخته بودید، معمولاً برای ذره‌هایی قابل استفاده است که تعداد اتم‌های آن‌ها نسبتاً کم است اما اگر تعداد اتم‌ها زیاد باشد و یا این که چند اتم از یک عنصر داشته باشیم^۱ مجبوریم عدد اکسایش اتم‌ها را از روی ساختار الکترون نقطه‌ای تعیین کنیم^۲. به هر حال بهتر است که تعیین عدد اکسایش بدون رسم ساختارهای الکترون نقطه‌ای (یعنی روش کتاب شیمی ۲) را نیز از نظر بگذاریم.

آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۱ و ۲ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

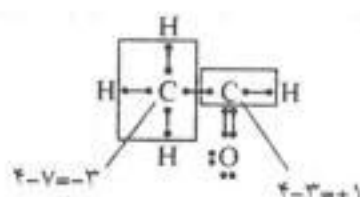
قواعد تعیین عدد اکسایش عنصرها بدون رسم ساختار الکترون نقطه‌ای

- ۱- عدد اکسایش عنصرها در حالت آزاد (مانند Fe ، Na ، H_2 ، N_2 ، P_4 و...) برابر صفر است.
- ۲- عدد اکسایش فلزات در ترکیب با سایر عنصرها همواره برابر -۱ است^۳. زیرا فلزات الکترون‌گاتیوترین عنصر است و همواره در پیوند با سایر عنصرها، الکترون‌ها را به سمت خود می‌کشد.
- ۳- عدد اکسایش اکسیژن معمولاً برابر -۲ است. اما در H_2O_2 ، O_2F_2 ، OF_2 و HOF عدد اکسایش اکسیژن به ترتیب برابر -۱، +۱، +۲ و صفر است^۴.

۱- مانند بسیاری از ترکیب‌های آلی که دارای چندین اتم کربن با عددهای اکسایش متفاوت هستند.

۲- اگر به جای استفاده از ساختار لوویس از روش تشکیل معادله (یعنی روش کتاب شیمی ۲) استفاده کنیم در واقع میانگین عدد اکسایش اتم‌های عنصر مورد نظر را به دست می‌آوریم. به عنوان مثال در استالدهید (CH_3CHO یا $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) دو اتم کربن وجود دارد که عدد اکسایش آن‌ها -۳ و +۱ است اما به روش کتاب شیمی (۲)، عدد اکسایش میانگین کربن‌ها برابر -۱ به دست می‌آید.

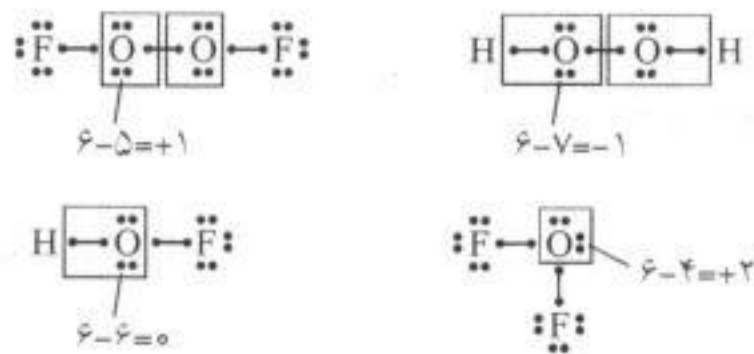
$$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \Rightarrow 2x + 2(+1) + (-2) = 0 \Rightarrow x = -1$$



۳- فلزات عدد اکسایش صفر نیز دارد که البته عدد اکسایش صفر در حالت آزاد (Fe) مشاهده می‌شود نه در حالت ترکیب.

۴- در سوپراکسیدها (مانند KO_2) عدد اکسایش اکسیژن برابر $-\frac{1}{2}$ است که خارج از محدوده بحث ما است. در یون اوزونید (O_3^-) نیز که از تأثیر متقابل گاز O_3 با هیدروکسیدهای K ، Rb و Cs به دست می‌آید عدد اکسایش اکسیژن $-\frac{1}{2}$ است. همچنین در کاتیون دیوکسیژنیل (O_2^+) عدد اکسایش اکسیژن برابر $+\frac{1}{2}$ است. از واکنش PtF_6 با O_2 جسم جامد پرنفالی رنگ (O_2PtF_6) به دست می‌آید که دارای یون O_2^+ است.

به نحوی تعیین عدد اکسایش اکسیژن در این چهار ترکیب با توجه به ساختارهای الکترون نقطه‌ای، توجه فرمایید.



● ۴- عدد اکسایش **هیدروژن**، معمولاً برابر +۱ است. اما در هیدریدهای فلزی (مانند KH و CaH_۲) عدد اکسایش هیدروژن برابر -۱ است.

● ۵- عدد اکسایش **فلزها** همواره مثبت و برابر ظرفیت آن‌ها است. به عنوان مثال پتاسیم جزو گروه اول است و ظرفیت آن همواره برابر یک است پس عدد اکسایش آن نیز همواره +۱ است، و یا در Fe_۲(SO_۴)_۳، ظرفیت آهن برابر ۳ است پس عدد اکسایش آن نیز برابر +۳ می‌باشد.

● ۶- **هالوژن‌ها** (I, Br, Cl) در ترکیب با عناصر الکتروپوزیتیو^۳ از خود دارای عدد اکسایش -۱ هستند، زیرا هالوژن‌ها دارای هفت الکترون در لایه‌ی والانس خود هستند پس تمایل دارند با گرفتن یک الکترون به آرایش الکترونی گاز نجیب هم‌دوره‌ی خود برسند. برای نمونه در ترکیب‌هایی مانند S_۲Cl_۲ و AlBr_۳ عدد اکسایش کلر و برم برابر -۱ است.

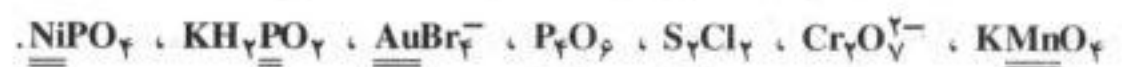
● ۷- عدد اکسایش **یون‌های تک اتمی** برابر بار یون است. به عنوان مثال عدد اکسایش آهن در Fe^{۳+} برابر +۳ و عدد اکسایش گوگرد در S^{۲-} برابر -۲ است.

● ۸- مجموع عدد اکسایش عنصرها در یک **مولکول** برابر صفر و در یک **یون** برابر بار یون است. با توجه به این نکته برای تعیین عدد اکسایش یک عنصر در یک ترکیب معین می‌توان یک معادله تنظیم نمود و عدد اکسایش عنصر مورد نظر را به دست آورد. به عنوان مثال در فسفریک اسید، عدد اکسایش هیدروژن و اکسیژن به ترتیب برابر +۱ و -۲ است، پس برای تعیین عدد اکسایش فسفر می‌توان معادله‌ی زیر را تشکیل داد.

$$\text{H}_3\text{P}\underline{\text{O}}_4 \Rightarrow 3(+1) + x + 4(-2) = 0 \Rightarrow x = +5$$



تمرین: در هر یک از ترکیب‌های زیر، عدد اکسایش عنصری که زیر آن خط کشیده شده است را تعیین کنید.



جواب: معادله‌ی تشکیل شده در هر مورد به صورت زیر است:

$$\underline{\text{KMn}}\text{O}_4 \Rightarrow +1 + x + 4(-2) = 0 \Rightarrow x = +7$$

$$\underline{\text{Cr}}_2\text{O}_7^{2-} \Rightarrow 2x + 7(-2) = -2 \Rightarrow x = +6$$

$$\underline{\text{S}}_2\text{Cl}_2 \Rightarrow 2x + 2(-1) = 0 \Rightarrow x = +1$$

۱- هیدریدها ترکیب‌هایی هستند که در آن‌ها عدد اکسایش هیدروژن برابر -۱ است در واقع دارای یون هیدرید (H⁻) هستند.

۲- با توجه به این که یون سولفات (SO_۴^{۲-}) دارای بار -۲ است، برای خنثی شدن Fe_۲(SO_۴)_۳، یون آهن باید عدد اکسایش +۳ داشته باشد.

۳- منظور از عنصر الکتروپوزیتیو^۳، عنصری است که الکترونگاتیوی کم‌تری دارد. می‌توان گفت که همه‌ی عنصرها از کلر، برم و ید الکتروپوزیتیو^۳ترند به جز عنصرهای F, O و N.

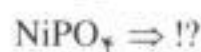
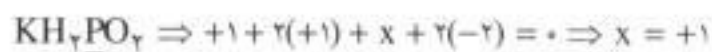
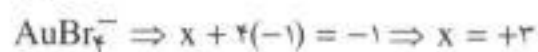
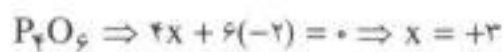
۴- هنگامی که هالوژن با عنصر الکتروپوزیتیو^۳ از خود ترکیب می‌شود معمولاً در سمت راست فرمول شیمیایی مشاهده می‌شود و در این گونه موارد عدد اکسایش آن -۱ است. اما

اگر هالوژن در سمت راست فرمول شیمیایی نباشد یعنی با عناصر الکترونگاتیو^۳تر از خود (مانند O و F) ترکیب شده باشد باید عدد اکسایش آن را با تشکیل معادله حساب کنیم. به

عنوان مثال در ICl_۳ به راحتی می‌توان گفت که عدد اکسایش کلر برابر -۱ است (زیرا کلر در سمت راست فرمول شیمیایی قرار دارد)، اما در مولکولی مانند HClO_۳ که کلر در

سمت راست فرمول مولکولی قرار ندارد و با عنصر الکترونگاتیو^۳تر از خود (یعنی اکسیژن) ترکیب شده است، عدد اکسایش آن با تشکیل معادله محاسبه می‌شود که با این روش عدد

اکسایش کلر +۵ به دست می‌آید.



راستی، می دانید در $NiPO_4$ باید چگونه عمل کنیم؟



: (تفاتی من می خواستم پرسیم! در $NiPO_4$ ، هم عدد اکسایش Ni و هم عدد اکسایش P مجهول است یعنی دو مجهول داریم و نمی توانیم با تشکیل یک معادله عدد اکسایش Ni را به دست آوریم.

خب، پس به نظر شما باید چکار کنیم؟



: به نظر من چون یون فسفات (PO_4^{3-}) دارای بار ۳- است پس برای خنثی شدن این ترکیب، عدد اکسایش Ni باید برابر ۳+ باشد.

آفرین، عالی بود. بله، در $NiPO_4$ برای تعیین عدد اکسایش Ni، نیازی به تشکیل معادله نیست! فقط توجه داشته باشید که چون آنیون موجود به صورت PO_4^{3-} است پس کاتیون آن باید Ni^{3+} باشد تا یک ترکیب خنثی به دست آید.



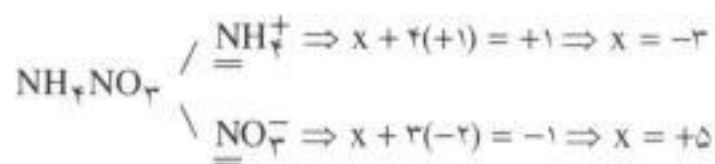
نکته: عدد اکسایش نافلز در یک اسید معین با عدد اکسایش آن در یون چند اتمی یا نمک آن اسید برابر است.

به عنوان مثال با توجه به این که عدد اکسایش گوگرد در H_2SO_4 برابر ۶+ است پس عدد اکسایش گوگرد در HSO_4^- ، SO_4^{2-} ، Na_2SO_4 ، $KHSO_4$ ، $Fe_2(SO_4)_3$ و... نیز برابر ۶+ می باشد.



نکته: اگر در یک ترکیب، عدد اکسایش دو اتم مجهول بود، ابتدا آن را به صورت یونهای جداگانه می نویسیم سپس دو معادله ی جداگانه تشکیل می دهیم.

به عنوان مثال در NH_4NO_3 ، عدد اکسایش هر دو اتم N مجهول است بنابراین آن را به صورت یونهای NH_4^+ و NO_3^- می نویسیم سپس دو معادله ی جداگانه تشکیل می دهیم.



نکته: مهم ترین عنصرهایی که در ترکیبهای خود فقط یک نوع عدد اکسایش دارند عبارتند از:

۱- فلزهای گروه های ۱ و ۲ که به ترتیب فقط عدد اکسایش ۱+ و ۲+ دارند.

۲- عناصر F ، Al و Zn که به ترتیب فقط عدد اکسایش ۱-، ۳+ و ۲+ دارند.

۱- عنصرهای زیرین Al (یعنی Ga، In و Tl) عددهای اکسایش ۱+ و ۳+ دارند پس جزو عنصرهای دارای عدد اکسایش ثابت محسوب نمی شوند.

۲- برخی از عنصرهای دیگر مانند Sc ، Y و Cd نیز عدد اکسایش ثابت دارند که مورد بحث ما نیستند. نقره (Ag) نیز معمولاً دارای عدد اکسایش ۱+ است ولی عدد اکسایش ۲+ نیز به ندرت برای آن گزارش شده است.

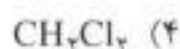


نکته: در تست‌ها و سؤالات، هنگامی که می‌پرسند «کدام عدد اکسایش کوچک‌تر است؟» هر چه عدد اکسایش منفی‌تر باشد آن را کوچک‌تر در نظر می‌گیریم. به عنوان مثال عدد اکسایش -3 را از عدد اکسایش $+1$ کوچک‌تر محسوب می‌کنیم!

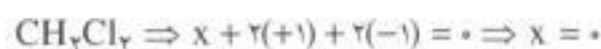
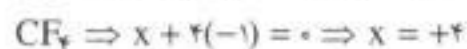
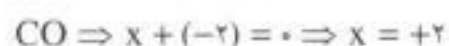
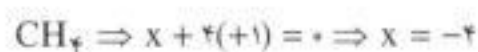
برای درک بهتر این نکته، به تست زیر توجه کنید.



مثال: در کدام مولکول، عدد اکسایش کربن کوچک‌تر است؟



جواب: عدد اکسایش کربن در هر یک از گزینه‌ها به صورت زیر است:



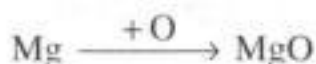
همان‌طور که مشاهده می‌شود عدد اکسایش کربن در گزینه‌ی (۱)، یعنی در CH_4 ، از همه کوچک‌تر (منفی‌تر) است.

آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۳ و ۴ در پایان این بخش را حل فرمایید.

تعریف‌های مختلف برای اکسایش - کاهش

از زمان‌های قدیم تعریف‌های مختلفی برای اکسایش^۲ - کاهش^۳ پیشنهاد شده است که آن‌ها را به طور خلاصه بررسی می‌کنیم.

● **آ - براساس مبادله‌ی اکسیژن:** اگر عنصری^۴ اکسیژن بگیرد می‌گوییم **اکسایش یافته** یا **اکسید شده** است و اگر عنصری، اکسیژن از دست بدهد می‌گوییم **کاهش یافته** یا **کاهیده شده** یا **احیاء شده** است. به مثال‌های زیر توجه فرمایید.

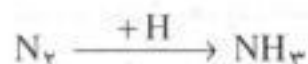


اکسایش یافته یا اکسید شده است



کاهش یافته یا کاهیده شده یا احیاء شده است

● **ب - براساس مبادله‌ی هیدروژن:** اگر عنصری، هیدروژن بگیرد می‌گوییم **کاهش یافته** یا **کاهیده شده** یا **احیاء شده** است و اگر عنصری هیدروژن از دست بدهد می‌گوییم **اکسایش یافته** یا **اکسید شده** است.^۵ به مثال‌های زیر توجه فرمایید.



کاهش یافته یا کاهیده شده یا احیاء شده است



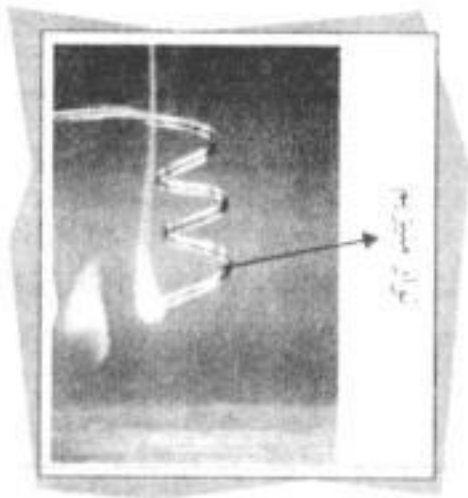
اکسایش یافته یا اکسید شده است

۱- تأکید من روی این نکته، به خاطر این است که برخی از دانش‌آموزان و یا داوطلبان کنکور تصور می‌کنند که باید قدر مطلق عددهای اکسایش را با یکدیگر مقایسه کنند.

2. Oxidation
3. Reduction

۴- گرفتن اکسیژن گاهی در قالب واکنش با $\text{O}_2(\text{g})$ و گاهی در قالب واکنش با یک ماده‌ی اکسیژن‌دار (مانند CuO ، Fe_2O_3 و ...) است. به همین دلیل به طور کلی بالای پیکان مربوط به واکنش اکسایش، معمولاً O می‌نویسند نه O_2 ، تا بدین وسیله مجموعه‌ی وسیع‌تری از فرایندهای گرفتن اکسیژن را در برگیرند.

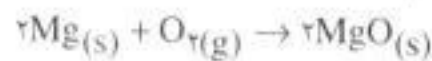
۵- تعریف اکسایش - کاهش بر مبنای مبادله‌ی اکسیژن یک تعریف قدیمی است و با گذشت زمان مشخص شد که بسیاری از واکنش‌های اکسایش - کاهش را پوشش نمی‌دهد. به همین دلیل در نخستین گام از روند تکاملی آن، علاوه بر مبادله‌ی اکسیژن، مبادله‌ی هیدروژن را نیز به عنوان معیاری برای اکسایش - کاهش پیشنهاد کردند.



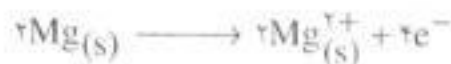
شکل (۱) - سوختن نوار منیزیم

● پ - براساس مبادله‌ی الکترون: اگر عنصری الکترون بگیرد می‌گوییم **کاهش یافته** یا **کاهیده شده** یا **احیاء شده** است. اما اگر عنصری الکترون از دست بدهد می‌گوییم **اکسایش یافته** یا **اکسید شده** است.

به عنوان مثال فلز منیزیم با شعله‌ی خیره‌کننده‌ای در گاز اکسیژن می‌سوزد و به منیزیم اکسید، که یک ترکیب یونی است، تبدیل می‌شود. واکنش انجام شده به صورت زیر است:



در این واکنش گونه‌های خنثی (یعنی Mg و O₂) به ذره‌هایی با بار الکتریکی^۱ تبدیل شده‌اند، پس مسلماً بین گونه‌های یاد شده مبادله‌ی الکترون صورت گرفته است. اگر واکنش سوختن منیزیم را به دو نیم واکنش تفکیک کنیم خواهیم داشت:

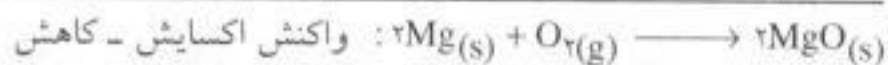
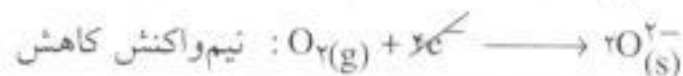
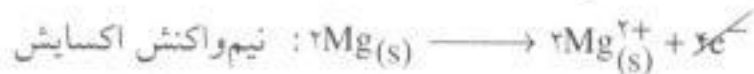


منیزیم الکترون از دست می‌دهد
(یعنی اکسایش می‌یابد یا اکسید می‌شود)



اکسیژن الکترون می‌گیرد
(یعنی کاهش می‌یابد یا کاهیده می‌شود)

توجه داشته باشید که از جمع دو نیم واکنش^۲ فوق، واکنش سوختن منیزیم به دست می‌آید که یک واکنش اکسایش - کاهش است.



● **ت - بر مبنای تغییر عدد اکسایش:** طبق این تعریف که جدیدترین و کامل‌ترین تعریف برای اکسایش - کاهش است، اگر عدد اکسایش عنصری، کاهش یابد (یعنی به سمت منفی‌ها میل کند) می‌گوییم **کاهش یافته** یا **کاهیده شده** یا **احیاء شده** است. اما اگر عدد اکسایش عنصر مورد افزایش یابد (یعنی به سمت مثبت‌ها میل کند) می‌گوییم **اکسایش یافته** یا **اکسید شده** است. به عنوان مثال تبدیل: CH₄ → CO₂، را در نظر بگیرید. در این تبدیل عدد اکسایش کربن از -۴ (در CH₄) به +۴ (در CO₂) افزایش یافته است، بنابراین می‌گوییم عنصر کربن اکسایش یافته یا اکسید شده است. همچنین در تبدیل: N₂ → NH₃، عدد اکسایش نیتروژن از صفر (در N₂) به -۳ (در NH₃) کاهش یافته است پس می‌گوییم اتم نیتروژن کاهش یافته یا کاهیده شده یا احیاء شده است. تعریف اکسایش - کاهش بر مبنای تغییر عدد اکسایش، کامل‌ترین و جامع‌ترین تعریف برای اکسایش - کاهش است.

پیششید! کامل‌تر بودن تعریف اکسایش - کاهش بر مبنای تغییر عدد اکسایش نسبت به دو تعریف اولیه (یعنی بر مبنای مبادله‌ی اکسیژن یا هیدروژن) کاملاً واضح و قابل درک است زیرا بسیاری از واکنش‌های اکسایش - کاهش ممکن است فاقد هیدروژن یا اکسیژن باشند. اما من نمی‌فهمم که چرا تعریف اکسایش - کاهش بر مبنای عدد اکسایش نسبت به تعریف آن بر مبنای مبادله‌ی الکترون، جامع‌تر و کامل‌تر است؟

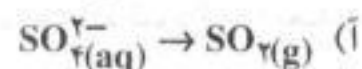


۱- منظور از «ذره‌هایی با بار الکتریکی»، یون‌های Mg²⁺ و O²⁻ است که ذره‌های سازنده‌ی منیزیم اکسید (MgO) هستند.
۲- بله، درست می‌بینید! Mg²⁺ در فاز جامد (s) قرار دارد نه در فاز محلول (aq). بسیاری از دانش‌پژوهان به محض دیدن یون، فاز آن را محلول (aq) در نظر می‌گیرند. در حالی که محصول سوختن منیزیم، MgO(s) است که یکی از اعضای سازنده‌ی شبکه‌ی بلوری آن، Mg²⁺(s) است.
۳- وجه تسمیه‌ی اصطلاح «نیم واکنش» این است که فرایندهای مذکور نیمی از یک واکنش اکسایش - کاهش را نشان می‌دهند که ممکن است نیمه‌ی کاهش یا نیمه‌ی اکسایشی باشد. توجه داشته باشید که در سمت چپ یا راست نیم واکنش‌های اکسایش یا کاهش، الکترون (e⁻) وجود دارد. در قسمت‌های بعدی در مورد نیم واکنش‌ها به طور مفصل بحث خواهیم کرد.

سؤال خوبی است. تعریف اکسایش - کاهش بر مبنای الکترون فقط در مواردی کاربرد دارد که در سمت چپ یا راست واکنش، یون تک عنصری داشته باشیم^۱ (مانند واکنش سوختن منیزیم که راجع به آن توضیح دادم) اما در بسیاری از واکنش‌های اکسایش - کاهش (مانند تبدیل N_2 به NH_3) پیوندهای اولیه و نیز پیوندهای حاصل از نوع کووالانسی هستند و مبادله‌ی کامل الکترون صورت نمی‌گیرد^۲. در این گونه موارد می‌توان از تغییر عدد اکسایش به عنوان مبنای اکسایش - کاهش استفاده نمود^۳.



تمرین: در هر یک از موارد زیر مشخص کنید که واکنش دهنده، اکسایش یافته است یا کاهش؟ پاسخ خود را بر مبنای تعریف مناسب شرح دهید. (معادله‌های شیمیایی داده شده، کامل نیستند).



در این تبدیل، عنصر گوگرد کاهش یافته است زیرا تعدادی از اتم‌های اکسیژن خود را از دست داده است. هم‌چنین می‌توان گفت که عدد اکسایش گوگرد از $+6$ (در SO_4^{2-}) به $+4$ (در SO_2) تبدیل شده است پس طبق تعریف جدید نیز اتم گوگرد، کاهش یافته است.

بله، فرایند فوق یک فرایند کاهش است که می‌توان آن را طبق مبادله‌ی اکسیژن و نیز طبق تعریف جدید (براساس تغییر عدد اکسایش) توجیه نمود. در این تبدیل مسلم است که نمی‌توان فرایند کاهش را براساس مبادله‌ی هیدروژن تفسیر نمود زیرا اصولاً در این تبدیل، هیدروژن وجود ندارد. راستی! به نظر شما آیا می‌توان در این تبدیل طبق مبادله‌ی الکترون، فرایند مورد نظر را تفسیر نمود؟

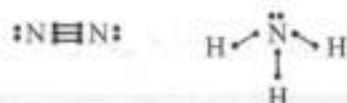


آقا اجازه، بذارید ما بگیم. بله، می‌شه! چون در SO_4^{2-} ، یون مورد نظر ۲ واحد بار منفی داره، ولی SO_2 اصلاً پاری نداره، پس کوته‌ی مورد نظر ما، یعنی SO_4^{2-} ، الکترون از دست داده و طبق تعریف (براساس مبادله‌ی الکترون) عمل اکسایش صورت گرفته!

متأسفم، توضیح شما قابل قبول نیست. همان‌طور که قبلاً توضیح دادم به شرطی می‌توانید از راه مبادله‌ی الکترون برای تفسیر اکسایش یا کاهش استفاده کنید که در سمت چپ یا راست فرایند، یون تک عنصری داشته باشیم ولی در این فرایند یون تک عنصری نداریم^۴ پس

۱- مانند تبدیل $Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq)$ یا $Ca(s) \rightarrow Ca^{2+}(aq)$ و یا $O_2 \rightarrow O_3$ که در سمت چپ یا راست آن‌ها، یون تک عنصری مشاهده می‌شود. علت تأکید من روی یون تک عنصری این است که گاهی در طرفین واکنش یون‌های چند عنصری داریم (مانند تبدیل: $NH_4^+ \rightarrow NO_3^-$) که با تعریف اکسایش - کاهش بر مبنای مبادله‌ی الکترون قابل تفسیر نیست زیرا به عنوان مثال هم در ساختار لوویس NH_4^+ و هم در ساختار لوویس NO_3^- ، هشت الکترون در لایه‌ی ظرفیت اتم N وجود دارد پس در واقع تغییری در تعداد الکترون‌های N رخ نداده است.

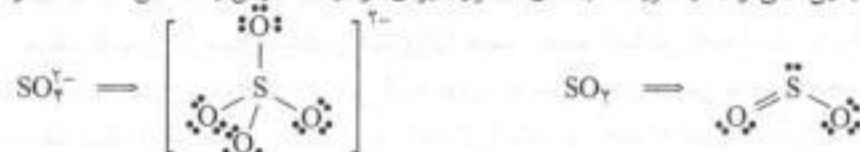
۲- با توجه به ساختارهای الکترون نقطه‌ای NH_3 و N_2 ، در هر دو مولکول، اتم N دارای ۸ الکترون در لایه‌ی ظرفیت خود است بنابراین اگر بخواهیم بر مبنای مبادله‌ی الکترون (به طور کامل و نه به طور جزئی) قضاوت کنیم باید بگوییم این تبدیل از نوع اکسایش - کاهش نیست [!] ولی آزمایشات مختلف (از قبیل قابلیت اکسندگی و کاهش‌دهندگی) خلاف این امر را نشان می‌دهند.



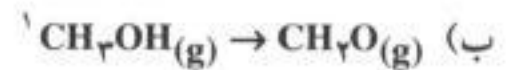
۳- ضمن این که حالت‌هایی که یون تک عنصری داشته باشیم نیز تحت پوشش این تعریف قرار می‌گیرند.

۴- در ادامه خواهید دید که این جواب نادرست است. اما به هر حال توجه داشته باشید که تعریف‌های مختلفی که برای اکسایش یا کاهش پیشنهاد شده است، همواره باید ما را به یک جواب (اکسایش و یا کاهش) برسانند. یعنی هیچ‌گاه نباید طبق یک تعریف (مثلاً مبادله‌ی اکسیژن) به یک جواب و طبق تعریف دیگر (مثلاً مبادله‌ی الکترون یا هیدروژن) به جواب دیگری برسیم. اگر بین جواب حاصل از تعریف‌های مختلف، اختلاف وجود داشت، باید از تعریف جدید، یعنی تغییر عدد اکسایش، استفاده کنیم.

۵- با توجه به ساختار لوویس SO_4^{2-} و SO_2 هیچ تغییری در تعداد الکترون‌های لایه‌ی والانس این گونه‌ها صورت نگرفته است و در هر دو گونه، اتم گوگرد دارای ۸ الکترون در لایه‌ی والانس خود است. به همین دلیل در این تبدیل نمی‌توان از تعریف مبادله‌ی الکترون برای توجیه اکسایش یا کاهش استفاده نمود.

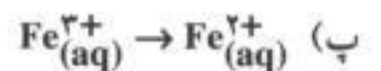


در این مثال نمی‌توان فرایند اکسایش یا کاهش را براساس مبادله‌ی الکترون تفسیر نمود.



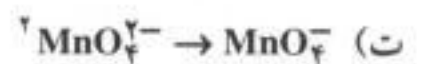
در این تبدیل عنصر کربن اکسایش یافته است زیرا تعدادی از هیدروژن‌های خود را از دست داده است. هم‌چنین عدد اکسایش کربن از ۲- (در CH_3OH) به صفر (در CH_2O) افزایش یافته است پس می‌گوییم عمل اکسایش انجام شده است.

آفرین، درست است. لازم به ذکر است که در این تبدیل نمی‌توان از تعریفی که براساس مبادله‌ی اکسیژن است استفاده نمود (زیرا تعداد اتم اکسیژن در دو طرف فرایند یکسان است) هم‌چنین نمی‌توان از تعریفی که براساس مبادله‌ی الکترون است استفاده نمود (زیرا یون تک‌عنصری نداریم).



در این فرایند مسلماً نمی‌توان از تعریف‌های قدیمی (بر مبنای اکسیژن یا هیدروژن) استفاده نمود. اما طبق تعریفی که بر مبنای مبادله‌ی الکترون است در این فرایند عنصر آهن الکترون گرفته است پس می‌گوییم کاهش یافته است. هم‌چنین طبق تعریفی که براساس تغییر عدد اکسایش است، در این تبدیل عدد اکسایش آهن از ۳+ به ۲+ کاهش یافته است. پس می‌گوییم عنصر آهن کاهش یافته است.

آفرین، کاملاً درست توضیح دادید.



در این فرایند تعداد اتم اکسیژن تغییر نکرده است و اتم هیدروژن نیز وجود ندارد پس نمی‌توان از تعریف‌های قدیمی (بر مبنای مبادله‌ی اکسیژن یا هیدروژن) استفاده نمود. از طرفی یون تک‌عنصری نیز مشاهده نمی‌شود پس نمی‌توان از تعریفی که بر مبنای مبادله‌ی الکترون است استفاده نمود. در نتیجه فقط می‌توانیم از تعریف جدید که بر مبنای تغییر عدد اکسایش است استفاده کنیم. پدین ترتیب که عدد اکسایش منگنز از ۶+ (در MnO_4^{2-}) به ۷+ (در MnO_4^-) افزایش یافته است بنابراین می‌گوییم عنصر منگنز، اکسایش یافته است.

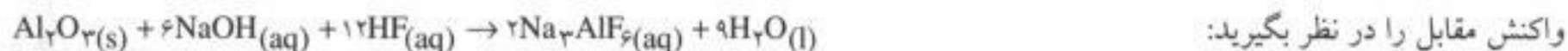
بله، توضیحات شما کاملاً درست است. از این مثال‌ها نتیجه می‌گیریم که بسیاری از فرایندهای اکسایش - کاهش را نمی‌توان طبق تعریف‌های قدیمی (بر مبنای مبادله اکسیژن یا هیدروژن) و یا طبق تعریفی که بر مبنای مبادله‌ی الکترون است توجیه نمود اما همه‌ی فرایندهای اکسایش - کاهش را می‌توان طبق تعریف جدید یعنی براساس تغییر عدد اکسایش توجیه و تفسیر نمود.^۱

۱- حتماً دریافته‌اید که در سمت چپ این فرایند متانول و در سمت آن متانال (فرمالدهید) داریم.

۲- یون‌های MnO_4^{2-} و MnO_4^- به ترتیب منگنات و پرمنگنات نام دارند. توجه داشته باشید که لفظ «پره» هنگامی استفاده می‌شود که عنصر مورد نظر به بالاترین عدد اکسایش خود رسیده باشد. در MnO_4^- عدد اکسایش منگنز به بالاترین میزان خود یعنی ۷+ رسیده است به همین دلیل به آن، یون پرمنگنات می‌گوییم.

۳- تبدیل $\text{KH} \rightarrow \text{K}$ را در نظر بگیرید. طبق تعریف قدیمی (بر مبنای مبادله‌ی هیدروژن) عنصر پتاسیم اکسایش یافته است اما براساس تغییر عدد اکسایش، باید بگوییم عنصر پتاسیم کاهش یافته است. زیرا عدد اکسایش آن از ۱+ به صفر رسیده است. در این گونه موارد که تعریف‌های قدیمی با تعریف جدید هماهنگی ندارند، باید ملاک را تعریف جدید (براساس تغییر عدد اکسایش) قرار دهیم، زیرا شواهد دیگر (مانند قدرت اکسندگی و کاهش‌دهندگی) نشان می‌دهند که تعریف جدید ما را به جواب درست می‌رساند.

چه واکنش‌هایی از نوع اکسایش - کاهش محسوب می‌شوند؟



واکنش مقابل را در نظر بگیرید:

آیا می‌توانید بگویید که عدد اکسایش چه عنصرهایی در این واکنش تغییر کرده است؟



عدد اکسایش Al, Na, F, O, H در هر دو طرف واکنش به ترتیب برابر +۳, +۱, -۱, -۲, و +۱ است یعنی در این واکنش، عدد اکسایش هیچ عنصری تغییر نکرده است.

آفرین، درست فهمیدید. در این واکنش عدد اکسایش هیچ عنصری تغییر نکرده است^۱ بنابراین می‌گوییم این واکنش از نوع اکسایش - کاهش نیست. به طور کلی منظور از واکنش اکسایش - کاهش، واکنشی است که در آن عدد اکسایش یک یا چند عنصر تغییر کرده باشد.

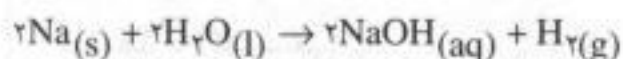


آقا اجازه! یعنی شما می‌گید که ما باید عدد اکسایش تک تک عنصرها رو بررسی کنیم و ببینیم که عدد اکسایش چه عنصری تغییر کرده، تا بتونیم بگیم که واکنش اکسایش - کاهش هست یا نه؟! اینچوری که بررسی چهارگزینه در یک تست ممکنه خیلی طول بکشه!

برای تشخیص سریع‌تر واکنش‌های اکسایش - کاهش، بهتر است به نکته‌ی زیر توجه کنید.

نکته‌ی مهم: اگر در سمت چپ یا راست واکنشی، عنصری به حالت آزاد با عدد اکسایش صفر (مانند H_2 , Na, O_2 , Fe, P_۴ و...) داشته باشیم آن واکنش از نوع اکسایش - کاهش است.

به عنوان مثال، واکنش زیر مسلماً از نوع اکسایش - کاهش است زیرا در آن عنصر آزاد (Na و H_2) وجود دارد.

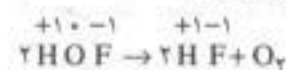


آقا ببخشید! چرا اینچوریه؟ یعنی چرا اگر عنصری به حالت آزاد داشته باشیم اون واکنش مسلماً از نوع اکسایش - کاهشه!!

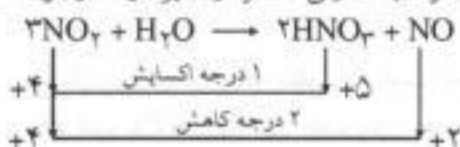
علت این است که در عنصرهای آزاد عدد اکسایش برابر صفر است اما در حالت ترکیب، عدد اکسایش عنصر مورد نظر عددی مثبت و یا عددی منفی است پس بالاخره تغییر عدد اکسایش خواهیم داشت^۲ و واکنش از نوع اکسایش - کاهش خواهد بود^۳.

۱- در بررسی تغییر عدد اکسایش عنصرها در یک واکنش، توجه داشته باشید که عدد اکسایش فلزهای گروه‌های ۱ و ۲، Al و F در ترکیب‌های خود همواره ثابت است بنابراین عدد اکسایش عنصرهای مذکور مسلماً بدون تغییر باقی می‌ماند (مگر این که در سمت چپ یا راست واکنش به صورت آزاد وجود داشته باشند)، هیدروژن نیز فقط در صورتی در تغییرات عدد اکسایش مطرح است که در سمت چپ یا راست واکنش به صورت آزاد (H_2) و یا هیدریدهای فلزی (مانند KH, CaH_2 و...) دیده شود زیرا در سایر موارد عدد اکسایش هیدروژن همواره +۱ است.

۲- یکی از مواردی که ناقص این نکته است واکنش تجزیه‌ی هیپوفلوئورو اسید (HOF) است که در این واکنش با این که عنصر آزاد (O_2) داریم ولی عدد اکسایش هیچ عنصری تغییر نکرده است پس این واکنش از نوع اکسایش - کاهش نیست! چنین واکنش‌هایی بسیار نادر هستند و معمولاً در آزمون‌های ورودی دانشگاه‌ها، مورد نظر نیستند.

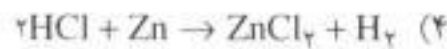
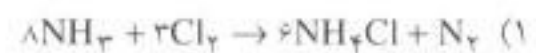
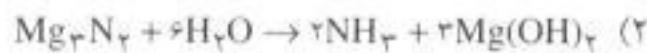


۳- توجه داشته باشید که عکس این نکته، صادق نیست، یعنی نباید تصور کنید که اگر در یک واکنش، عنصری به حالت آزاد نداشته باشیم آن واکنش از نوع اکسایش - کاهش نیست، زیرا ممکن است در یک واکنش عدد اکسایش عنصرها تغییر کرده باشد ولی عنصر آزاد نیز در آن وجود نداشته باشد. مانند واکنش زیر که از نوع اکسایش - کاهش است.





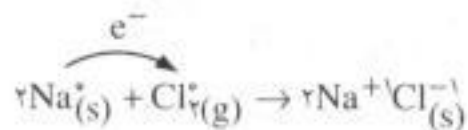
مثال: کدام واکنش زیر از نوع اکسایش - کاهش نیست؟ (ریاضی آذر - ۸۳)



جواب: در گزینه‌های (۱)، (۳) و (۴) عنصر آزاد وجود دارد پس این واکنش‌ها از نوع اکسایش - کاهش هستند. اما در گزینه‌ی (۲) عنصر آزاد وجود ندارد و عدد اکسایش هیچ عنصری تغییر نکرده است پس این واکنش از نوع اکسایش - کاهش نیست.

بازی با کلمات [!] در واکنش‌های اکسایش - کاهش

واکنش سدیم با گاز کلر، که یک واکنش اکسایش - کاهش است، را در نظر بگیرید.



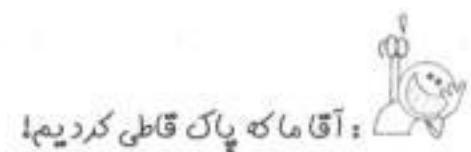
در این واکنش، انتقال الکترون از سدیم به کلر انجام شده است، به همین دلیل می‌گوییم فلز سدیم **دهنده‌ی الکترون** یا **کاهنده** یا **احیاء کننده** است و گاز کلر، **گیرنده‌ی الکترون** یا **اکسنده** یا **اکسید کننده** است.

در این واکنش فلز سدیم **اکسایش یافته** یا **اکسید شده** است اما گاز کلر، **کاهش یافته** یا **کاهیده شده** یا **احیاء شده** است. در این واکنش سدیم، کلر را کاهش داده^۱ یا کاهیده یا احیاء کرده است، اما کلر، سدیم را اکسایش داده^۲ یا اکسید کرده است.

به طور کلی در واکنش‌های اکسایش - کاهش، می‌توان نوشت:

آ - عنصری که عدد اکسایش آن کاهش یافته^۳ است بدین معنی است که الکترون گرفته است^۴ پس می‌گوییم الکترون گیرنده یا اکسنده یا اکسید کننده است. این عنصر، خودش کاهش می‌یابد یا کاهیده می‌شود یا احیاء می‌شود و دیگر مواد را اکسایش می‌دهد یا اکسید می‌کند.

ب - عنصری که عدد اکسایش آن افزایش یافته است^۵، بدین معنی است که الکترون از دست داده است^۶ پس می‌گوییم الکترون دهنده یا کاهنده یا احیاء کننده است. این عنصر، خودش اکسایش می‌یابد یا اکسید می‌شود و دیگر مواد را کاهش می‌دهد یا می‌کاهد یا احیاء می‌کند.



بله، قبول دارم که واژه‌های فوق خیلی به هم نزدیک و گیج‌کننده هستند. ولی چاره‌ای نیست! باید این واژه‌ها را در واکنش‌های اکسایش - کاهش مختلف به کار ببرید و حساسی آن‌ها را تمرین کنید تا در ذهنتان به خوبی جا بی‌افتند.

۱- یعنی سدیم باعث شده که عدد اکسایش کلر کاهش یابد به بیان دیگر سدیم باعث شده که عدد اکسایش کلر به سمت منفی‌ها میل کند.

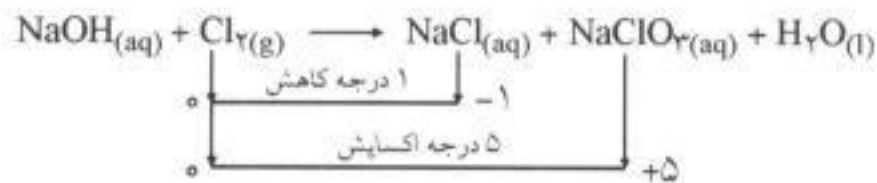
۲- یعنی کلر باعث شده که عدد اکسایش سدیم افزایش یابد، به عبارت دیگر کلر باعث شده که عدد اکسایش سدیم به سمت مثبت‌ها میل کند.

۳- یعنی عدد اکسایش آن به سمت منفی‌ها میل کرده است.

۴- در این جا منظور از «گرفتن الکترون» الزاماً انتقال واقعی و کامل الکترون نیست بلکه منظور این است که عدد اکسایش آن منفی‌تر شده است به عبارت دیگر منظور این است که اگر پیوندها را یونی «فرض» کنیم، تعداد الکترون‌های نسبت داده شده به لایه‌ی والانس عنصر مورد نظر بیش‌تر شده است.

۵- یعنی عدد اکسایش آن به سمت مثبت‌ها میل کرده است.

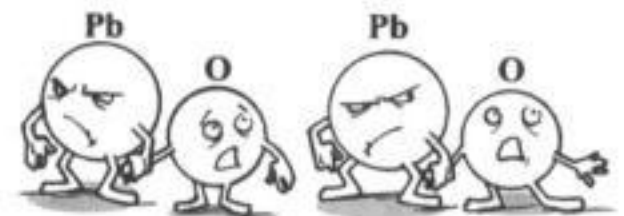
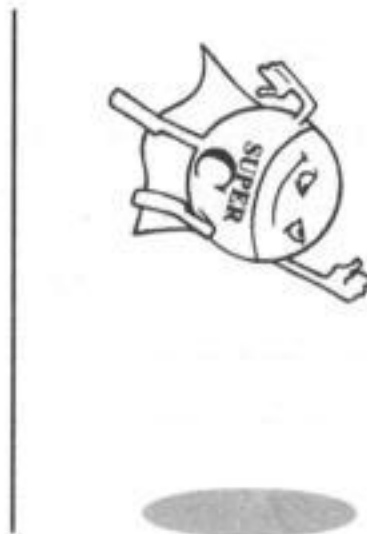
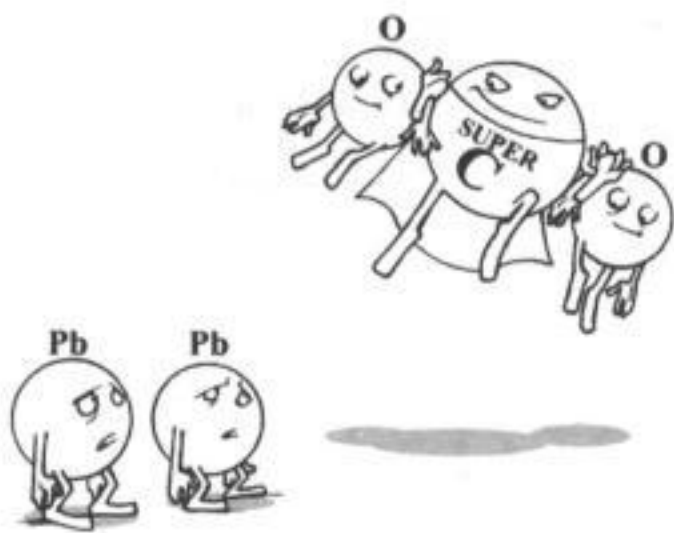
۶- در این جا منظور «از دست دادن الکترون»، الزاماً انتقال واقعی و کامل الکترون نیست بلکه منظور این است که عدد اکسایش آن مثبت‌تر شده است. به عبارت دیگر منظور این است که اگر پیوندها را یونی «فرض» کنیم، تعداد الکترون‌های نسبت داده شده به لایه‌ی والانس عنصر مورد نظر کم‌تر شده است.



فکر کنید: با توجه به طرح کارتونی زیر، معادله‌ی واکنش را نوشته و مشخص کنید که چه عنصری اکسایش و چه عنصری کاهش یافته است؟

سکانس دوم

سکانس اول

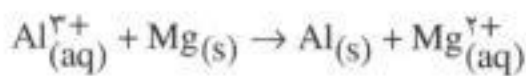


آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۵ و ۶ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

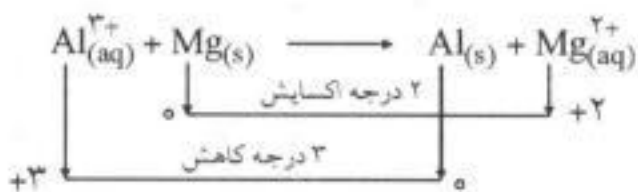
موازنه‌ی واکنش‌های اکسایش - کاهش

برای موازنه‌ی واکنش‌های اکسایش - کاهش به ترتیب زیر عمل می‌کنیم.

- ۱- تغییر عدد اکسایش هر یک از عنصرها را حساب می‌کنیم. در محاسبه‌ی تغییر عدد اکسایش عنصرها، اگر عنصر مورد نظر در سمت چپ واکنش زیروندی به غیر از یک داشت، تغییر عدد اکسایش را در آن زیروند ضرب می‌کنیم.
- ۲- در سمت چپ واکنش، تغییر عدد اکسایش ماده‌ی کاهنده را به عنوان ضریب ماده‌ی اکسنده و تغییر عدد اکسایش ماده‌ی اکسنده را به عنوان ضریب ماده‌ی کاهنده قرار می‌دهیم و پس از آن شروع به موازنه‌ی عنصرها می‌کنیم. برای درک بهتر این روش، فرض کنید می‌خواهیم واکنش زیر را موازنه کنیم.



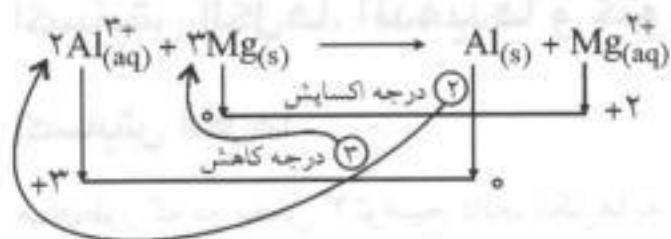
ابتدا تغییر عدد اکسایش هر یک از عنصرها را حساب می‌کنیم.



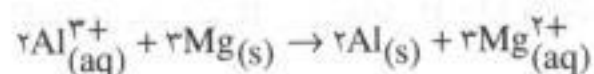
حال در سمت چپ واکنش، تغییر عدد اکسایش Al^{3+} را به عنوان ضریب Mg و تغییر عدد اکسایش Mg را به عنوان ضریب Al^{3+}

۱- البته برای موازنه‌ی واکنش‌های اکسایش - کاهش، می‌توان از روش واریسی مطرح شده در کتاب شیمی (۳) نیز استفاده نمود.
 ۲- در برخی از موارد موازنه به روش اکسایش - کاهش، تغییر عدد اکسایش عنصرها را در سمت راست واکنش مبادله می‌کنیم که بحث آن خارج از محدوده‌ی کتاب درسی ما است.

قرار می‌دهیم^۱.

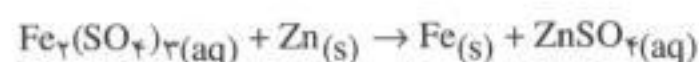


در پایان، با توجه به شمارش عنصرهای آلومینیم و منیزیم، ضریب مواد سمت راست واکنش را نیز تعیین می‌کنیم که در نتیجه واکنش مورد نظر به صورت زیر در می‌آید:

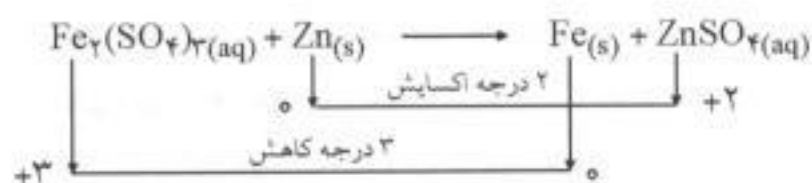


با یک مثال دیگر چطورید؟!

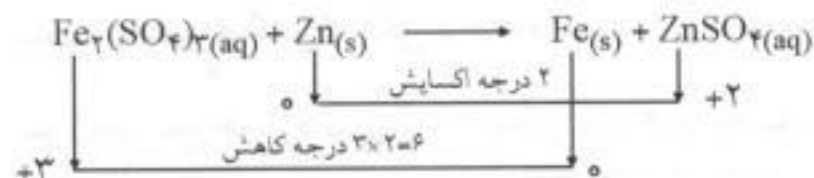
فرض کنید می‌خواهیم واکنش زیر را به روش اکسایش - کاهش موازنه کنیم:



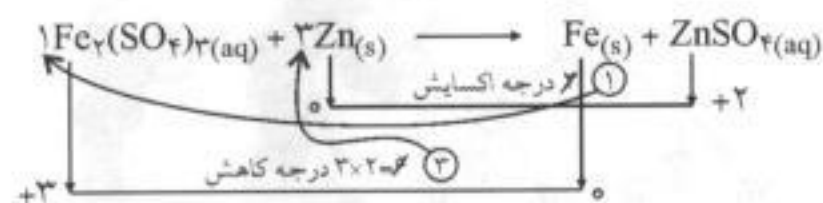
ابتدا تغییر عدد اکسایش عنصرها را حساب می‌کنیم.



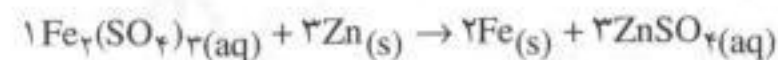
حالا خوب دقت کنید! در سمت چپ واکنش، عنصر آهن دارای زیروند ۲ است یعنی به ازای هر مول $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ، دو اتم آهن در فرایند کاهش شرکت کرده‌اند پس باید تغییر عدد اکسایش آهن را در ۲ ضرب کنیم.



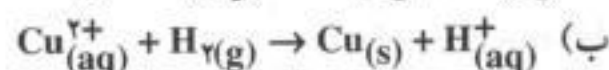
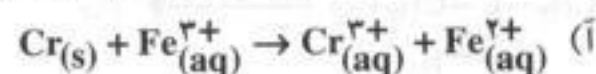
از آنجایی که تغییر عدد اکسایش آهن و روی قابل ساده شدن هستند، ابتدا آن‌ها را ساده می‌کنیم و سپس در سمت چپ واکنش، تغییر عدد اکسایش $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ را به عنوان ضریب Zn و تغییر عدد اکسایش Zn را به عنوان ضریب $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ قرار می‌دهیم.



پس از موازنه‌ی مواد سمت راست واکنش، خواهیم داشت:



تمرین: واکنش‌های زیر را به روش اکسایش - کاهش موازنه کنید.



۱- توجه داشته باشیم که هر اتم Mg دو الکترون از دست می‌دهد و هر یون Al^{3+} سه الکترون می‌گیرد پس برای این که تعداد الکترون داده شده توسط Mg با تعداد الکترون گرفته توسط Al^{3+} برابر شود ضریب Mg را برابر ۳ و ضریب Al^{3+} را برابر ۲ در نظر می‌گیریم.

اکسایش الکل‌ها، آلدهیدها و کتون‌ها

اکسایش الکل‌ها

همان‌طور که در بخش ۳ توضیح دادم، الکل‌ها به سه نوع اول، دوم و سوم تقسیم می‌شوند که در این قسمت، اکسایش هر یک را به‌طور جداگانه بررسی خواهیم کرد.

● ۱ - اکسایش الکل نوع اول: بر اثر اکسایش الکل نوع اول، یک **آلدهید** به‌دست می‌آید. بدین ترتیب که اکسیژن مربوط به ماده‌ی اکسنده، یک اتم H را از عامل O-H و یک اتم H دیگر را از کربنی که به عامل O-H متصل است می‌گیرد و به‌صورت آب از منطقه

متواری [1] می‌شود. بدین ترتیب عامل الکلی و کربن متصل به آن (یعنی $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{---C---} \\ | \\ \text{OH} \end{matrix}$) با از دست دادن دو اتم H، تبدیل به عامل کربونیل

$\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ \text{---C---} \end{matrix}$ می‌شوند و چون در الکل نوع اول، عامل هیدروکسیل (OH-) سرزنجیر است، عامل کربونیل $\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ \text{---C---} \end{matrix}$ نیز سر زنجیر خواهد بود و یک آلدهید به‌دست می‌آید.

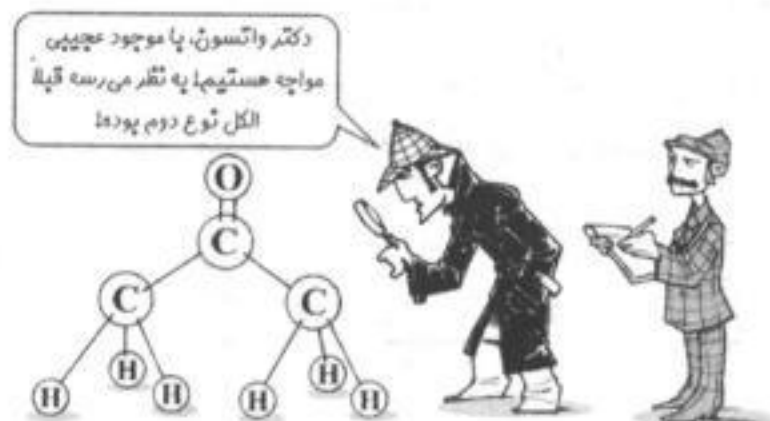
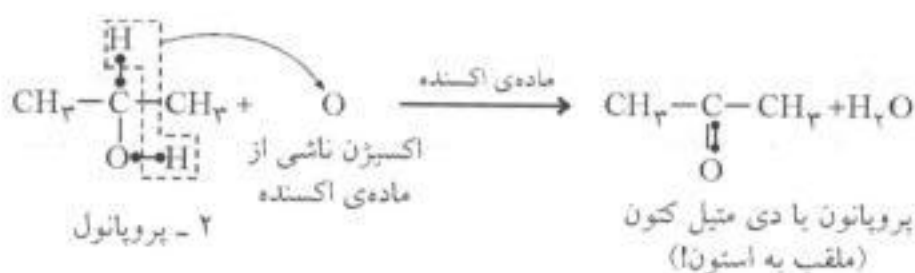
خواهد بود و یک آلدهید به‌دست می‌آید.

به مثال زیر توجه کنید:

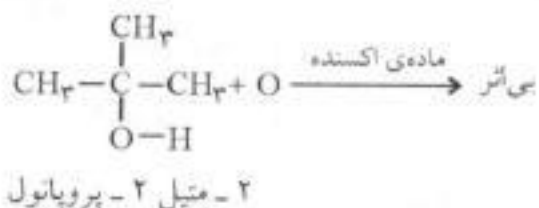


● ۲ - اکسایش الکل نوع دوم: بر اثر اکسایش الکل نوع دوم، یک **کتون** به‌دست می‌آید. زیرا در الکل نوع دوم، عامل O-H سرزنجیر نیست بنابراین هنگامی که الکل نوع دوم اکسایش می‌یابد و عامل O-H آن تبدیل به عامل کربونیل $\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ \text{---C---} \end{matrix}$ می‌شود، عامل کربونیل

سر زنجیر نخواهد بود پس ماده‌ی حاصل یک کتون محسوب می‌شود. به مثال زیر توجه کنید:



نکته: در توجیه اکسایش الکل‌های نوع اول و دوم می‌توان گفت که طی این واکنش، الکل‌ها، اتم هیدروژن را از دست داده‌اند پس اکسایش یافته‌اند.



● ۳ - اکسایش الکل نوع سوم: الکل‌های نوع سوم در برابر اکسایش، از خود مقاومت نشان می‌دهند زیرا در ساختار آن‌ها، کربن متصل به عامل O-H فاقد اتم H است.

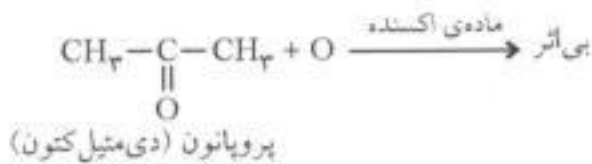
اکسایش آلدهیدها

بر اثر اکسایش آلدهیدها، عامل آلدهیدی $\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ \text{---C---H} \end{matrix}$ تبدیل به عامل کربوکسیل $\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ \text{---C---OH} \end{matrix}$ می‌شود و یک کربوکسیلیک اسید به‌دست می‌آید. به مثال زیر توجه کنید.



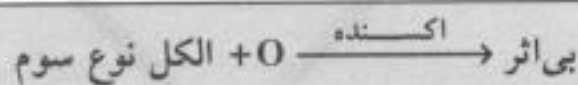
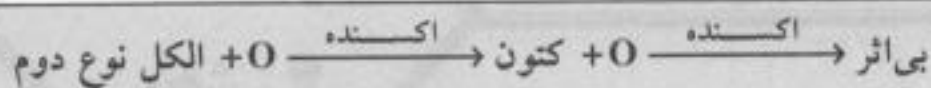
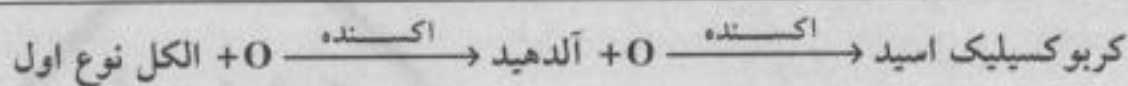
اکسایش کتون‌ها

در ساختار کتون‌ها، هیدروژن متصل به عامل کربونیل وجود ندارد بنابراین کتون‌ها در برابر اکسایش مقاومت می‌کنند.



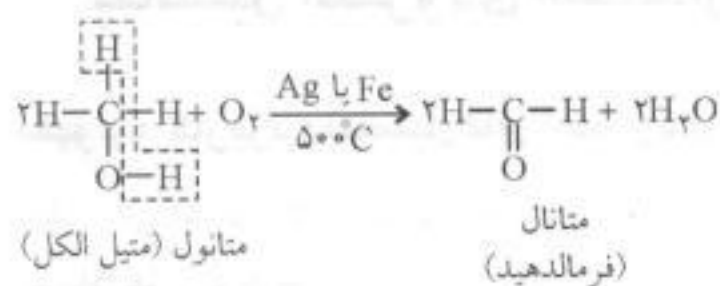
نکته: با توجه به این که آلدهیدها می‌توانند اکسایش یابند اما کتون‌ها قابلیت اکسایش یافتن را ندارند می‌توان گفت که: آلدهیدها خاصیت کاهش‌دهی دارند اما کتون‌ها خاصیت کاهش‌دهی ندارند.

به‌طور خلاصه می‌توان نوشت:

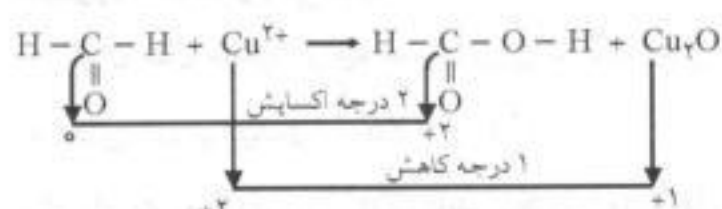
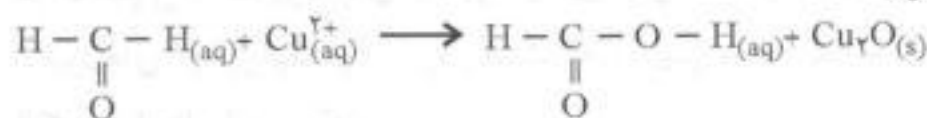


از متانول تا CO₂!

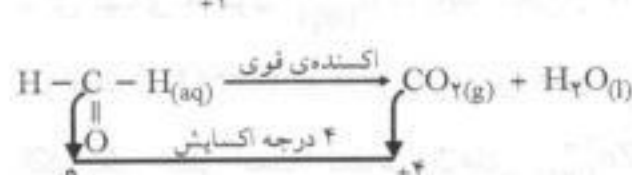
از اکسایش متانول به وسیله‌ی اکسیژن در حضور کاتالیزگر و در دمای بالا، متانال (فرمالدهید) به دست می‌آید.



همان‌طور که می‌دانید از اکسایش آلدهیدها، کربوکسیلیک اسید به دست می‌آید. بنابراین چنان‌چه یک اکسنده‌ی نسبتاً ضعیف مانند $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ را بر متانال (فرمالدهید) اثر دهیم، فرمیک اسید تولید می‌شود.



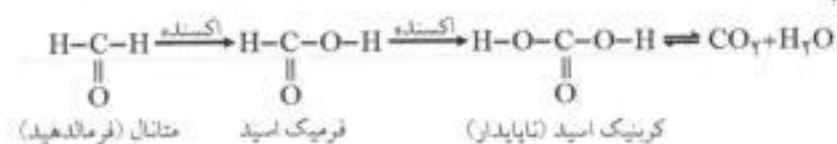
البته در واکنش فوق که در متن کتاب درسی آمده است موازنه‌ی جرم و نیز موازنه‌ی بار برقرار نیست و هدف فقط بررسی تغییرات عدد اکسایش بوده است. تغییر عدد اکسایش کربن و مس در این واکنش به صورت مقابل است.



اگر از یک اکسنده‌ی قوی^۱ برای اکسایش متانال (فرمالدهید) استفاده کنیم فرآورده‌های نهایی CO_2 و H_2O خواهند بود. یعنی شدت اکسایش کربن بیش‌تر بوده و از صفر به +۴ می‌رسد.

آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۷ و ۸ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

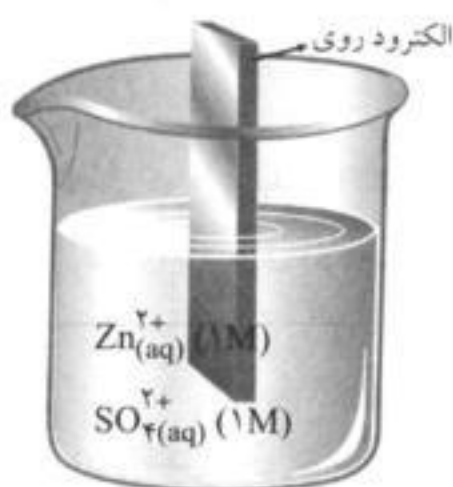
۱- اکسنده‌های قوی متداول محلول سولفومنتانیک (مخلوط KMnO_4 و H_2SO_4) و یا محلول سولفوکرومیک (مخلوط $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ و H_2SO_4) هستند.
۲- می‌توان این‌طور تصور نمود که به هنگام تبدیل متانال به CO_2 ، تغییرات زیر صورت می‌پذیرد.



قسمت دوم بخش ۴

پتانسیل الکترودی استاندارد (E°) و سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی

مفهوم و کاربرد پتانسیل‌های الکترودی استاندارد



به‌طور کلی سلول الکتروشیمیایی، دستگاهی شامل دو نیم سلول است، پس ابتدا به بررسی نیم سلول‌ها می‌پردازیم.

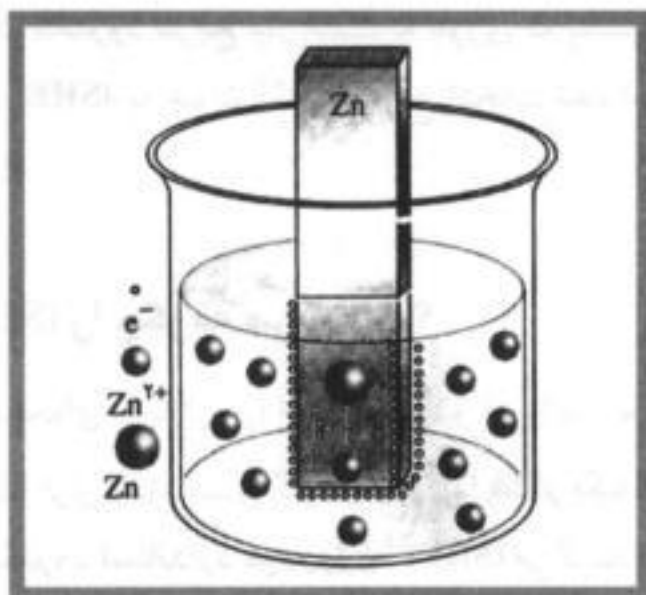
نیم سلول^۱ یا الکتروود^۲: در فلزها منظور از نیم سلول یا الکتروود، یک تیغه فلزی می‌باشد که در محلولی از کاتیون‌های آب پوشیده‌ی خودش قرار دارد. در شرایط استاندارد، غلظت کاتیون‌های آب پوشیده، یک مولار است که در این صورت به آن **نیم سلول استاندارد یا الکتروود استاندارد** می‌گویند.

به عنوان مثال منظور از نیم سلول روی یا الکتروود روی، تیغه‌ی روی است که در محلولی از یون‌های آب پوشیده‌ی Zn^{2+} قرار دارد.

شکل (۲) - نیم سلول استاندارد روی

برای تهیه‌ی محلول Zn^{2+} ، باید نمکی را به داخل آب بریزیم که یون‌های Zn^{2+} تولید کند به عنوان مثال با ریختن نمک روی سولفات ($ZnSO_4$) به داخل آب، یون‌های Zn^{2+} و SO_4^{2-} تولید می‌شوند. پس یادتان باشد که در محلول اولیه (که از لحاظ الکتریکی خنثی است) تعداد یون‌های Zn^{2+} با تعداد یون‌های SO_4^{2-} برابر است.

بررسی تعادل موجود در یک نیم سلول: با توجه به این که فلزهایی مانند روی تمایل دارند که الکترون خود را از دست بدهند و تبدیل به کاتیون شوند، با قرار دادن تیغه‌ی روی در محلول کاتیون آن، تعدادی از اتم‌های Zn موجود در تیغه‌ی روی، الکترون خود را روی سطح تیغه بر جای می‌گذارند و خود به صورت کاتیون Zn^{2+} وارد محلول می‌شوند. بدین ترتیب تیغه‌ی روی که الکترون‌های اضافی را در سطح خود نگه داشته است دارای بار منفی و محلول الکترولیت که تعدادی Zn^{2+} وارد آن شده‌اند دارای بار مثبت می‌شود.



شکل (۳) - تعادل موجود در نیم‌سلول روی

ولی شما قبلاً گفتید که در محلول مورد نظر یون‌های SO_4^{2-} وجود دارند که یون‌های Zn^{2+} را خنثی می‌کنند. پس محلول الکترولیت باید خنثی باشد.



نه، ببینید، در محلول اولیه (یعنی قبل از قرار دادن تیغه‌ی روی در محلول) تعداد یون‌های $Zn^{2+}_{(aq)}$ با تعداد یون‌های $SO_4^{2-}_{(aq)}$ برابر بود و محلول از لحاظ الکتریکی خنثی بود. اما با قرار دادن تیغه‌ی روی در این محلول تعدادی یون Zn^{2+} جدید وارد محلول می‌شود و در نتیجه تعداد یون‌های $Zn^{2+}_{(aq)}$ از تعداد یون‌های $SO_4^{2-}_{(aq)}$ بیش‌تر می‌شود پس محلول الکترولیت دارای بار مثبت می‌گردد.

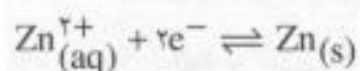


یون‌های Zn^{2+} تا چه میزان وارد محلول الکترولیت می‌شوند؟

پس از این که تعداد معینی از یون‌های Zn^{2+} وارد محلول الکترولیت شدند و محلول الکترولیت به اندازه‌ی کافی دارای بار مثبت شد، طبیعی است که محلول الکترولیت دیگر نمی‌تواند یون Zn^{2+} جدیدی را بپذیرد، بنابراین بین تیغه‌ی روی و محلول الکترولیت یک تعادل برقرار می‌گردد. بدین معنی که به ازای هر یون Zn^{2+} که از تیغه‌ی فلزی وارد محلول الکترولیت می‌شود یک یون $Zn^{2+}_{(aq)}$ از محلول الکترولیت به تیغه‌ی فلزی برمی‌گردد.



نکته‌ی مهم: طبق یک قرارداد، در نوشتن معادله‌ی مربوط به تعادل یک نیم‌سلول، الکترون (e^-) باید در سمت چپ تعادل قرار گیرد به عبارت دیگر در جهت رفت باید عمل کاهش (گرفتن الکترون) صورت گیرد.



پس برای نمونه تعادل مربوط به نیم سلول روی را به صورت مقابل نشان می‌دهیم.

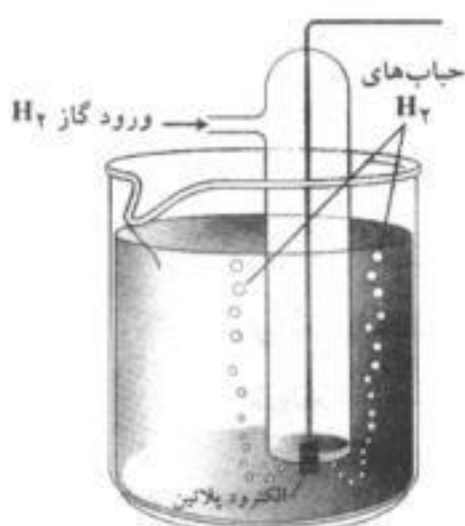
پتانسیل الکترودی استاندارد (E^\ominus): به اختلاف پتانسیل الکتریکی میان تیغه و محلول الکترولیت، در یک الکتروود استاندارد، پتانسیل الکترودی استاندارد (E^\ominus) می‌گویند.

متأسفانه راه مستقیمی برای اندازه‌گیری پتانسیل الکترودی استاندارد (E^\ominus) یک الکتروود در دست نیست اما خوشبختانه می‌توان پتانسیل یک الکتروود را به خوبی با پتانسیل الکتروود دیگر مقایسه کرد و اختلاف بین آن دو را به طور تجربی با دقت زیاد اندازه گرفت. این امر به ما امکان می‌دهد تا برای هر الکتروود، یک **پتانسیل نسبی** به جای **پتانسیل مطلق** تعیین کرده، آن را به کار ببریم.

برای تعیین پتانسیل نسبی هر الکتروود، به یک الکتروود مرجع نیاز است، به طوری که پتانسیل مطلق آن برحسب قرارداد مقدار مشخصی فرض شود. الکتروود استاندارد هیدروژن (SHE)، به عنوان الکتروود مرجع انتخاب شده است و پتانسیل الکتروودی آن را در هر دمایی صفر در نظر می‌گیرند. یعنی: $E^\circ(\text{SHE}) = 0\text{V}$

الکتروود استاندارد هیدروژن (SHE) را چگونه می‌سازند؟

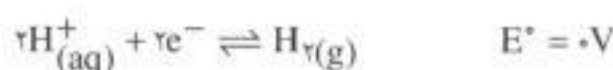
برای ساختن الکتروود استاندارد هیدروژن، صفحه‌ای از پلاتین را انتخاب کنید و آن را در محلولی که غلظت یون $\text{H}^+(\text{aq})$ در آن یک مولار است (یعنی pH آن مساوی صفر است) قرار دهید. سپس گاز هیدروژن با فشار یک اتمسفر را از اطراف صفحه‌ی پلاتینی درون محلول مرتباً عبور دهید. به این مجموعه، الکتروود استاندارد هیدروژن^۱ (SHE) می‌گویند.



شکل (۴) - الکتروود استاندارد هیدروژن

شیمی‌دان‌ها پتانسیل الکتروودی مربوط به SHE را در هر دمایی برابر صفر در نظر می‌گیرند و پتانسیل الکتروودی سایر الکتروودها را در همان دما نسبت به آن می‌سنجند. البته معمولاً همه‌ی اندازه‌گیری‌ها در دمای اتاق (25°C) انجام می‌گیرد اما توجه داشته باشید که دمای 25°C جزو شرایط الزامی مربوط به حالت استاندارد نیست.

همان‌طور که قبلاً نیز اشاره کردم، طبق یک قرارداد، در نوشتن معادله‌ی مربوط به تعادل یک الکتروود، الکترون (e^-) باید در سمت چپ تعادل قرار بگیرد. پس تعادل مربوط به SHE را به صورت مقابل نشان می‌دهند.



بی‌خاشید! من نمی‌فهمم که نقش صفحه‌ی پلاتینی در این میان چیست؟



نقش صفحه‌ی پلاتینی را می‌توان در چند مورد زیر بیان نمود.

- ۱- الکترون‌هایی که در تعادل مربوط به SHE باید مبادله شوند از طریق صفحه‌ی پلاتینی تأمین یا منتقل می‌شوند. بدین ترتیب که مولکول‌های $\text{H}_2(\text{g})$ به هنگام تبدیل به یون‌های $\text{H}^+(\text{aq})$ ، الکترون‌های خود را روی صفحه‌ی پلاتینی بر جای می‌گذارند و یون‌های $\text{H}^+(\text{aq})$ نیز به هنگام تبدیل به مولکول‌های $\text{H}_2(\text{g})$ ، الکترون‌ها را از سطح صفحه‌ی پلاتینی پس می‌گیرند.
- ۲- پلاتین این خاصیت را دارد که می‌تواند مولکول‌های $\text{H}_2(\text{g})$ را در سطح خود جذب نماید تا از این طریق مولکول‌های $\text{H}_2(\text{g})$ فرصت کافی برای در تماس بودن با محلول الکتروولیت را داشته باشند.
- ۳- پلاتین در واقع نقش کاتالیزگر مربوط به تعادل: $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$ را نیز دارد.

ویژگی‌های مربوط به SHE را می‌توان به صورت زیر خلاصه نمود:

- ۱- فشار گاز هیدروژن (H_2) یک اتمسفر.
- ۲- غلظت $\text{H}^+(\text{aq})$ یک مولار، به عبارت دیگر $\text{pH} = 0$.
- ۳- دما هر عددی می‌تواند باشد.
- ۴- نیم‌واکنش مربوط به SHE به صورت: $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$ است.
- ۵- تیغه‌ی پلاتینی نقش جاذب فیزیکی $\text{H}_2(\text{g})$ را دارد.

1. Standard Hydrogen Electrode (SHE)

۲- به طور کلی اگر هیچ یک از مواد مربوط به تعادل یک الکتروود، در فاز جامد (s) نباشند، از یک فلز بی‌اثر مانند پلاتین استفاده می‌شود تا نیم‌واکنش مورد نظر در سطح آن انجام شود. برای نمونه نیم‌واکنش: $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ بر سطح یک صفحه‌ی پلاتینی انجام می‌شود.

● **تذکر:** به طور کلی شرایط استاندارد برای گونه‌ی گازی (g)، دارا بودن فشار یک اتمسفر، برای گونه‌ی محلول (aq) دارا بودن غلظت یک مولار و برای گونه‌ی جامد (s) یا مایع (l) خالص بودن آن است.

پتانسیل الکترودی استاندارد (E°) سایر الکترودها را نسبت به SHE چگونه می‌سنجند؟

برای اندازه‌گیری پتانسیل الکترودی استاندارد (E°) سایر الکترودها نسبت به SHE، به ترتیب زیر عمل می‌کنیم.

● ۱- الکترودها یا نیم‌سلول مورد نظر را با سیم به الکترودهای استاندارد هیدروژن (SHE) متصل می‌کنیم و در مسیر آن نیز یک ولت‌سنج قرار می‌دهیم. برای بستن مدار الکتریکی، بین دو الکترودها، یک پل نمکی نیز قرار می‌دهیم. (در مورد پل نمکی و نقش آن در قسمت‌های بعدی توضیح خواهیم داد).

● ۲- اختلاف پتانسیل بین الکترودها مورد نظر با SHE را از روی ولت‌سنج می‌خوانیم. این عدد برحسب ولت، در واقع بیان‌گر قدر مطلق پتانسیل الکترودی (E°) مربوط به الکترودها مورد نظر است.

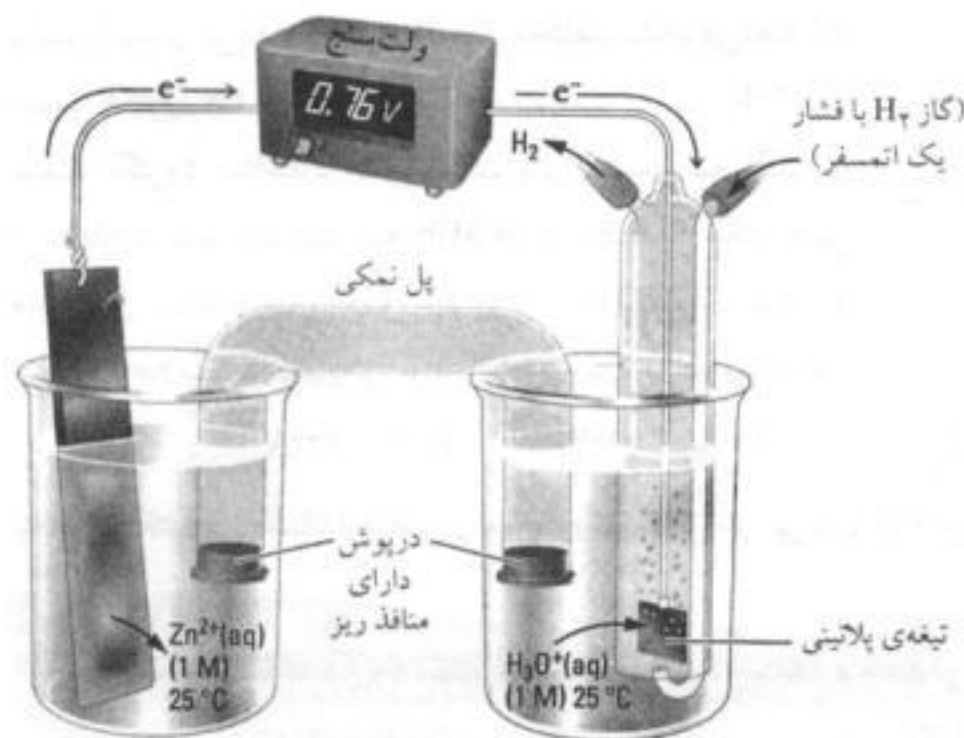
● ۳- اگر جهت جریان الکترون‌ها از الکترودها مورد نظر به سمت SHE باشد^۱ می‌فهمیم که الکترودها مورد نظر نسبت به SHE دارای پتانسیل الکتریکی منفی‌تری بوده است پس علامت E° (که از روی ولت‌سنج خوانده‌ایم) را منفی در نظر می‌گیریم. اما اگر جهت جریان الکترون‌ها از SHE به سمت الکترودها مورد نظر باشد می‌فهمیم که الکترودها مورد نظر نسبت به SHE دارای پتانسیل الکتریکی مثبت‌تری است پس علامت E° را مثبت در نظر می‌گیریم.

برای درک بهتر مراحل فوق، نحوه‌ی تعیین E° مربوط به الکترودها استاندارد روی و نیز مس را بررسی می‌کنیم.

چگونگی تعیین E° مربوط به الکترودها استاندارد روی:

ابتدا الکترودها استاندارد روی را با سیم به الکترودهای استاندارد هیدروژن (SHE) متصل می‌کنیم و یک ولت‌سنج را در مسیر جریان قرار داده و یک پل نمکی را نیز بین آن‌ها قرار می‌دهیم تا مدار الکتریکی کامل شود. بدین ترتیب شکل مقابل را خواهیم داشت.

بعد از چند لحظه مشاهده می‌کنیم که ولت‌سنج عدد ۰/۷۶ ولت را نشان می‌دهد و چون شواهد مختلف نشان می‌دهند که جهت الکترون‌ها از الکترودها استاندارد روی به سمت الکترودهای استاندارد هیدروژن (SHE) است می‌فهمیم که الکترودها استاندارد روی نسبت به SHE دارای پتانسیل الکتریکی منفی‌تری است پس E° مربوط به الکترودها استاندارد روی را با علامت منفی، یعنی برابر ۰/۷۶- ولت در نظر می‌گیریم.



شکل (۵) - تعیین E° مربوط به الکترودها استاندارد روی نسبت به SHE



$$E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0.76\text{V}$$

پتانسیل الکترودی استاندارد روی را به صورت مقابل نیز می‌توان گزارش داد:

نکته: هر چه مقدار E° یک الکترودها استاندارد منفی‌تر باشد نشان‌دهنده‌ی آن است که تراکم بار منفی (در مقایسه با SHE) روی الکترودها مورد نظر بیشتر است و آمادگی الکترودها مورد نظر برای دادن الکترون بیشتر است به همین دلیل می‌گوییم الکترودها مورد نظر **کاهنده‌تر** است.

۱- جهت جریان الکترون‌ها را به طرق مختلفی می‌توان تعیین نمود. به عنوان مثال اگر تیغه‌ی فلزی در یک الکترودها خورده شود و جرم تیغه کم شود می‌فهمیم که تیغه‌ی مورد نظر در حال اکسایش و از دست دادن الکترون است پس الکترون‌ها در حال خروج از آن الکترودها و مهاجرت به سمت SHE هستند. اما اگر جرم تیغه‌ی فلزی افزایش یابد نشان‌دهنده‌ی آن است که کاتیون‌های موجود در محلول در حال گرفتن الکترون از سطح تیغه‌ی مورد نظر هستند پس حتماً جریان الکترون از SHE به طرف الکترودها مورد نظر بوده است.

$$E^\circ(\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}) = -1/18\text{V}$$

$$E^\circ(\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}) = -0/14\text{V}$$

به عنوان مثال به پتانسیل‌های الکترودی مقابل توجه بفرمایید.

آیا می‌توانید بگویید که آمادگی کدام الکتروود (منگنز یا قلع) برای از دست دادن الکترون بیشتر است؟



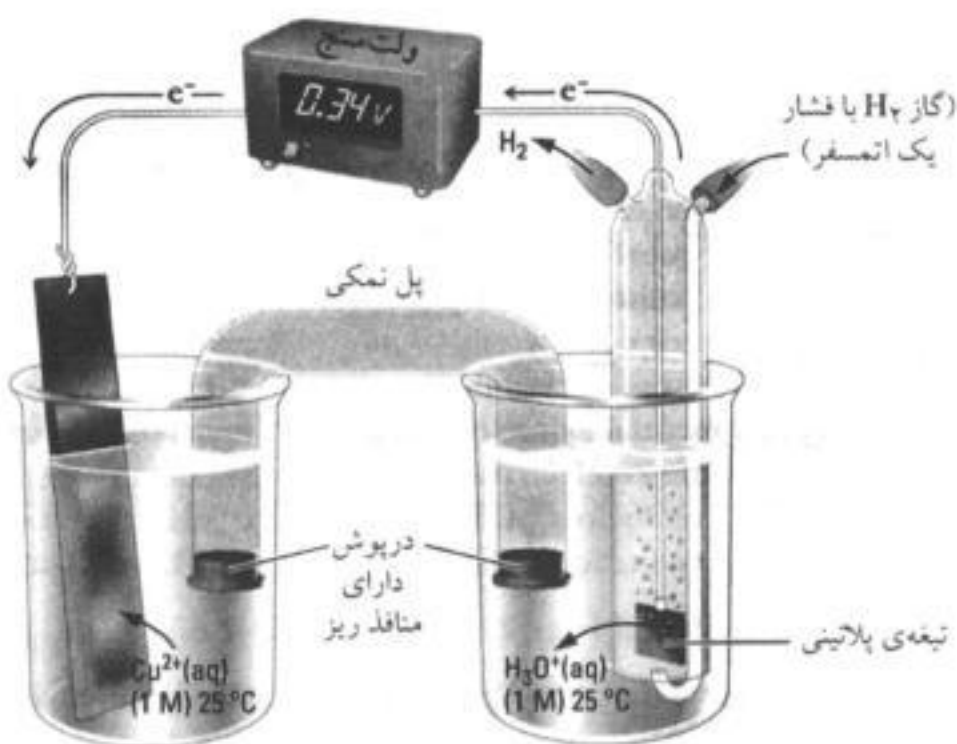
با توجه به این که پتانسیل الکترودی منگنز منفی‌تر است می‌توان دریافت که تراکم بار الکتریکی منفی، روی الکتروود منگنز بیشتر است به همین دلیل می‌گوییم آمادگی الکتروود منگنز برای از دست دادن الکترون بیشتر است به عبارت دیگر الکتروود استاندارد منگنز، کاهنده‌ی قوی‌تری است.

آفرین، کاملاً درست توضیح دادید.

چگونگی تعیین E° مربوط به الکتروود استاندارد مس: ابتدا

الکتروود استاندارد مس را با سیم به الکتروود استاندارد هیدروژن (SHE) متصل می‌کنیم و یک ولت‌سنج را در مسیر جریان قرار می‌دهیم. برای کامل شدن مدار الکتریکی، یک پل نمکی نیز بین دو الکتروود قرار می‌دهیم. بدین ترتیب شکل مقابل را خواهیم داشت.

بعد از چند لحظه مشاهده می‌کنیم که ولت‌سنج عدد 0/34 را نشان می‌دهد و چون شواهد مختلف نشان می‌دهند که جهت الکترون‌ها از الکتروود استاندارد هیدروژن (SHE) به سمت الکتروود استاندارد مس است می‌فهمیم که الکتروود استاندارد مس نسبت به SHE دارای پتانسیل الکتریکی مثبت‌تری است به همین دلیل E° مربوط به الکتروود استاندارد مس را با علامت مثبت، یعنی برابر 0/34+ ولت در نظر می‌گیریم.



شکل (۶) - تعیین E° مربوط به الکتروود استاندارد مس نسبت به SHE



$$E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = +0/34\text{V}$$

پتانسیل الکترودی استاندارد مس را به صورت مقابل نیز می‌توان گزارش داد:



نکته: هر چه مقدار E° یک الکتروود استاندارد مثبت‌تر باشد نشان‌دهنده‌ی آن است که تراکم بار مثبت (در مقایسه با SHE) روی الکتروود مورد نظر بیشتر است و آمادگی الکتروود مورد نظر برای گرفتن الکترون بیشتر است به همین دلیل می‌گوییم الکتروود مورد نظر **اکسنده‌تر** است.

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = +0/34\text{V}$$

به عنوان مثال به پتانسیل‌های الکترودی مقابل توجه بفرمایید.

$$E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = +0/80\text{V}$$

آیا می‌توانید بگویید که آمادگی کدام الکتروود (مس یا نقره) برای گرفتن الکترون بیشتر است؟

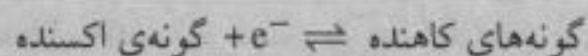


با توجه به این که پتانسیل الکترودی نقره مثبت‌تر است، می‌توان دریافت که تراکم بار الکتریکی مثبت، روی الکتروود نقره بیشتر است به همین دلیل می‌گوییم آمادگی الکتروود نقره برای گرفتن الکترون بیشتر است به عبارت دیگر الکتروود استاندارد نقره، اکسنده‌ی قوی‌تری است.

بله، توضیحات شما درست است.

نحوه‌ی مقایسه‌ی قدرت اکسندگی و قدرت کاهندگی به کمک E°

همان طور که قبلاً توضیح دادم طبق یک قرارداد، معادله‌ی واکنش مربوط به تعادل‌های یک الکتروود استاندارد، همواره در جهت کاهش نوشته می‌شوند به عبارت دیگر در تعادل‌های مربوطه، الکترون (e^-) همواره در سمت چپ تعادل قرار دارد. با توجه به این توضیحات، گونه‌ای که در سمت چپ تعادل مربوط به یک الکتروود استاندارد قرار دارد یک گونه‌ی الکترون گیرنده (اکسنده) محسوب می‌شود و گونه‌ای که در سمت راست تعادل مربوطه قرار دارد یک گونه‌ی الکترون دهنده (کاهنده) محسوب می‌شود. فرم کلی معادله‌ی واکنش تعادل‌های مربوط به یک الکتروود استاندارد به صورت زیر است.



پس یادتان باشد که در یک نیم واکنش کاهش، هنگامی که صحبت از مقایسه‌ی قدرت اکسندگی می‌شود باید مواد سمت چپ نیم واکنش‌های E° را با یکدیگر مقایسه کنیم و هنگامی که مقایسه‌ی قدرت کاهندگی صورت می‌گیرد باید مواد سمت راست نیم واکنش‌های E° را با یکدیگر مقایسه نماییم. بدین ترتیب که:

- ۱- هر چه مقدار پتانسیل الکترودی استاندارد (E°) بزرگ‌تر (مثبت‌تر) باشد، ماده‌ی سمت چپ آن اکسنده‌ی قوی‌تر یعنی الکترون‌گیرنده‌ی قوی‌تری است.
- ۲- هر چه مقدار پتانسیل الکترودی استاندارد (E°) کوچک‌تر (منفی‌تر) باشد، ماده‌ی سمت راست آن کاهنده‌ی قوی‌تر یعنی الکترون‌دهنده‌ی قوی‌تری است.

به‌عنوان مثال دو نیم‌واکنش زیر را در نظر بگیرید:



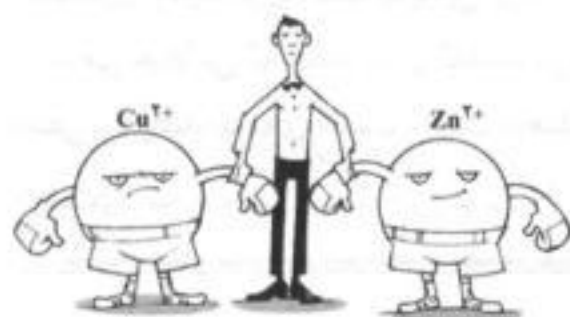
حال با توجه به مقادیر E° داده شده، به سؤال‌های زیر پاسخ دهید.

■ سؤال ۱: به نظر شما $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$ اکسنده‌ی قوی‌تری است یا $\text{Ag}(\text{s})$ ؟



به نظر من $\text{Ag}(\text{s})$ اکسنده‌ی قوی‌تری است زیرا E° مربوط به آن مثبت‌تر است.

متأسفم، نظر شما درست نیست.



پیششید، به نظر من سؤال شما غلط است! زیرا $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$ و $\text{Ag}(\text{s})$ هر دو

در سمت راست تعادل قرار دارند و گونه‌های کاهنده محسوب می‌شوند پس

با توجه به اطلاعات داده شده، مقایسه‌ی قدرت اکسندگی بین آن‌ها بی‌معنی

است.



در رقابت برای گرفتن الکترون، کاتیونی برنده می‌شود که پتانسیل کاهش (E°) آن بزرگ‌تر است، یعنی اکسنده‌ی قوی‌تری است.

آفرین به شما که این قدر حواستان جمع است. بله، همان طور که قبلاً توضیح دادم

هنگامی که صحبت از قدرت اکسندگی می‌شود باید گونه‌های سمت چپ تعادل

مربوط به الکترودهای استاندارد را با یکدیگر مقایسه کنیم در حالی که $\text{Ag}(\text{s})$ و

$\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$ هر دو در سمت راست تعادل‌های مربوطه جای دارند.

■ سؤال ۲: به نظر شما $\text{Sn}^{4+}(\text{aq})$ اکسنده‌ی قوی‌تری است یا $\text{Ag}^+(\text{aq})$ ؟



: یون‌های $Ag^+_{(aq)}$ و $Sn^{2+}_{(aq)}$ هر دو، گونه‌های سمت چپ تعادل‌های الکترودها هستند پس هر دو به عنوان اکسنده مطرح هستند. از طرفی چون E° مربوط به یون $Ag^+_{(aq)}$ بزرگ‌تر (مثبت‌تر) است می‌گوییم قدرت اکسندگی $Ag^+_{(aq)}$ از $Sn^{2+}_{(aq)}$ پیش‌تر است.

بله، کاملاً درست توضیح دادید.

■ سؤال ۳: به نظر شما $Sn^{2+}_{(aq)}$ کاهنده‌ی قوی‌تری است یا $Ag(s)$ ؟



: $Ag(s)$ و $Sn^{2+}_{(aq)}$ هر دو، گونه‌های سمت راست تعادل‌های الکترودها هستند پس هر دو به عنوان کاهنده مطرح هستند. از طرفی چون E° مربوط به $Sn^{2+}_{(aq)}$ کوچک‌تر (منفی‌تر) است می‌گوییم قدرت کاهندگی $Sn^{2+}_{(aq)}$ از $Ag(s)$ پیش‌تر است.

بله، درست است.



مثال: با توجه به اطلاعات مقابل، ضعیف‌ترین اکسنده و ضعیف‌ترین کاهنده به ترتیب کدامند؟

$$E^\circ(Hg^{2+} / Hg) = +0.85V$$

$$(1) \quad Cl^- \text{ و } Ni^{2+}$$

$$E^\circ(Cl_2 / 2Cl^-) = +1.36V$$

$$(2) \quad Cl_2 \text{ و } Ni$$

$$E^\circ(Br_2 / 2Br^-) = +1.07V$$

$$(3) \quad Br_2 \text{ و } Hg$$

$$E^\circ(Ni^{2+} / Ni) = -0.25V$$

$$(4) \quad Br^- \text{ و } Hg^{2+}$$

جواب: هنگامی که صحبت از اکسنده می‌شود منظور گونه‌های سمت چپ تعادل مربوط به E° است. هر چه مقدار E° بزرگ‌تر (مثبت‌تر) باشد گونه‌ی سمت چپ، اکسنده‌ی قوی‌تری است پس هر چه مقدار E° کوچک‌تر (منفی‌تر) باشد گونه‌ی سمت چپ اکسنده‌ی ضعیف‌تری است بنابراین یون Ni^{2+} در این میان ضعیف‌ترین اکسنده است.

از طرفی هنگامی که صحبت از کاهنده می‌شود منظور گونه‌های سمت راست تعادل مربوط به E° است. هر چه مقدار E° کوچک‌تر (منفی‌تر) باشد گونه‌ی سمت راست کاهنده‌ی قوی‌تری است پس هر چه مقدار E° بزرگ‌تر (مثبت‌تر) باشد گونه‌ی سمت راست کاهنده‌ی ضعیف‌تری است یعنی یون Cl^- در این میان ضعیف‌ترین کاهنده است. با توجه به این توضیحات، گزینه‌ی (۱) درست است.



نکته: از آنجایی که در تعادل‌های مربوط به یک الکتروده، الکترون را در سمت چپ تعادل می‌نویسیم در جهت رفت عمل کاهش انجام می‌شود به همین دلیل به E° علاوه بر پتانسیل الکترودی استاندارد، پتانسیل کاهش استاندارد نیز می‌گویند.

جدول پتانسیل‌های کاهش یا پتانسیل‌های الکترودی استاندارد (E°)

در جدول پتانسیل‌های کاهش یا پتانسیل‌های الکترودی استاندارد (E°) قرارداد این است که هر چه مقدار E° منفی‌تر باشد آن را بالاتر و هر چه مقدار E° مثبت‌تر باشد آن را پایین‌تر قرار دهیم.

نیم‌واکنش	E°(V)
$K^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons K_{(s)}$	-۲/۹۲
$Ba^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Ba_{(s)}$	-۲/۹۰
$Ca^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Ca_{(s)}$	-۲/۸۷
$Na^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Na_{(s)}$	-۲/۷۱
$Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Mg_{(s)}$	-۲/۳۸
$Al^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightleftharpoons Al_{(s)}$	-۱/۶۶
$V^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons V_{(s)}$	-۱/۲۰
$Mn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Mn_{(s)}$	-۱/۱۸
$2H_2O(l) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) + 2OH^-_{(aq)}$	-۰/۸۳
$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Zn_{(s)}$	-۰/۷۶
$Cr^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightleftharpoons Cr_{(s)}$	-۰/۷۴
$Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Fe_{(s)}$	-۰/۴۱
$Cr^{3+}_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}_{(aq)}$	-۰/۴۰
$Cd^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Cd_{(s)}$	-۰/۴۴
$Co^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Co_{(s)}$	-۰/۲۸
$V^{3+}_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}_{(aq)}$	-۰/۲۶
$Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Ni_{(s)}$	-۰/۲۵
$Sn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Sn_{(s)}$	-۰/۱۴
$Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Pb_{(s)}$	-۰/۱۳
$Fe^{3+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Fe_{(s)}$	-۰/۰۴
$2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	۰/۰۰
$Sn^{4+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}_{(aq)}$	+۰/۱۵
$Cu^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}$	+۰/۱۶
$O_2(g) + 2H_2O(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^-_{(aq)}$	+۰/۴۰
$Cu^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}$	+۰/۵۲
$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-_{(aq)}$	+۰/۵۴
$MnO_4^-_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}_{(aq)}$	+۰/۵۶
$O_2(g) + 2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2(aq)$	+۰/۶۸
$Fe^{3+}_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}_{(aq)}$	+۰/۷۷
$Ag^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)}$	+۰/۸۰
$Hg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_{(l)}$	+۰/۸۵
$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-_{(aq)}$	+۱/۰۷
$Pt^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Pt_{(s)}$	+۱/۲۰
$O_2(g) + 2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	+۱/۲۳
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-_{(aq)}$	+۱/۳۶
$MnO_4^-_{(aq)} + 8H^+_{(aq)} + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O(l)$	+۱/۵۲
$Au^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Au_{(s)}$	+۱/۶۸
$Co^{3+}_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}_{(aq)}$	+۱/۸۲
$O_2(g) + 2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O(l)$	+۲/۰۷
$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-_{(aq)}$	+۲/۸۷

جدول (۱) - پتانسیل‌های کاهش استاندارد

حال به دقت به جدول (۱) نگاه کنید و به سؤال‌های من پاسخ دهید.
به نظر شما کاهنده‌ترین گونه در این جدول چیست؟

با توجه به این که E° مربوط به K⁺_(aq) از همه کوچک‌تر

(منفی‌تر) است کاهنده‌ترین گونه‌ی موجود در این جدول،

K⁺_(aq) است.

متأسفم! جواب شما قابل قبول نیست.

به نظر من با توجه به این که می‌خواهیم قدرت کاهندگی را

مقایسه کنیم باید گونه‌های سمت راست این جدول را با

یک‌دیگر مقایسه نماییم، از طرفی چون تعادل اول (از بالا)

منفی‌ترین E° را دارد پس کاهنده‌ترین گونه K_(s) است نه

K⁺_(aq).

آفرین، کاملاً درست گفتید. حال می‌توانید بگویید ضعیف‌ترین کاهنده

چیست؟

باز هم چون قرار است قدرت کاهندگی را مقایسه کنیم باید

به گونه‌های سمت راست این جدول توجه کنیم. در این جدول

پایین‌ترین پتانسیل کاهش، دارای مثبت‌ترین E° است

پس گونه‌ی سمت راست آن یعنی F_(aq)، ضعیف‌ترین

کاهنده است.

بسیار عالی. حال بگویید قوی‌ترین و ضعیف‌ترین اکسنده‌ها چه

گونه‌هایی هستند؟

بگذارید من توضیح دهم. چون صحبت از اکسنده‌ها است

باید به گونه‌های سمت چپ این جدول توجه کنیم. قوی‌ترین

اکسنده F_{2(g)} است زیرا بزرگ‌ترین (مثبت‌ترین) E° را

دارد. اما ضعیف‌ترین اکسنده K⁺_(aq) است زیرا کوچک‌ترین

(منفی‌ترین) E° را دارد.

بسیار خوب. توضیحات شما نیز کاملاً درست بود.

● تذکر: با توجه به مطالب موجود در متن کتاب درسی و تأکید کتاب

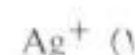
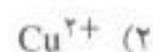
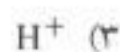
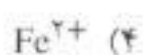
درسی روی E° مربوط به برخی از عنصرها، باید جایگاه چند عنصر را

در جدول E° به صورت زیر حفظ کنید!

جدول E°	
عنصرهای گروه‌های ۱ و ۲	
Al	
Mn	
Zn	E° منفی‌تر
↑ سایر فلزها	
— H^+ — صفر —	
↓	
Cu	E° مثبت‌تر
Ag	
Hg	
Pd	
Pt	
Au	



مثال ۱: کدام یون قدرت اکسندگی بیش‌تری دارد؟ (کنکور سراسری ریاضی)



جواب: ابتدا توجه داشته باشید که در این تست کنکور سراسری، مقادیر E° داده نشده است یعنی از داوطلبان کنکور انتظار می‌رفته است که جایگاه گونه‌های مورد نظر را در جدول E° حفظ باشند. خوب، نظر تان چیست؟ کدام گزینه را انتخاب می‌کنید؟



هر چه در جدول E° به سمت پایین می‌رویم مقدار E° مثبت‌تر می‌شود و گونه‌ی سمت چپ، اکسنده‌ی قوی‌تری محسوب می‌شود. از طرفی طبق جدولی که قرار بود حفظ کنیم، Ag^+ نسبت به سایر گزینه‌ها جایگاه پایین‌تری در جدول E° دارد پس قوی‌ترین اکسنده، Ag^+ است. یعنی گزینه‌ی (۱) درست است.

آفرین. حال اگر در همین تست، قوی‌ترین کاهنده را خواسته بودند چه جوابی می‌دادید؟



در این صورت گزینه‌ی (۴) را انتخاب می‌کردیم زیرا Fe^{2+} در جدول E° نسبت به سایر گزینه‌ها بالاتری دارد پس قوی‌ترین کاهنده است.

متأسفم! توضیح شما قابل قبول نیست!



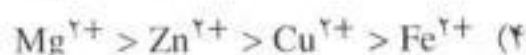
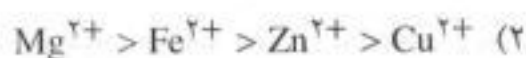
بیخوشید! به نظر من اگر در تست فوق، قوی‌ترین کاهنده را خواسته بودند این تست از نظر علمی غلط می‌شد! چون که گزینه‌های این تست همگی در سمت چپ نیم‌واکنش‌های مربوط به E° ها قرار دارند و همگی نقش اکسنده را دارند نه کاهنده.

آفرین به شما! بله، اگر قرار بود قدرت کاهندگی را مقایسه کنیم باید Ag (نه Ag^+)، Cu (نه Cu^{2+})، H_2 (نه H^+) و Fe (نه Fe^{2+}) در گزینه‌ها قرار می‌گرفتند که البته در این صورت، Fe قوی‌ترین کاهنده محسوب می‌شد، زیرا در جدول E° جایگاه بالاتری دارد.

۱- در واقع برای معرفی یک پتانسیل کاهش (E°) معین، باید یک نیم‌واکنش را مشخص کنیم و ذکر نام یک عنصر به تنهایی (مثلاً Cu) کافی نیست زیرا به عنوان مثال Cu در دو نیم‌واکنش که یکی به صورت $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$ و دیگری به صورت $Cu^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Cu(s)$ است و مقادیر E° آن‌ها با یکدیگر متفاوت است مطرح می‌باشد. اما در این جدول من برای سادگی، به ذکر نام یک عنصر بسنده کرده‌ام و منظور من متداول‌ترین نیم‌واکنش مربوط به آن عنصر بوده است.
۲- منظور از سایر فلزها این است که اگر فلزی را در این جدول مشخص نکرده‌ایم (مانند Ni ، Sn ، Fe و...) جایگاه آن را حدوداً در این جا فرض می‌کنیم.



مثال ۲: کدام ترتیب در مورد افزایش قدرت الکترون‌گیری کاتیون‌ها درست است؟ (کنکور سراسری تهرین)



جواب: همان‌طور که ملاحظه می‌فرمایید، در این تست کنکور سراسری نیز مقادیر E^\ominus داده نشده‌اند و این موضوع باز هم لزوم حفظ کردن جایگاه برخی از عناصرها در جدول E^\ominus را نشان می‌دهد. خوب حالا نظرتان چیست؟ کدام گزینه را انتخاب می‌کنید؟



هر چه یک کاتیون فلزی در جدول E^\ominus پایین‌تر قرار داشته باشد، قدرت اکسندگی (یا قدرت الکترون‌گیری) آن پیش‌تر است پس گزینه‌ی (۱) درست است.

بله، درست گفتید.

آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۹ و ۱۰ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی

از به هم متصل نمودن دو نیم‌سلول (یا دو الکتروود) یک سلول الکتروشیمیایی گالوانی یا ولتایی به دست می‌آید. سلول الکتروشیمیایی گالوانی یا ولتایی^۱ دستگاهی است که انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند به عبارت دیگر به کمک فرایندهای شیمیایی، جریان برق تولید می‌کند.

قبل از این که به بررسی سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی بپردازیم لازم است که تعریفی از آند و کاتد و قطب‌های + و - ارائه دهیم.

آند^۲: الکتروودی است که در آن عمل اکسایش صورت می‌گیرد.

کاتد^۳: الکتروودی است که در آن عمل کاهش صورت می‌گیرد.

قطب (-): الکتروودی است که تراکم نسبی الکترون در سطح آن بیش‌تر است.

قطب (+): الکتروودی است که تراکم نسبی الکترون در سطح آن کم‌تر است.

شاید تعریف قطب (+) و (-) شما را گیج کرده باشد، ولی نترسید! تعریف‌های فوق را ضمن بررسی چگونگی کار کردن سلول‌های الکتروشیمیایی پیش‌تر شرح خواهیم داد.

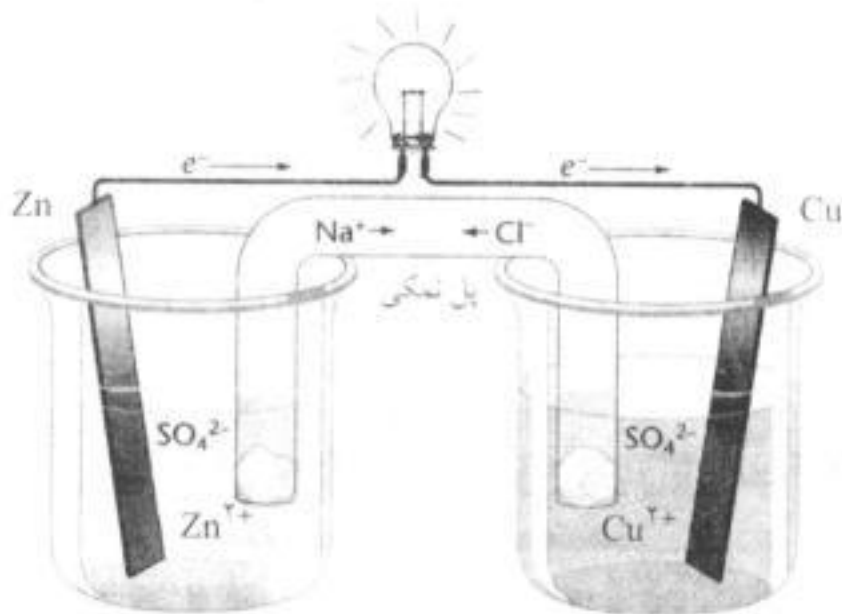
بیا یاد برق تولید کنیم!

تجسم کنید در آزمایشگاه شیمی هستید و مشغول انجام آزمایشی هستید. که ناگهان برق می‌رود! فرض کنیم هیچ وسیله‌ی روشنایی (برق اضطراری، چراغ قوه، شمع ... و حتی دروغ از یک کبریت!) ندارید. حال می‌خواهید خودتان به کمک مواد شیمیایی موجود در آزمایشگاه، لامپی را روشن کنید. (این لامپ به دستور کارگردان ماجرا در دست شما قرار داده شده است!) مسلماً باید یک سلول الکتروشیمیایی گالوانی بسازید. یک سلول الکتروشیمیایی گالوانی شامل دو نیم‌سلول است. به عنوان مثال سلول الکتروشیمیایی گالوانی (Zn - Cu) از دو نیم‌سلول زیر تشکیل شده است.

۱- این نام‌گذاری برای قدردانی از دو دانشمند ایتالیایی به نام‌های گالوانی (Luigi Galvani) و ولتا (Alessandro Volta) انتخاب شده است.

2. Anode
3. Cathode

نیم‌سلول روی (Zn): شامل تیغه‌ای از فلز روی است که در محلولی از روی سولفات یک مولار قرار دارد.
نیم‌سلول مس (Cu): شامل تیغه‌ای از فلز مس است که در محلولی از مس (II) سولفات یک مولار قرار دارد.



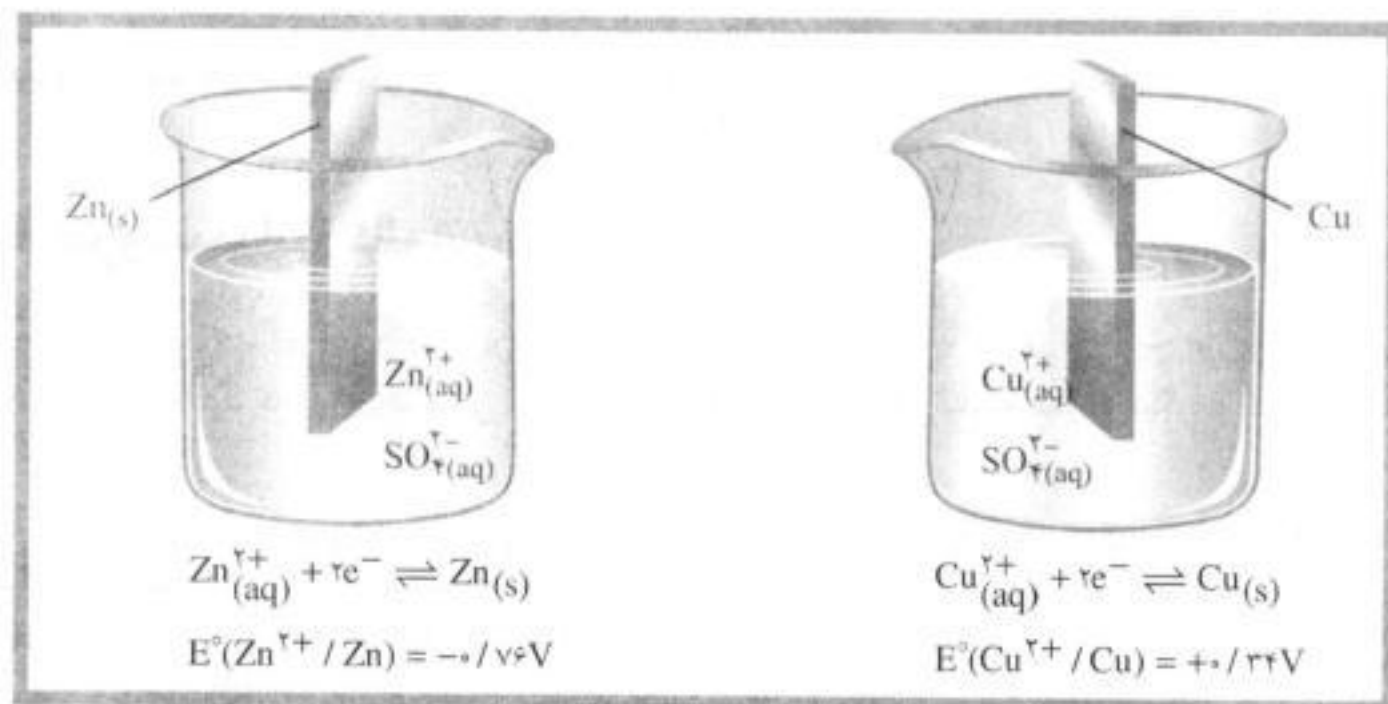
شکل (۷) - تولید برق توسط سلول الکتروشیمیایی گالوانی Zn - Cu

اگر دو نیم سلول فوق را با سیم به هم متصل کنید و یک پل نمکی (نقش پل نمکی را در ادامه توضیح خواهیم داد) را به عنوان رابط بین آنها قرار دهید مشاهده خواهید کرد که لامپی که در این مدار الکتریکی قرار می‌گیرد روشن می‌شود. به شکل (۷) نگاه کنید.

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = +0.34\text{V}$$

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0.76\text{V}$$

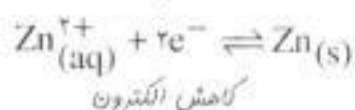
حال این سؤال مطرح است که این دستگاه چگونه تولید برق می‌کند. برای بررسی نحوه‌ی کار کردن این دستگاه، بگذارید وضعیت هر یک از نیم‌سلول‌ها را بررسی کنیم. قبل از این که نیم‌سلول‌ها را به یک‌دیگر متصل کنیم تعادل‌های موجود در هر نیم‌سلول به صورت زیر است:



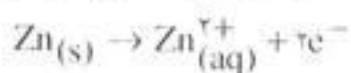
شکل (۸) - نیم‌سلول‌های مس و روی قبل از اتصال به هم

با مقایسه‌ی پتانسیل‌های الکتریکی درمی‌یابیم که پتانسیل الکتریکی منفی در الکتروود روی نسبت به الکتروود مس بیش‌تر است به عبارت دیگر چون نیم‌سلول روی دارای E° کوچک‌تری (منفی‌تری) است تمایل بیشتری برای دادن الکترون دارد، بنابراین به محض این که دو نیم‌سلول را با سیم به یک‌دیگر متصل می‌کنیم، الکترون‌ها از الکتروود روی خارج شده و به سمت الکتروود مس مهاجرت می‌کنند. با خروج الکترون‌ها از الکتروود روی، تعادلی که قبل از اتصال دو نیم‌سلول، ایجاد شده بود به هم می‌خورد و در نیم‌سلول روی با کم شدن الکترون، طبق اصل لوشاتلیه تعادل مربوط به نیم‌سلول روی در جهت برگشت یعنی در جهت اکسایش پیش می‌رود تا از این راه الکترون‌های منتقل شده را جبران کند.

جابه‌جایی در جهت برگشت



جابه‌جایی تعادل روی در جهت برگشت بدین معنی است که اتم‌های روی به یون‌های $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ تبدیل می‌شوند و الکترون‌های تولید شده نیز از طریق سیم برای الکتروود مس پُست می‌شوند! بدیهی است که به مرور جرم تیغه‌ی روی کاهش می‌یابد و در واقع تیغه‌ی روی لاغر می‌شود! با توجه به این که تعادل مربوط به نیم‌سلول روی در حال جابه‌جایی در جهت برگشت است می‌توان واکنش انجام شده در نیم‌سلول روی را به صورت مقابل نشان داد.





پیششید! شما قبلاً گفته بودید که در نوشتن معادله‌ی واکنش یک نیم‌سلول، طبق قرارداد همواره الکترون (e⁻) را در سمت چپ معادله‌ی واکنش می‌نویسیم. پس چرا در واکنش فوق الکترون در سمت راست واکنش قرار دارد؟

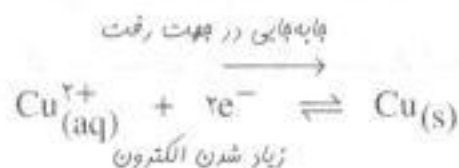


Charles D. Winters

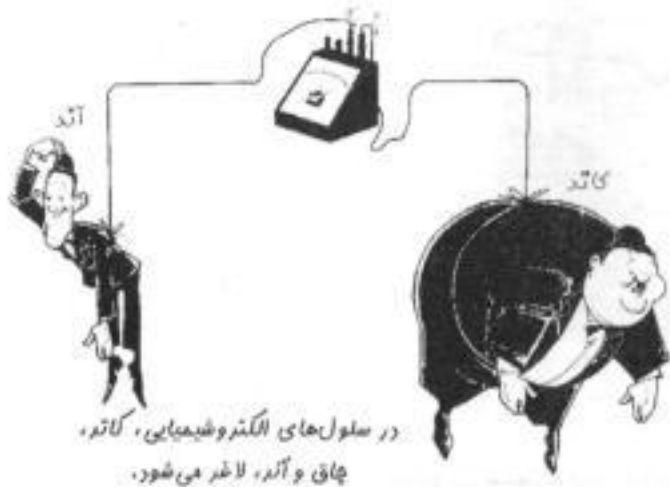
شکل (۹) - یک باتری گریپ فروتی! با قرار دادن تیغه‌ی مس و تیغه‌ی روی در داخل یک گریپ فروت جریانی با ولتاژ حدود ۰/۹۵ ولت به وجود می‌آید. آب و سیتریک اسید موجود در گریپ فروت نقش الکترولیت را ایفا می‌کنند.

آن مطلب که الکترون (e⁻) باید در سمت چپ معادله‌ی واکنش باشد مربوط به یک نیم‌سلول در حال تعادل، یعنی قبل از اتصال به نیم‌سلول دیگر بود. هنگامی که نیم‌سلول روی را به نیم‌سلول مس متصل می‌کنیم واکنش مورد نظر از حالت تعادل خارج می‌شود و در جهت اکسایش (از دست دادن الکترون) پیش می‌رود به همین دلیل الکترون (e⁻) باید در سمت راست نیم‌واکنش قرار گیرد.

و اما ادامه‌ی داستان! الکترون‌های خارج شده از الکتروود روی از طریق سیم به سطح الکتروود مس مهاجرت می‌کنند. با ورود الکترون‌ها به الکتروود مس، تعادلی که قبل از اتصال دو نیم‌سلول در الکتروود مس ایجاد شده بود به هم می‌خورد و با زیاد شدن الکترون، طبق اصل لوشاتلیه تعادل مربوط به نیم‌سلول مس در جهت رفت، یعنی در جهش کاهش پیش می‌رود تا از این راه الکترون‌های وارد شده مصرف شوند.



جابه‌جایی تعادل فوق بدین معنی است که کاتیون‌های Cu²⁺ موجود در محلول الکترولیت، الکترون‌ها را از سطح تیغه‌ی مس می‌گیرند و خود تبدیل به اتم‌های Cu شده و به تیغه‌ی مس می‌چسبند بدین ترتیب جرم تیغه‌ی مس افزایش می‌یابد و در واقع تیغه‌ی مس چاق می‌شود!



حال ببینیم کدام الکتروود نقش کاتد و کدام الکتروود نقش آند را دارد؟ همان‌طور که قبلاً اشاره کردم، **آند** به الکتروودی گفته می‌شود که در آن، عمل **اکسایش** انجام می‌شود و چون عمل اکسایش (از دست دادن الکترون) در الکتروود روی انجام شد، می‌گوییم الکتروود روی نقش آند را دارد. از طرفی **کاتد** به الکتروودی گفته می‌شود که در آن، عمل **کاهش** انجام می‌شود و چون عمل کاهش (گرفتن الکترون) در الکتروود مس انجام شد، می‌گوییم الکتروود مس نقش کاتد را دارد.

حال ببینیم قطب‌های + و - کدام‌اند؟ همان‌طور که قبلاً اشاره کردم، قطب منفی (-) الکتروودی است که تراکم نسبی الکترون در سطح آن بیش‌تر و قطب مثبت (+) الکتروودی است که تراکم نسبی الکترون در سطح آن کم‌تر است. از آنجایی که E° مربوط به نیم‌سلول روی کوچک‌تر (منفی‌تر) است و الکترون‌ها از نیم‌سلول روی به طرف نیم‌سلول مس سرازیر می‌شوند می‌فهمیم که تراکم نسبی الکترون در سطح الکتروود روی بیش‌تر و در سطح الکتروود مس کم‌تر است پس الکتروود روی نقش قطب منفی (-) و الکتروود مس نقش قطب مثبت (+) را دارد!

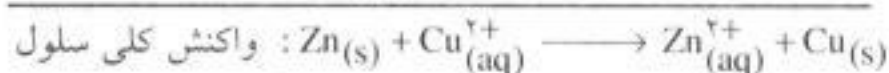
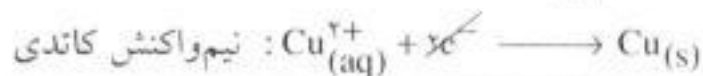
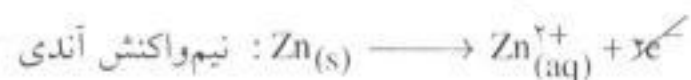
۱- بعضی از دانش‌پژوهان و داوطلبان کنکور تصور می‌کنند که (+) و (-) علامت اختصاری کاتد و آند هستند! بدین ترتیب که بعد از مبحث سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی پیش خود می‌گویند که: «آهان! یاد گرفتم! از این به بعد یادم باشد که (-) علامت آند و (+) علامت کاتد است!» اما همین افراد وقتی به مبحث برق‌کافت می‌رسند می‌بینند که آند نقش قطب مثبت و کاتد نقش قطب منفی را دارد و خلاصه این که حسابی فاطمی می‌کنند! در پاسخ به این عزیزان باید گفت که وظیفه‌ی علامت‌های (+) و (-) کاملاً مستقل از نام‌گذاری الکتروودها به صورت کاتد و آند است. بدین ترتیب که قطب‌های (+) و (-) جاهایی را نشان می‌دهند که تراکم نسبی الکترون کم‌تر و یا بیش‌تر است اما آند و کاتد محل اکسایش و محل کاهش را مشخص می‌کنند.



نکته: به طرز کلی در مورد سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی می‌توان نوشت:

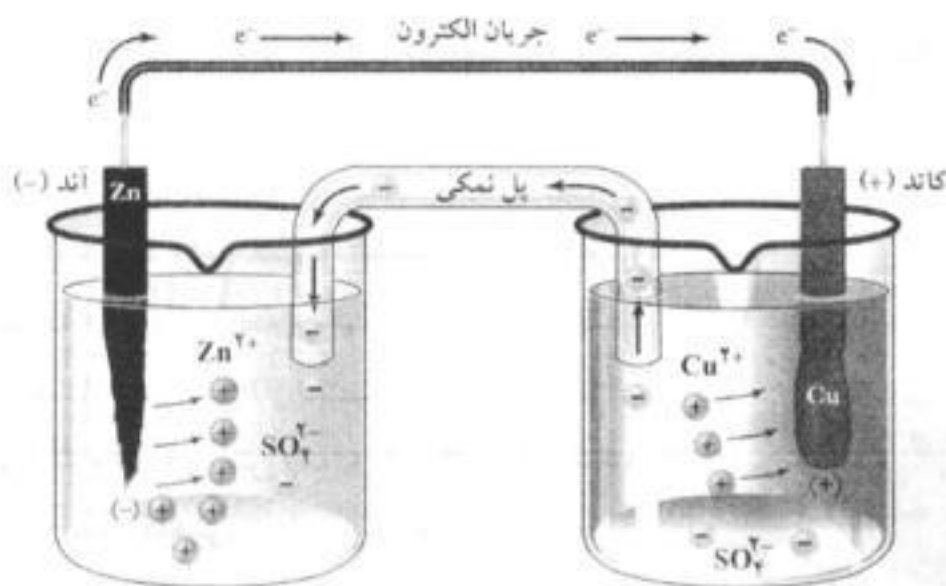
- ۱- الکترودی که E° کوچک‌تری (منفی‌تری) دارد نقش آند و قطب منفی (-) را دارد.
- ۲- الکترودی که E° بزرگ‌تری (مثبت‌تری) دارد نقش کاتد و قطب مثبت (+) را دارد.

با توجه به این توضیحات، نیم‌واکنش‌های آندی و کاتدی در سلول الکتروشیمیایی «روی - مس» به صورت زیر است. در ضمن توجه داشته باشید که از جمع نیم‌واکنش‌های آندی و کاتدی، واکنش کلی سلول مورد نظر به دست می‌آید.

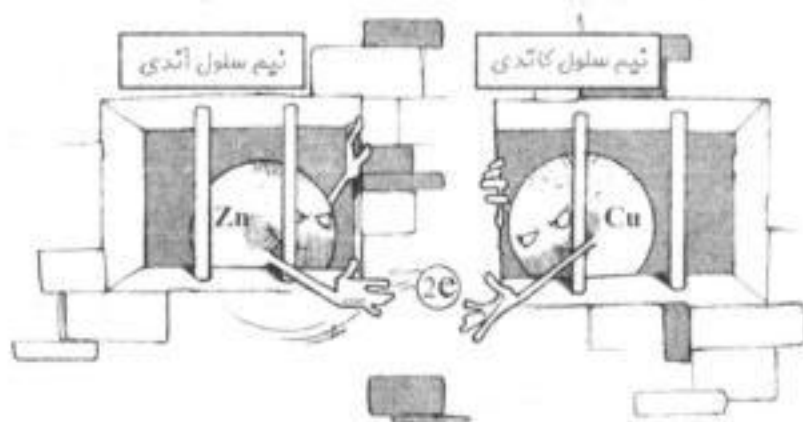


بیخشید! چرا به فرایندهای انجام شده در آند و کاتد، «نیم‌واکنش» می‌گویید؟ یعنی آیا فرقی بین واکنش و نیم‌واکنش هست؟

بله، هنگامی که صحبت از «نیم‌واکنش» می‌شود منظور نیمی از یک فرایند اکسایش - کاهش است که در آن با گرفتن الکترون (e^-) و یا از دست دادن الکترون (e^-) انجام می‌شود. بنابراین اگر در سمت چپ یا راست فرایندی الکترون (e^-) دیدید بدانید که فرایند مورد نظر یک نیم‌واکنش محسوب می‌شود.



شکل (۱۰) - در سلول الکتروشیمیایی Zn - Cu، پس از مدتی تیغی Zn لاغر و تیغی Cu چاق می‌شود! به موقعیت آند و کاتد و قطب‌های + و - و نیز جهت حرکت الکترون‌ها توجه فرمایید.



محاسبه E° سلول: اختلاف پتانسیل‌های الکترودی استاندارد دو نیم‌سلول در یک سلول الکتروشیمیایی گالوانی را نیروی الکتروموتوری (emf) استاندارد آن سلول می‌نامند و آن را با E° سلول نمایش می‌دهند. برای محاسبه E° سلول از رابطه‌ی زیر استفاده می‌کنیم.

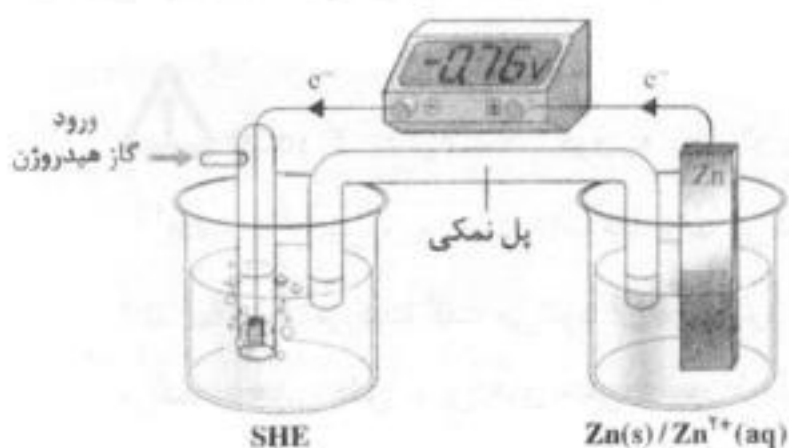
$$E^\circ_{\text{سلول}} = E^\circ_{\text{کاتد}} - E^\circ_{\text{آند}}$$

پس با این حساب، نیروی الکتروموتوری یا سلول E° مربوط به سلول الکتروشیمیایی «روی - مس» به صورت زیر محاسبه می‌گردد:

$$E_{\text{سلول}}^{\circ} = E_{\text{کاتد}}^{\circ} - E_{\text{آند}}^{\circ} = E_{\text{(Cu}^{2+}/\text{Cu)}}^{\circ} - E_{\text{(Zn}^{2+}/\text{Zn)}}^{\circ} = +0/34\text{V} - (-0/76\text{V}) = +1/10\text{V}$$

● **توجه:** در سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی، سلول E° همواره باید

عددی مثبت باشد و اگر سلول E° را منفی به دست آوریم نشان دهنده آن است که آند و کاتد را برعکس فرض کرده‌ایم.



شکل (۱۱) - اتصال اشتباه قطب‌های + و - سلول گالوانی

به قطب‌های + و - ولت‌سنج

نکته: اگر اتصال قطب‌های + و - سلول گالوانی به قطب + و - یک ولت‌سنج دیجیتال، اشتباه انجام شود، روی صفحه‌ی نمایشگر علامت منفی ظاهر می‌شود.

بررسی نقش پل نمکی

پل نمکی^۱ یک لوله‌ی U شکل پر شده از یک محلول الکتrolیت مانند محلول سیر شده‌ی KNO₃ یا KCl است که دو دهانه‌ی آن را معمولاً به وسیله‌ی کمی پشم شیشه گرفته تا از سرعت اختلاط الکتrolیت آن با دو محلول اولیه کاسته شود. در آزمایشگاه می‌توان به جای لوله‌ی شیشه‌ای، از یک تکه کاغذ صافی استفاده کرد که آن را لوله کرده و در محلول سیر شده‌ی الکتrolیت مانند KNO₃ یا KCl خیس می‌کنند^۲، آن‌گاه یک سر کاغذ را در محلول بشر سمت راست و سر دیگر آن را در محلول بشر سمت چپ فرو می‌برند. **حالا ببینیم**

نقش پل نمکی در روند کار سلول الکتروشیمیایی چیست؟

ابتدا ظرف آند را بررسی می‌کنیم. همان‌طور که توضیح داده شد در ظرف آند به دلیل تولید یون‌های Zn²⁺ محلول آند دارای بار مثبت می‌شود و اگر فکری

به حال خشتی شدن آن نکنیم به دلیل تجمع زیاد بار مثبت در محلول آند، الکترون‌ها نمی‌توانند از نیم‌سلول آند به سوی نیم‌سلول کاتد مهاجرت کنند. این جاست که پل نمکی به داد ما می‌رسد! بدین ترتیب که تعدادی از یون‌های Zn²⁺ از طریق پل نمکی از نیم‌سلول آند خارج می‌شوند و تعدادی دیگر از یون‌های Zn²⁺ که در محلول آند باقی می‌مانند نیز به وسیله‌ی مهاجرت یون‌های منفی پل نمکی (مثلاً NO₃⁻ یا Cl⁻) خشتی می‌گردند.

از طرفی در نیم‌سلول کاتد به دلیل مصرف یون‌های Cu²⁺ و کاهش تعداد یون‌های Cu²⁺ نسبت به تعداد یون‌های SO₄²⁻، محلول کاتد دارای بار منفی می‌شود و اگر فکری به حال خشتی شدن آن نکنیم به دلیل تجمع زیاد بار منفی در محلول کاتد، الکترون‌ها به سمت نیم‌سلول کاتد مهاجرت نخواهند کرد. در این جا بازم پل نمکی مشکل‌گشا است! بدین ترتیب که تعدادی از یون‌های SO₄²⁻ از طریق پل نمکی از نیم‌سلول کاتد خارج می‌شوند و تعدادی دیگر از یون‌های SO₄²⁻ که در محلول کاتد باقی می‌مانند نیز به وسیله‌ی مهاجرت یون‌های مثبت پل نمکی (مثلاً K⁺) خشتی می‌گردند.

۱- همان‌طور که گفتیم، E° سلول از تفاضل «E° کاتد - E° آند» به دست می‌آید و چون قرار است E° کاتد از E° آند بزرگ‌تر باشد، حاصل عبارت مورد نظر باید همواره مثبت باشد.

2. Salt bridge

۳- در انتخاب الکتrolیت مناسب برای پل نمکی باید به پتانسیل اتصال (Junction potential) توجه کنیم. منظور از پتانسیل اتصال، اختلاف پتانسیل کوچکی است که در سطح تماس بین پل نمکی و هر نیم‌سلول ایجاد می‌شود. نمکی مانند KCl، الکتrolیت مناسبی برای پل نمکی است زیرا تحرک (Mobility) یون‌های K⁺(aq) و Cl⁻(aq) تقریباً برابر است. بنابراین پتانسیل اتصال در سطح تماس KCl با محلول‌های دو نیم‌سلول کم خواهد بود.

- بدین ترتیب می‌توان گفت که نقش پل نمکی عبارت است از:
- ۱- ایجاد ارتباط الکتریکی بین دو محلول و بستن مدار الکتریکی
 - ۲- خنثی کردن بار الکتریکی دو محلول

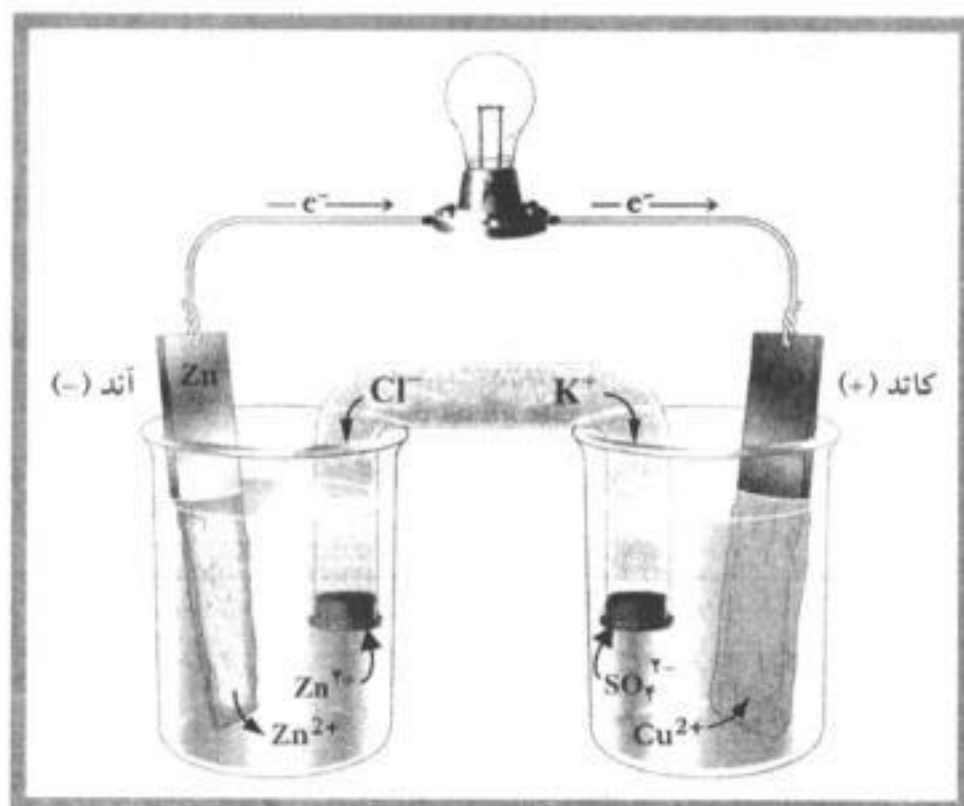
نکته: اگر به توضیحات فوق به‌خوبی توجه کرده باشید متوجه خواهید شد که یون‌های مثبت (مانند K^+ ، Zn^{2+} و ...) همواره به سمت کاتد مهاجرت می‌کنند به همین دلیل به یون‌های مثبت، **کاتیون** (یعنی یونی که به سمت کاتد مهاجرت می‌کند) گفته می‌شود. از طرفی یون‌های منفی (مانند Cl^- ، NO_3^- و ...) نیز همواره به سمت آند مهاجرت می‌کنند به همین دلیل به یون‌های منفی، **آنیون** (یعنی یونی که به سمت آند مهاجرت می‌کند) گفته می‌شود.



نکته: با توجه به توضیحات فوق می‌توان دریافت که:

۱- در نیم سلول آندی، یون‌های منفی (آنیون‌ها) از پل نمکی به درون محلول وارد می‌شوند زیرا آنیون‌ها باید به آند نزدیک شوند و یون‌های مثبت (کاتیون‌ها) از محلول به درون پل نمکی نفوذ می‌کنند، زیرا کاتیون‌ها باید از آند دور شوند.

۲- در نیم سلول کاتدی، یون‌های مثبت (کاتیون‌ها) از پل نمکی به درون محلول وارد می‌شوند زیرا کاتیون‌ها باید به کاتد نزدیک شوند و یون‌های منفی (آنیون‌ها) از محلول به درون پل نمکی نفوذ می‌کنند، زیرا آنیون‌ها باید از کاتد دور شوند.



شکل (۱۳) - به جابه‌جایی یون‌ها در سلول الکتروشیمیایی گالوانی «Zn - Cu» توجه فرمایید.

حالا یک سؤال! جریان برق چیست؟!

جریان برق به حرکت الکترون‌ها گفته می‌شود.

تعریف شما دقیق نیست!

منظور از جریان برق، شارش بار الکتریکی از پتانسیل الکتریکی منفی‌تر به پتانسیل الکتریکی مثبت‌تر است.

بله، توجه داشته باشید که جریان برق، شارش بار الکتریکی (نه الزاماً الکترون) است. در فلزها (مانند تیغه‌های فلزی و یا سیم فلزی) عبور جریان برق از طریق حرکت الکترون‌ها است به همین دلیل به تیغه‌های فلزی یا سیم فلزی، **رسانای الکترونی** می‌گوییم. اما عبور جریان در محلول‌های الکترولیت و پل نمکی^۱ از طریق مهاجرت یون‌ها است به همین دلیل به محلول‌های الکترولیت و پل نمکی، **رسانای یونی** می‌گوییم.

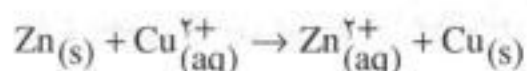
آقا اجازه! من متوجه نشدم که جریان برق چگونه از داخل محلول‌های الکترولیت عبور می‌کند؟

همان‌طور که قبلاً توضیح دادم، ضمن کار کردن یک سلول الکتروشیمیایی گالوانی، کاتیون‌ها (Cu^{2+} و K^+ ، Zn^{2+}) به سمت کاتد و آنیون‌ها (SO_4^{2-} و Cl^-) به سمت آند مهاجرت می‌کنند و چون این یون‌ها دارای بار الکتریکی هستند در واقع نوعی شارش بار الکتریکی رخ می‌دهد که به آن، جریان برق می‌گوییم. توجه داشته باشید که الکترون‌ها نمی‌توانند از داخل محلول‌ها عبور کنند و عبور جریان برق از داخل محلول‌ها فقط از طریق مهاجرت یون‌ها صورت می‌گیرد.

بیخشید! مدتی است که یک سؤال فکر من را مشغول کرده است! چرا در سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی اصدار داریم که الکتروود آند و الکتروود کاتد در دو ظرف مختلف باشند تا مجبور باشیم که از پل نمکی به عنوان رابط بین آن‌ها استفاده کنیم؟ آیا نمی‌شود در یک بشر بزرگ، هم الکترولیت آندی و هم الکترولیت کاتدی داشته باشیم؟ یعنی مثلاً در مورد سلول الکتروشیمیایی «روی - مس» آیا نمی‌توان از دستگاهی شبیه شکل مقابل استفاده نمود.

اگر دستگاهی مطابق این شکل تشکیل دهید هیچ برقی تولید نمی‌شود! می‌پرسید چرا؟! پس خوب دقت کنید.

با توجه به توضیحاتی که در مورد سلول الکتروشیمیایی «روی - مس» گفته شده واکنش کلی این سلول به صورت زیر است:



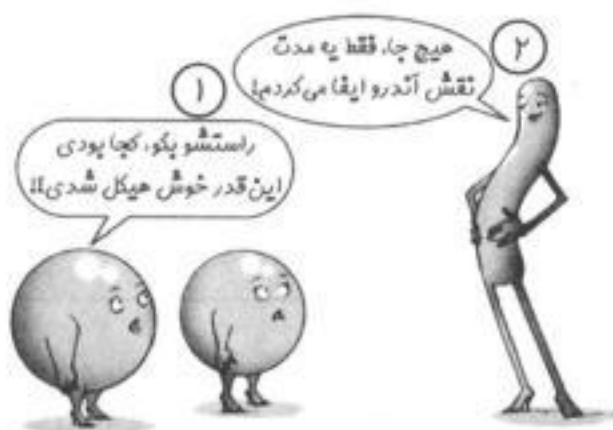
در دستگاهی که شما فرض کردید، همان‌طور که ملاحظه می‌فرمایید، یون‌های $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ مستقیماً در تماس با تیغه‌ی Zn(s) هستند بنابراین مبادله‌ی الکترون به طور مستقیم بین Zn(s) و $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ می‌شود (عرضه‌ی مستقیم کالا!) و دیگر هیچ دلیلی وجود ندارد که الکترون‌ها از طریق سیم مبادله شوند. در واقع در سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی، ما عمداً از دو ظرف مختلف (دو نیم سلول) استفاده

۱- البته پل نمکی نیز خود حاوی یک محلول الکترولیت است.



شکل (۱۴) - سلول الکتروشیمیایی «Zn - Cu» بدون دیواره‌ی متخلخل

می‌کنیم^۱ و بین آن‌ها یک رابط (پل نمکی) قرار می‌دهیم تا یون $Cu^{2+}_{(aq)}$ در تماس مستقیم با تیغه‌ی روی ($Zn(s)$) نباشد تا بدین ترتیب اگر تیغه‌ی $Zn(s)$ بخواهد به $Cu^{2+}_{(aq)}$ الکترون بدهد این مبادله‌ی الکترون به ناچار از طریق سیم رابط بین دو نیم‌سلول صورت



گیرد تا بدین ترتیب یک منفعتی هم به ما برسد! یعنی جریان برق تولید شود. پس در واقع می‌توان گفت که یک نقش مهم پل نمکی، جلوگیری از مخلوط شدن واکنش‌دهنده‌ها، یعنی $Zn(s)$ و $Cu^{2+}_{(aq)}$ است.

دیواره‌ی متخلخل^۲ به جای پل نمکی: در تشکیل سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی، به جای استفاده از دو نیم‌سلول در دو بشر مجزا و یک پل نمکی بین آن‌ها، می‌توان سلول الکتروشیمیایی گالوانی را در یک بشر نیز اجرا نمود که البته در این حالت، دو محلول الکترولیت توسط یک دیواره‌ی محکم و متخلخل از یکدیگر جدا شده‌اند.

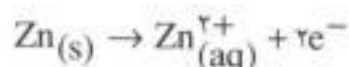
این دیواره‌ی متخلخل که از جنس سفال، خاک چینی (کائولن^۳)، آزبست یا گرد فشرده‌ی شیشه است از مخلوط شدن مستقیم و سریع دو الکترولیت جلوگیری می‌کند ولی یون‌های موجود در دو محلول می‌توانند از آن عبور کنند.



شکل (۱۵) - استفاده از دیواره‌ی متخلخل در سلول الکتروشیمیایی گالوانی

پیششید، لطفاً نحوه‌ی کار کردن این دستگاه و چگونگی مهاجرت یون‌ها را در آن توضیح دهید.

بسیار خوب. در بخش آندی (یعنی سمت چپ شکل ۱۵) اتم‌های روی که نقش آند را دارند اکسایش می‌یابند و نیم‌واکنش مقابل را انجام می‌دهند.

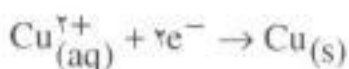


الکترون‌های حاصل از این نیم‌واکنش از طریق سیم برای تیغه‌ی مس فرستاده می‌شوند و یون‌های $Zn^{2+}_{(aq)}$ نیز وارد محلول الکترولیت در سمت چپ دیواره‌ی متخلخل

می‌شوند و بدین ترتیب محلول الکترولیت در سمت چپ دیواره‌ی متخلخل دارای بار الکتریکی مثبت می‌شود.

قبلاً گفته بودید که بار الکتریکی محلول‌ها توسط پل نمکی خنثی می‌شود اما حالا که پل نمکی نداریم چگونه بار الکتریکی محلول‌ها خنثی می‌شود؟

نگران نباشید! دیواره‌ی متخلخل دارای منافذ بسیار ریزی است که به یون‌ها اجازه‌ی رفت و آمد می‌دهد. همان‌طور که گفتیم محلول الکترولیت موجود در سمت چپ دیواره‌ی متخلخل به دلیل تراکم یون‌های $Zn^{2+}_{(aq)}$ دارای بار الکتریکی مثبت می‌شود، پس به دلیل ایجاد دافعه بین یون‌های $Zn^{2+}_{(aq)}$ ، تعدادی از یون‌های $Zn^{2+}_{(aq)}$ از طریق منافذ ریز دیواره‌ی متخلخل، از بخش آندی رانده می‌شوند و وارد بخش کاتدی می‌شوند (همان‌طور که قبلاً نیز اشاره کردم، کاتیون‌ها همواره باید از آند دور شده و به کاتد نزدیک شوند) و بدین ترتیب محلول الکترولیت در بخش آندی خنثی می‌شود اما در بخش کاتدی، کاتیون‌های $Cu^{2+}_{(aq)}$ الکترون‌های موجود در سطح تیغه‌ی مس (این الکترون‌ها توسط تیغه‌ی روی و از طریق سیم رابط فرستاده شده‌اند) را جذب نموده و کاهش می‌یابند:



۱- البته گاهی سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی را در یک ظرف و بدون پل نمکی نیز تشکیل می‌دهند. اما در این حالت محلول الکترولیت نباید حاوی کاتیون کاتد (یعنی Cu^{2+}) باشد بلکه شامل الکترولیت دیگری مانند محلول رقیق سولفوریک اسید است.

2. Porous Wall

۳- کائولن ماده‌ای به فرمول شیمیایی $Al_2(OH)_4Si_2O_5$ است.

با مصرف یون‌های $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ در بخش کاتدی، محلول الکترولیت در بخش کاتدی (یعنی در سمت راست دیواره‌ی متخلخل) دارای بار الکتریکی منفی می‌شود. پس به دلیل زیاد بودن بار الکتریکی منفی و دافعه بین یون‌های $\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$ ، تعدادی از یون‌های $\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$ از طریق منافذ ریز دیواره‌ی متخلخل، از بخش کاتدی رانده می‌شوند و وارد بخش آندی می‌شوند (آنیون‌ها همواره باید از کاتد دور شده و به آند نزدیک شوند) و بدین ترتیب محلول الکترولیت در بخش کاتدی نیز خنثی می‌شود.



پیشنهاد: شما گفتید که دیواره‌ی متخلخل به یون‌ها اجازه‌ی عبور می‌دهد. از طرفی قبلاً اشاره کردید که کاتیون کاتد، یعنی

یون $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ نباید در تماس با فلز آند یعنی Zn(s) باشد. آیا در این دستگاه این مشکل به وجود نمی‌آید که یون

$\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ در تماس با تیغه‌ی Zn(s) قرار گیرد؟

خیر! عبور از دیواره‌ی متخلخل کار چندان آسانی هم نیست و انگیزه می‌خواهد! انگیزه‌ی یون‌های $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$ و $\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$ برای عبور از دیواره‌ی متخلخل این بود که به دلیل دافعه بین بارهای الکتریکی هم‌نام، مجبور بودند از دیواره‌ی متخلخل عبور کنند. اما یون‌های $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ که خود کاتیون هستند باید به سمت کاتد مهاجرت کنند و دلیلی ندارد که از دیواره‌ی متخلخل عبور نموده و به سمت آند مهاجرت کنند، (کاتیون‌ها همواره به سمت کاتد مهاجرت می‌کنند نه به سمت آند)، پس جای نگرانی وجود ندارد.



حالا می‌فهمم! پس در واقع نقش اصلی دیواره‌ی متخلخل این است که $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ موجود در الکترولیت سمت راست دیواره و

تیغه‌ی Zn(s) که در سمت چپ دیواره قرار دارد را از یکدیگر جدا کند.

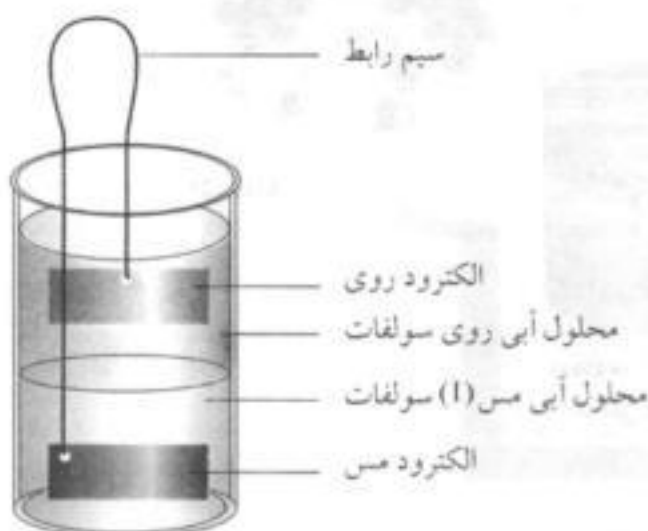
دقیقاً!

جمع‌بندی: در مورد سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی باید به موارد زیر توجه نمود.

- ۱- الکترودی که E° کوچک‌تری (منفی‌تری) دارد = آند = قطب (-) = اکسایش می‌یابد = لاغر می‌شود.
- ۲- الکترودی که E° بزرگ‌تری (مثبت‌تری) دارد = کاتد = قطب (+) = کاهش می‌یابد = چاق می‌شود.
- ۳- جهت حرکت الکترون‌ها از آند به طرف کاتد است.

- ۴- ولتاژ سلول از رابطه‌ی مقابل به دست می‌آید:

$$E^\circ_{\text{سلول}} = E^\circ_{\text{(کاتد)}} - E^\circ_{\text{(آند)}}$$

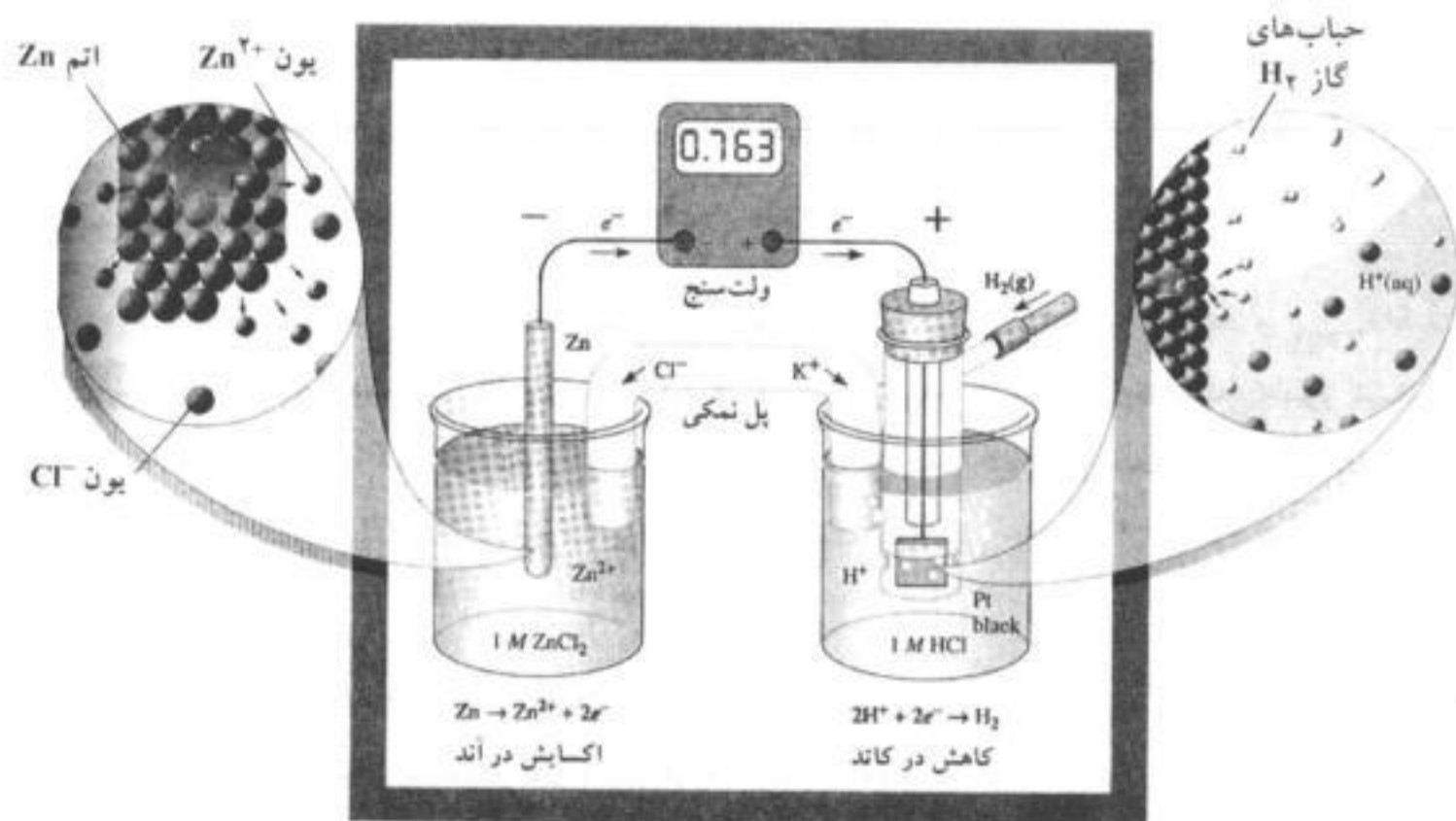


فکر کنید: سلول الکتروشیمیایی مقابل شامل یک صفحه‌ی مسی است

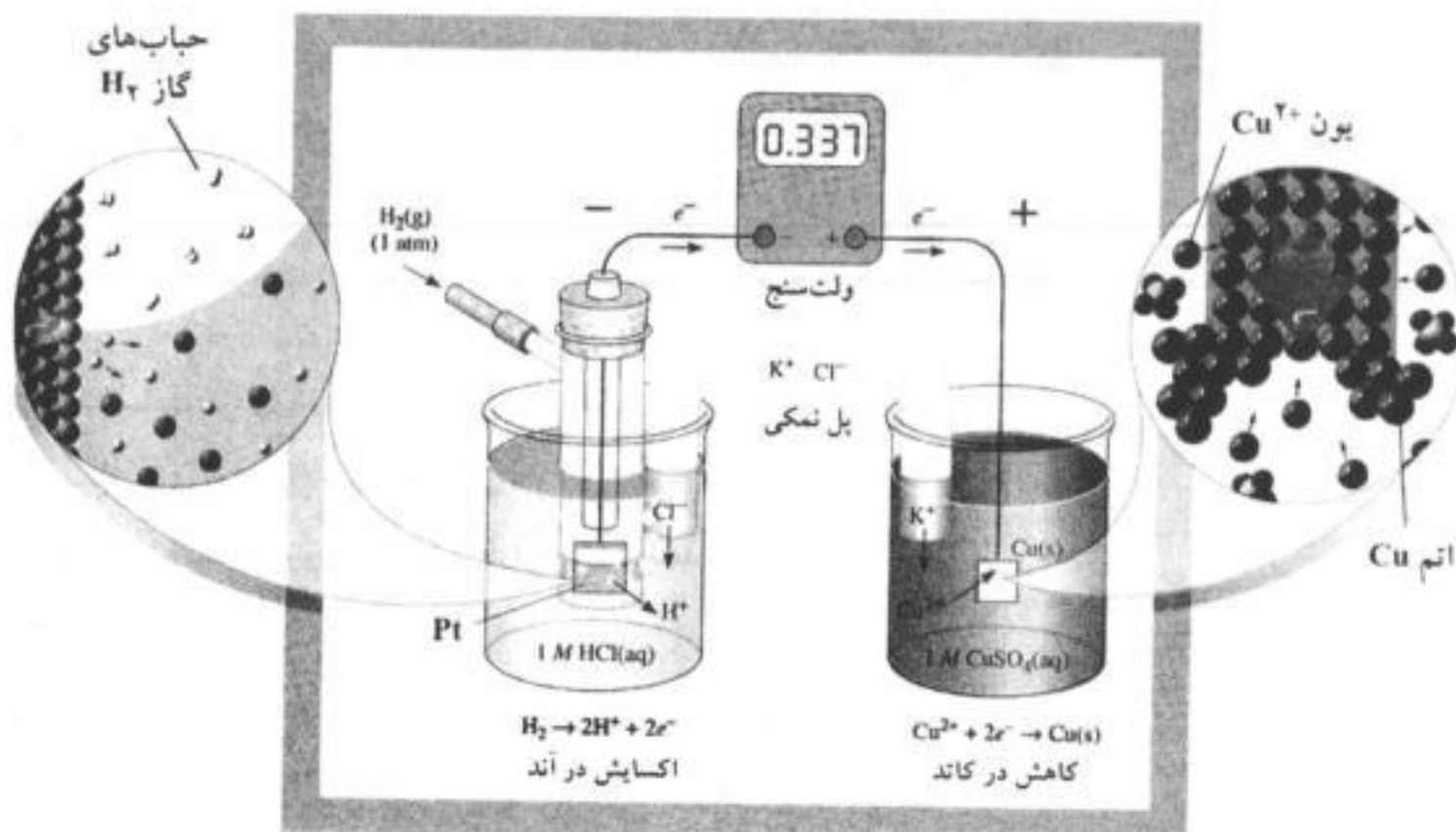
که در محلول سیرشده‌ی مس (I) سولفات قرار دارد و یک صفحه از جنس فلز روی که در محلول سیرشده‌ی روی سولفات قرار دارد. محلول روی سولفات باید به دقت و به آرامی به روی محلول مس (I) سولفات (که چگالی بیش‌تری دارد) ریخته شود تا دو محلول با یکدیگر مخلوط نشوند. آیا می‌توانید نحوه‌ی تولید برق، جهت جابه‌جایی الکترون‌ها و نیز جهت جابه‌جایی یون‌ها را در این شکل مشخص کنید؟



نکته: هر چه عنصری^۱ در جدول E° بالاتر باشد، E° آن منفی‌تر است بنابراین آمادگی آن برای ایفای نقش آند بیش‌تر است و هر چه عنصری در جدول E° پایین‌تر باشد، E° آن مثبت‌تر است بنابراین آمادگی آن برای ایفای نقش کاتد بیش‌تر است.



شکل (۱۶) - سلول الکتروشیمیایی گالوانی «Zn - H_2 ». عدد مشاهده شده روی ولت‌سنج، پتانسیل الکترودی چه نیم‌سلولی را نشان می‌دهد؟ علامت E° آن مثبت است یا منفی؟ چرا؟



شکل (۱۷) - سلول الکتروشیمیایی گالوانی « H_2 - Cu». عدد مشاهده شده روی ولت‌سنج، پتانسیل الکترودی چه نیم‌سلولی را نشان می‌دهد؟ علامت E° آن مثبت است یا منفی؟ چرا؟

۱- توجه داشته باشید که جدول E° جای نیم‌واکنش‌ها است نه جای عنصرها! در این جا منظور من از عنصر، نیم‌واکنشی است که در آن عنصر مورد نظر شرکت کرده است.



مثال ۱: الکتروود مربوط به کدام عنصر در تشکیل سلول گالوانی نسبت به سایر گزینه‌ها، همواره نقش آند را دارد؟

- Al (۱) Mg (۲) Cu (۳) H_۲ (۴)

جواب: هر چه عنصری در جدول E° بالاتر باشد آندتر و هر چه پایین‌تر باشد کاتدتر است. از طرفی قرار بود جای برخی از عنصرها را در جدول E° حفظ باشیم. جای نسبی عنصرهای مطرح شده در این تست، در جدول E° به صورت مقابل است. پس بین چهار عنصر مورد نظر، Mg که در جدول E° از همه بالاتر است همواره نقش آند را دارد یعنی گزینه‌ی (۲) درست است. بدیهی است که Cu نیز همواره نقش کاتد را دارد.

جدول E°	
↑ آندتر	Mg
	Al
↓ کاتدتر	H _۲
	Cu



مثال ۲: ولتاژ حاصل از کدام سلول الکتروشیمیایی گالوانی بزرگ‌تر است؟

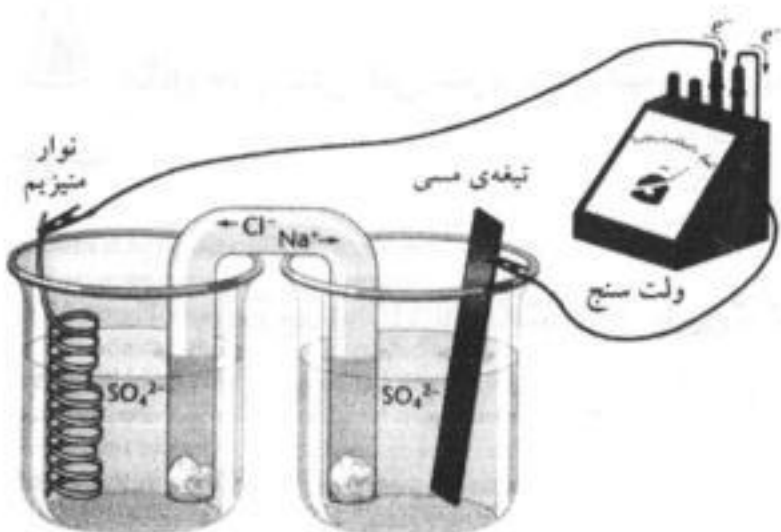
- Zn - H_۲ (۱) Al - Cu (۲) Mg - Ag (۳) Mn - Fe (۴)

جواب: جایگاه نسبی عنصرهای مورد نظر در جدول E° به صورت جدول مقابل است. هر چه فاصله‌ی دو عنصر در سری E° بیشتر باشد، اختلاف بین E° آن‌ها بیشتر بوده و ولتاژ سلول حاصل نیز بیشتر خواهد بود. پس گزینه‌ی (۳) درست است.

جدول E°	
Mg	
Al	
Mn	
Zn	
Fe	
H _۲	
Cu	
Ag	



مثال ۳: با توجه به شکل مقابل اگر ولت‌سنج در شرایط استاندارد عدد ۲/۷۲ را نشان دهد و در ضمن بدانیم E° مربوط به نیم‌سلول (Cu^{۲+}/Cu) برابر +۰/۳۴ ولت است، پتانسیل الکترودی استاندارد (E°) مربوط به نیم‌سلول (Mg^{۲+}/Mg) چند ولت است؟



- (۱) -۲/۳۸
(۲) -۳/۰۶
(۳) +۲/۳۸
(۴) +۳/۰۶

جواب: با توجه به این که در جدول E° ، نیم‌واکنش مربوط به منیزیم نسبت به نیم‌واکنش مربوط به مس بالاتر قرار دارد، در دستگاه مورد نظر منیزیم نقش آند و مس نقش کاتد را دارد، پس می‌توان نوشت:

$$E_{\text{سلول}}^\circ = E_{(\text{کاتد})}^\circ - E_{(\text{آند})}^\circ \Rightarrow E_{\text{سلول}}^\circ = E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^\circ - E_{(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg})}^\circ \Rightarrow$$

$$+۲/۷۲ = +۰/۳۴ - E_{(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg})}^\circ \Rightarrow E_{(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg})}^\circ = -۲/۳۸ \text{ ولت}$$

پس گزینه‌ی (۱) درست است.



نکته مهم: برای نوشتن واکنش کلی یک سلول الکتروشیمیایی گالوانی، ابتدا با توجه به جدول E°، آند و کاتد را تعیین می‌کنیم، سپس کاتیون کاتد را با حالت خنثی آند واکنش می‌دهیم. پس فرم کلی واکنش سلول‌های گالوانی به صورت زیر است.

→ حالت خنثی آند + کاتیون کاتد

در واقع از کاتد، کاتیون را انتخاب می‌کنیم تا بتواند الکترون بگیرد (زیرا کاتد محل کاهش یا گرفتن الکترون است) اما از آند، حالت خنثی را انتخاب می‌کنیم تا بتواند الکترون بدهد و به کاتیون تبدیل شود (زیرا آند محل اکسایش یا از دست دادن الکترون است). برای روشن‌تر شدن قضیه بگذارید چند مثال حل کنیم.

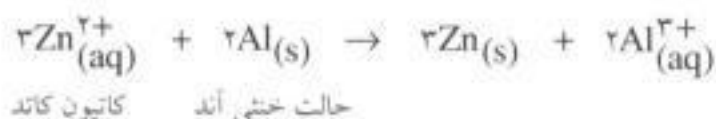


مثال ۱: واکنش کلی سلول الکتروشیمیایی «Al - Zn» را بنویسید.

جواب:



: بگذارید من توضیح دهم. در جدول E°، Al بالاتر و Zn پایین‌تر قرار دارد پس Al نقش آند و Zn نقش کاتد را دارد. برای نوشتن واکنش کلی سلول باید کاتیون کاتد Zn²⁺ را با حالت خنثی آند Al واکنش دهیم که این واکنش پس از موازنه به صورت زیر خواهد بود.



کاتیون کاتد حالت خنثی آند

بسیار عالی. حالا مثال بعدی.



مثال ۲: واکنش کلی سلول الکتروشیمیایی «Cu - Ag» را بنویسید.

جواب:



: در جدول E°، Cu بالاتر و Ag پایین‌تر قرار دارد پس Cu نقش آند و Ag نقش کاتد را دارد. برای نوشتن واکنش کلی سلول باید کاتیون کاتد (یعنی Ag⁺) را با حالت خنثی آند (یعنی Cu) واکنش دهیم. پس از موازنه خواهیم داشت:



کاتیون کاتد حالت خنثی آند

بله، توضیحات شما درست است.



مثال ۳: واکنش کلی سلول «Mn - H₂» را بنویسید.

۱- در این جا فرض بر این است که هر دو نیم‌سلول دارای فلز یا کاتیون فلزی و یا هیدروژن هستند. اگر یکی از نیم‌سلول‌ها فاقد فلز یا هیدروژن باشد، (مانند نیم‌سلول‌های مربوط به هالوژن‌ها) در این صورت فرم کلی واکنش‌های سلول‌های گالوانی تغییر می‌کند. به عنوان مثال در مورد هالوژن به جای یون مثبت باید حالت خنثی و به جای حالت خنثی باید یون منفی آن را قرار دهیم. اما این موارد در تست‌ها و سؤالات کاربردی ندارند.

جواب:



: باز هم من توضیح می‌دهم. در جدول E° ، Mn بالاتر و H_2 پایین‌تر قرار دارد. پس Mn نقش آند و H_2 نقش کاتد را دارد. برای نوشتن واکنش کلی سلول باید کاتیون کاتد (یعنی H^+) را با حالت خنثی آند (یعنی Mn) واکنش دهیم، که پس از موازنه به صورت زیر در می‌آید.



حالت خنثی آند کاتیون کاتد

بله، این یکی را هم درست توضیح دادید.

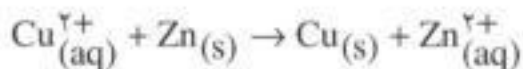


نکته: ضمن کار کردن دستگاه سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی، غلظت کاتیون‌های کاتد به مرور کم می‌شود زیرا کاتیون‌های کاتد در حال مصرف شدن هستند، اما غلظت کاتیون‌های آند به مرور زیاد می‌شود زیرا کاتیون‌های آند در حال تولید شدن هستند.



: بیخشید! من نفهمیدم چی شد!!

برای درک بهتر نکته‌ی قبل، ابتدا واکنش کلی سلول الکتروشیمیایی «Zn - Cu» را در نظر بگیرید.



کاتد آند

همان‌طور که مشاهده می‌شود، ضمن انجام این واکنش، یون $Cu^{2+}_{(aq)}$ یعنی کاتیون کاتد در حال مصرف شدن است به همین دلیل می‌گوییم غلظت کاتیون‌های کاتد به مرور کم می‌شود. از طرفی یون $Zn^{2+}_{(aq)}$ در حال تولید شدن است، به همین دلیل می‌گوییم غلظت کاتیون‌های آند به مرور زیاد می‌شود. حالا بریم سراغ چند تست.



مثال ۱: با توجه به شکل مقابل، که مربوط به سلول الکتروشیمیایی

استاندارد «Fe - Al» است، کدام گزینه درست است؟

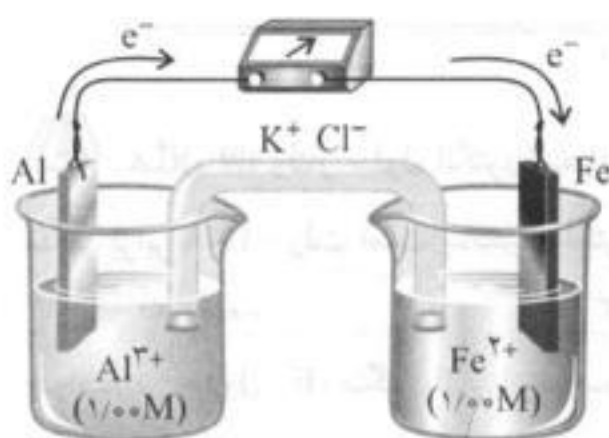
$$(E^\circ_{(Al^{3+}/Al)} = -1/66V, E^\circ_{(Fe^{2+}/Fe)} = -0/44V)$$

(۱) ضمن واکنش سلول، به تدریج از مقدار یون Al^{3+} کاسته می‌شود.

(۲) واکنش کلی سلول به صورت: $2Al^{3+}_{(aq)} + 2Fe(s) \rightarrow 2Al(s) + 2Fe^{2+}_{(aq)}$ است.

(۳) نیروی الکتروموتوری این سلول برابر $2/10$ ولت است.

(۴) در الکتروآلومینیم، کاتیون‌ها از محلول الکترولیت وارد پل نمکی می‌شوند.



جواب: آلومینیم نقش آند را دارد، از طرفی کاتیون‌ها همواره باید از آند دور شده و به کاتد نزدیک شوند بنابراین در الکتروآلومینیم، کاتیون‌ها از محلول الکترولیت وارد پل نمکی می‌شوند تا بدین ترتیب از آند دور شده و به کاتد نزدیک شوند. پس گزینه‌ی (۴) درست است.

بررسی سایر گزینه‌ها:

- گزینه‌ی (۱): واکنش کلی سلول مورد نظر به صورت مقابل است:
- $$2\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{Al}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Fe}(\text{s}) + 2\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$$
- همان‌طور که مشاهده می‌شود یون‌های $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$ در حال تولید شدن هستند پس غلظت یون $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$ افزایش می‌یابد.
- گزینه‌ی (۲): همان‌طور که در توضیح گزینه‌ی (۱) اشاره شد، واکنش کلی سلول، عکس این گزینه است.
- گزینه‌ی (۳): نیروی الکتروموتوری سلول مورد نظر به صورت زیر محاسبه می‌گردد.

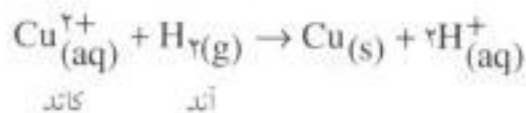
$$E^{\circ}_{\text{سلول}} = E^{\circ}_{\text{کاتد}} - E^{\circ}_{\text{آند}} = -0/22 - (-1/66) = +1/22\text{V}$$



مثال ۷: کدام گزینه در مورد سلول الکتروشیمیایی استاندارد « $\text{H}_2 - \text{Cu}$ » درست است؟ $(E^{\circ}_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = +0/34\text{V})$

- (۱) یون‌های K^+ پل نمکی به طرف الکتروود هیدروژن مهاجرت می‌کنند.
- (۲) ضمن کار کردن دستگاه، به مرور pH محلول آند، کاهش می‌یابد.
- (۳) در الکتروود مس، آنیون‌ها از پل نمکی وارد محلول الکتروولیت می‌شوند.
- (۴) به دلیل بیش‌تر بودن قدرت اکسندگی Cu^{2+} ، جریان الکترون‌ها در مدار بیرونی از الکتروود مس به سوی الکتروود هیدروژن است.

جواب: واکنش کلی سلول الکتروشیمیایی « $\text{H}_2 - \text{Cu}$ » به صورت مقابل است:



همان‌طور که مشاهده می‌شود در قسمت آندی، مولکول‌های $\text{H}_2(\text{g})$ به یون‌های $\text{H}^{+}_{(\text{aq})}$ تبدیل می‌شوند بنابراین غلظت $\text{H}^{+}_{(\text{aq})}$ در محلول آندی به مرور زیاد می‌شود و در نتیجه pH این محلول کاهش می‌یابد. پس گزینه‌ی (۲) درست است.

بررسی سایر گزینه‌ها:

- گزینه‌ی (۱): K^+ یک کاتیون است پس باید به طرف کاتد، یعنی الکتروود مس، مهاجرت کند.
- گزینه‌ی (۳): آنیون‌ها باید از کاتد دور شده و به آند نزدیک شوند. بنابراین در الکتروود مس که نقش کاتد را دارد آنیون‌ها از محلول الکتروولیت وارد پل نمکی می‌شوند تا بدین ترتیب از کاتد دور شده و به آند نزدیک شوند.
- گزینه‌ی (۴): جریان الکترون‌ها در مدار بیرونی همواره از آند به طرف کاتد است یعنی از الکتروود هیدروژن به سمت الکتروود مس.



مثال ۸: ولتاژ سلول الکتروشیمیایی استاندارد « $\text{Mn} - \text{Pb}$ » برابر $1/05$ ولت است، اگر بدانیم پتانسیل الکترودی استاندارد

منگنز برابر $-1/18$ ولت است پتانسیل الکترودی استاندارد سرب چند ولت می‌باشد؟

- (۱) $+0/13$ (۲) $-0/13$ (۳) $+2/23$ (۴) $-2/23$

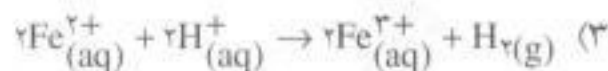
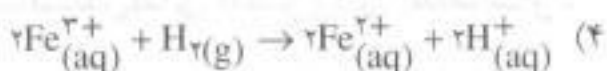
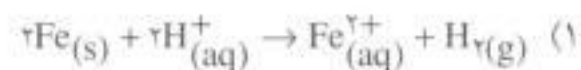
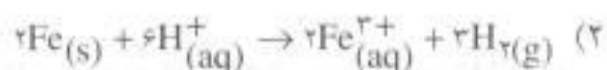
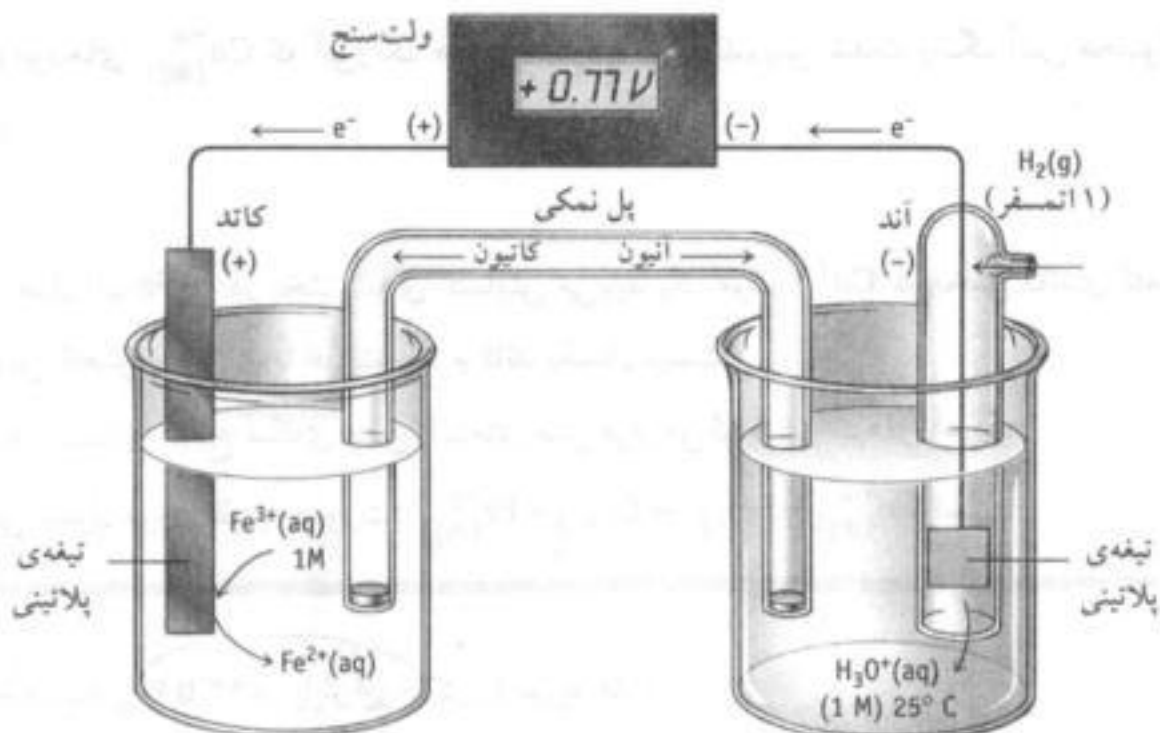
جواب: در جدول E° ، منگنز بالاتر از سرب قرار دارد پس منگنز نقش آند و سرب نقش کاتد را دارد، بدین ترتیب می‌توان نوشت:

$$E^{\circ}_{\text{سلول}} = E^{\circ}_{\text{کاتد}} - E^{\circ}_{\text{آند}} \Rightarrow +1/05 = E^{\circ}_{\text{کاتد}} - (-1/18) \Rightarrow E^{\circ}_{\text{کاتد}} = -0/13\text{V}$$

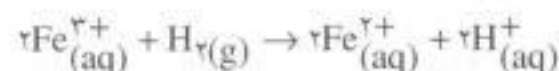
پس گزینه‌ی (۲) درست است.



مثال ۹: واکنش کلی مربوط به سلول الکتروشیمیایی زیر کدام است؟



جواب: طبق شکل داده شده، نیم‌سلول هیدروژن نقش آند و نیم‌سلول آهن نقش کاتد را دارد. نیم‌واکنش کاتدی شامل تبدیل $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ به $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ است پس واکنش کلی سلول به صورت مقابل بوده و گزینه‌ی (۴) درست است.

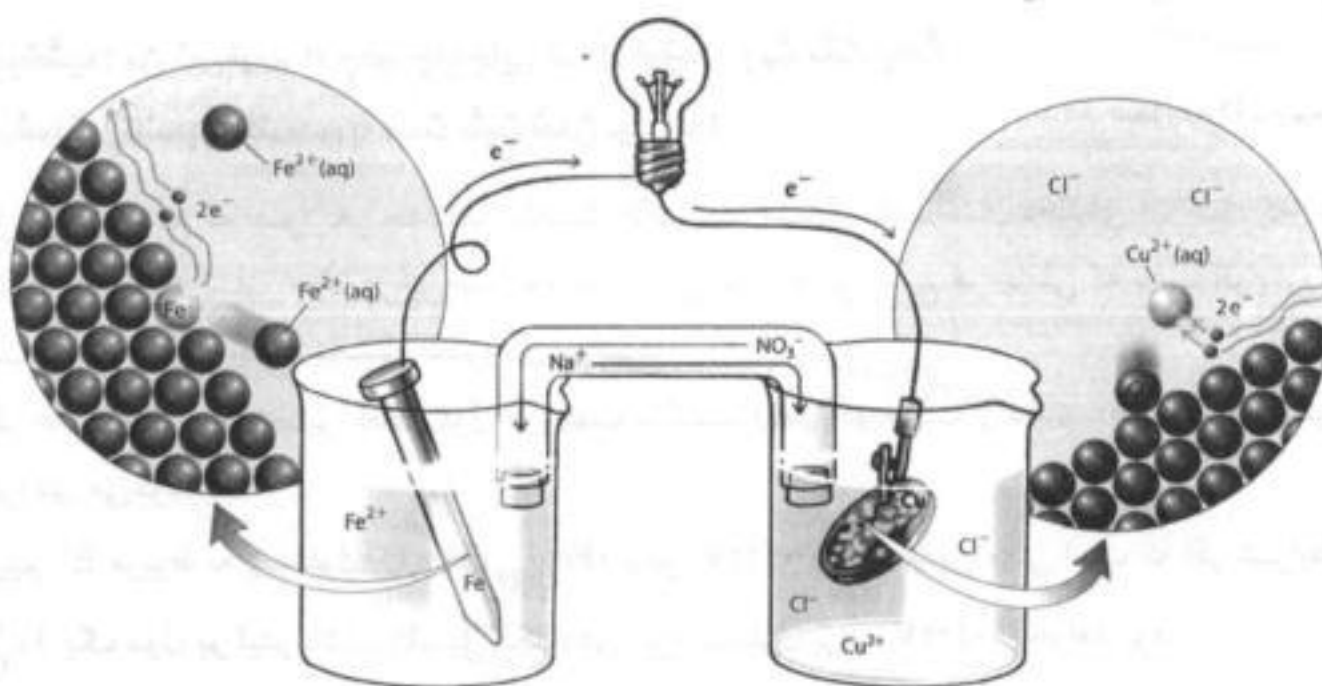


لازم به ذکر است که تیغه‌های پلاتینی در نیم‌سلول‌های چپ و راست نقش کاتالیزگر و نیز محیطی برای مبادله‌ی الکترون را دارد و خود در نیم‌واکنش‌های آندی یا کاتدی شرکت نمی‌کنند.

مثال ۵: سلول الکتروشیمیایی زیر از به هم متصل کردن یک سکه‌ی مسی و یک میخ آهنی به دست آمده است. کدام



گزینه در مورد این سلول الکتروشیمیایی درست است؟



(۱) میزان کاهش جرم آند با میزان افزایش جرم کاتد برابر است.

(۲) روکشی از آهن بر سطح سکه‌ی مسی قرار می‌گیرد.

(۳) واکنش کلی سلول به صورت: $\text{Cu(s)} + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ است.

(۴) در بخش کاتدی، از شدت رنگ آبی محلول کاسته می‌شود.

جواب: در بخش کاندی، یون‌های $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ که آبی‌رنگ هستند مصرف می‌شوند، پس شدت رنگ آبی محلول کم می‌شود، یعنی گزینه‌ی (۴) درست است.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): به ازای هر مول اتم Fe که در بخش آندی اکسایش می‌یابد یک مول Cu^{2+} در بخش کاندی کاهش می‌یابد و چون جرم Cu و Fe یکسان نیست پس کاهش جرم آند با افزایش جرم کاتد یکسان نیست.

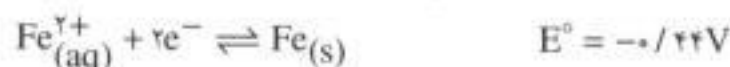
گزینه‌ی (۲): کاملاً بی‌ربط است! بر سطح سکه‌ی مسی، اتم‌های مس قرار می‌گیرند نه اتم‌های آهن.

گزینه‌ی (۳): واکنش کلی سلول مورد نظر به صورت: $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{Fe}_{(s)} \rightarrow \text{Cu}_{(s)} + \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ است.

آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۱۱ تا ۱۳ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

اثر غلظت بر پتانسیل‌های الکترودی استاندارد

یکی از عواملی که بر پتانسیل الکترودی یک نیم‌سلول اثر می‌گذارد، غلظت الکترولیت آن است. به عنوان مثال به نیم‌سلول استاندارد $(\text{Fe}^{2+}_{(aq)} / \text{Fe}_{(s)})$ توجه بفرمایید.

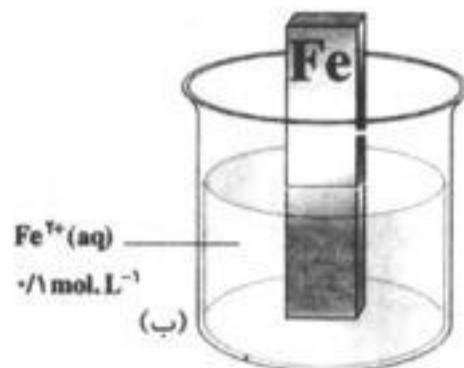
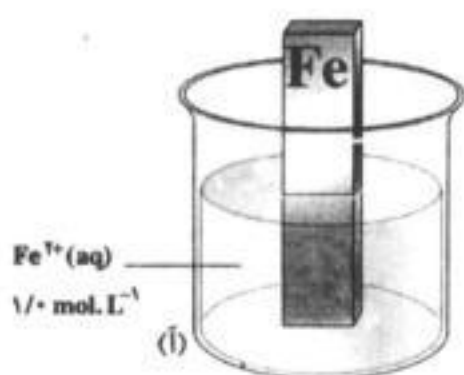


عبارت ثابت تعادل برای این نیم‌واکنش به صورت زیر است:

$$K = \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

هر عاملی که باعث جابه‌جایی تعادل فوق در جهت رفت شود باعث می‌شود که اشتیاق برای گرفتن الکترون بیشتر شود در نتیجه پتانسیل الکترودی به سمت مثبت شدن میل می‌کند.

پیششید! من نمی‌فهمم که چطور جابه‌جایی تعادل فوق در جهت رفت، باعث می‌شود که پتانسیل الکترودی به سمت مثبت شدن میل کند؟



شکل (۱۸) - نیم‌سلول‌های غلظتی آهن

در قسمت‌های قبل توضیح دادم که اصولاً هر چه مقدار پتانسیل الکترودی مثبت‌تر باشد نشان دهنده‌ی آن است که تمایل الکتروود مورد نظر برای گرفتن الکترون بیشتر است. حالا در این جا نتیجه عکس می‌گیریم و می‌گوییم هر عاملی که باعث افزایش تمایل برای گرفتن الکترون شود، باعث مثبت‌تر شدن مقدار پتانسیل الکترودی می‌شود.

بدیهی است که اگر عاملی باعث جابه‌جایی تعادل فوق در جهت برگشت (یعنی در جهت دادن الکترون) شود باعث منفی‌تر شدن پتانسیل الکترودی می‌گردد.

هنگامی که می‌گوییم E° مربوط به نیم‌سلول $(\text{Fe}^{2+}_{(aq)} / \text{Fe}_{(s)})$ برابر -0.44V است بدین معنی است که اگر شرایط استاندارد باشد، یعنی غلظت $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ یک مول بر لیتر باشد، پتانسیل الکترودی این نیم‌سلول برابر -0.44V خواهد بود.

اگر غلظت $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ بیش از یک مول بر لیتر (یعنی بیش از حالت استاندارد) باشد، طبق اصل لوشاتلیه تعادل فوق در جهت رفت جابه‌جا شده و میل یون‌های $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ برای گرفتن الکترون بیشتر می‌شود لذا پتانسیل الکترودی آن بزرگ‌تر می‌شود یعنی به سمت عددهای مثبت میل می‌کند. اما اگر غلظت $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ کم‌تر از یک مول بر لیتر باشد، طبق اصل لوشاتلیه تعادل فوق در جهت برگشت جابه‌جا شده و پتانسیل الکترودی آن کوچک‌تر (منفی‌تر) می‌شود.

به طور خلاصه باید به نکته‌ی زیر توجه داشته باشید.

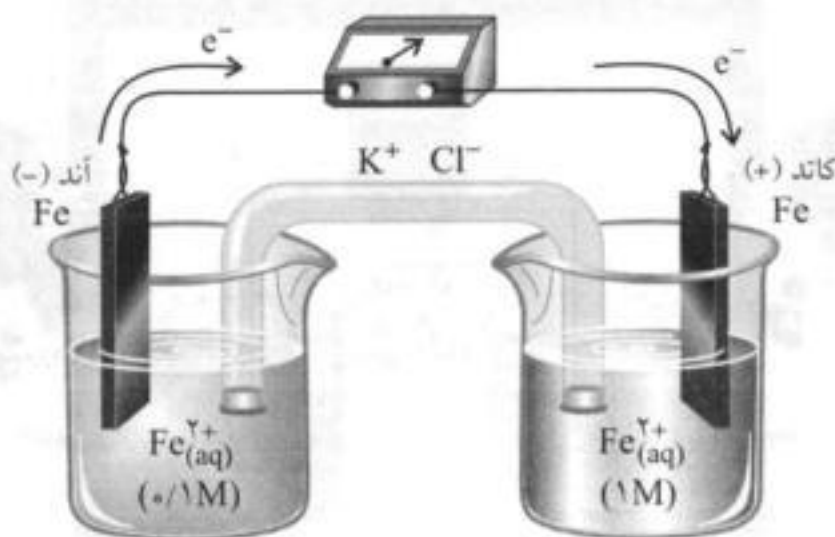
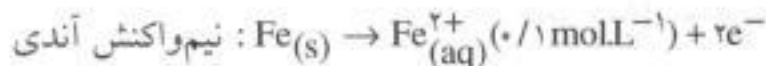
نکته: در نیم‌سلول مربوط به فلزهای مختلف، با تغییر غلظت الکترولیت، ولتاژ نیم‌سلول تغییر می‌کند و هر چه غلظت الکترولیت بیشتر باشد پتانسیل الکترودی آن بزرگ‌تر (مثبت‌تر) و هر چه غلظت الکترولیت کم‌تر باشد پتانسیل الکترودی آن کوچک‌تر (منفی‌تر) خواهد بود.

سلول غلظتی

سلول غلظتی^۱ سلولی است که در آن دو نیم‌سلول یک عنصر، که غلظت الکترولیت آن‌ها متفاوت است، به یکدیگر متصل شده‌اند. در مورد سلول غلظتی باید به موارد زیر توجه نمود:

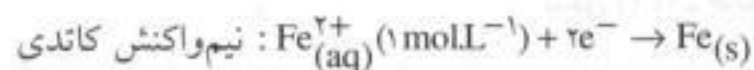
- ۱- نیم‌سلولی که غلظت الکترولیت آن کم‌تر است، پتانسیل الکترودی کم‌تری دارد پس نقش آند و قطب منفی (-) را دارد و در آن عنصر موردنظر اکسایش می‌یابد.
- ۲- نیم‌سلولی که غلظت الکترولیت آن زیاد است، پتانسیل الکترودی بیشتری دارد پس نقش کاتد و قطب مثبت (+) را دارد و در آن عنصر موردنظر کاهش می‌شود.

به‌عنوان مثال به شکل زیر توجه بفرمایید. همان‌طور که می‌بینید، تیغ‌های فلزی و کاتیون موجود در دو نیم‌سلول یکسان است و تفاوت آن‌ها فقط در غلظت الکترولیت (Fe^{2+}) است. پس می‌فهمیم با یک سلول غلظتی مواجه هستیم. همان‌طور که توضیح دادم، نیم‌سلولی که در آن غلظت $Fe^{2+}_{(aq)}$ کم‌تر است (یعنی نیم‌سلول سمت چپ) دارای پتانسیل الکترودی کم‌تری است بنابراین نقش آند را دارد و در آن فرایند اکسایش، به صورت مقابل انجام می‌شود.



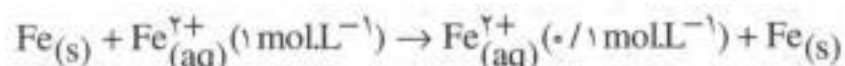
شکل (۱۹) - سلول غلظتی آهن

الکترون‌های تولید شده در نیم‌سلول آندی به طرف نیم‌سلول کاتدی (یعنی نیم‌سلول سمت راست) مهاجرت نموده و در آن‌جا نیم‌واکنش کاتدی به صورت مقابل انجام می‌شود.



همان‌طور که مشاهده می‌شود در نیم‌واکنش آندی غلظت $Fe^{2+}_{(aq)}$ به مرور زیاد و در نیم‌واکنش کاتدی غلظت $Fe^{2+}_{(aq)}$ به مرور کم می‌شود. این سلول غلظتی تا زمانی کار می‌کند که غلظت $Fe^{2+}_{(aq)}$ در دو نیم‌سلول یکسان شود.

از جمع نیم‌واکنش‌های آندی و کاتدی، واکنش کلی این سلول غلظتی به دست می‌آید.



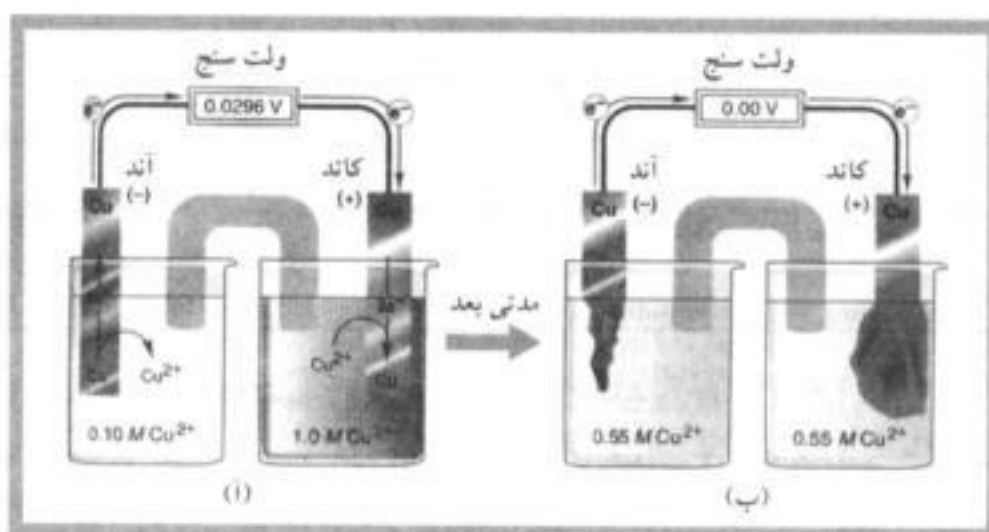


نکته مهم: برای تعیین ولتاژ مربوط به سلول‌های غلظتی از رابطه‌ی زیر استفاده می‌کنیم:

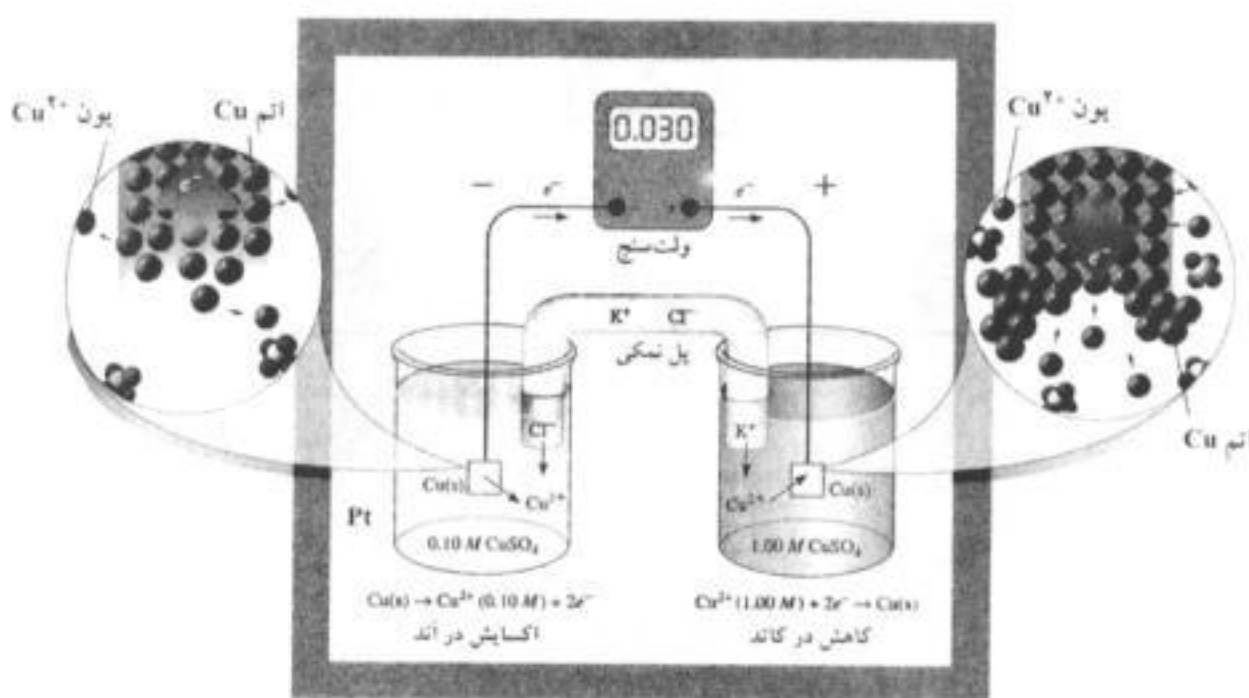
$$E_{\text{سلول}} = -\frac{0.059}{n} \log \frac{[M^{m+}]_{\text{کم‌تر}}}{[M^{m+}]_{\text{بیش‌تر}}}$$

در رابطه‌ی فوق منظور از n، تعداد الکترون‌های مبادله شده در نیم‌واکنش مربوطه است. به عبارت دیگر n، ضریب الکترون در نیم‌واکنش‌ها است. به عنوان مثال ولتاژ سلول غلظتی ذکر شده به صورت زیر تعیین می‌شود.

$$E_{\text{سلول}} = -\frac{0.059}{n} \log \frac{[Fe^{2+}]_{\text{کم‌تر}}}{[Fe^{2+}]_{\text{بیش‌تر}}} = -\frac{0.059}{2} \log \frac{0.1}{1} = 0.0295 \text{ ولت}$$



شکل (۲۰) - سلول غلظتی مس آ- آغاز کار دستگاه: ب - پایان کار



شکل (۲۱) - جابه‌جایی الکترون‌ها و یون‌ها در سلول غلظتی مس

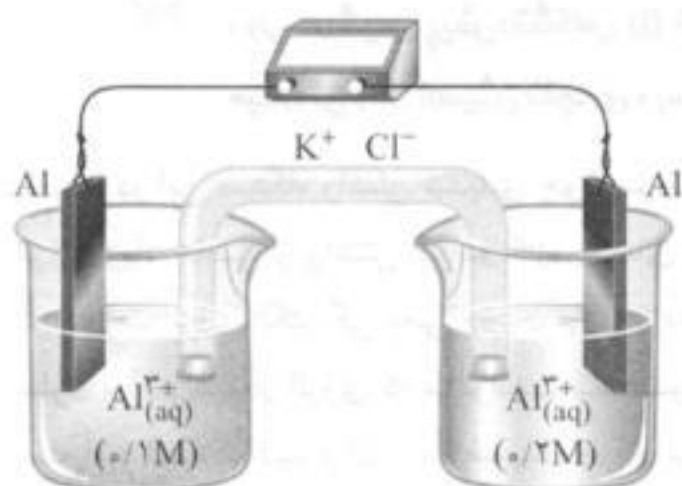
۱- این معادله در واقع حالت ویژه‌ای از معادله‌ی نرنست است. والنرنست (Valter Nernst) در سال ۱۸۸۹ برای تعیین ولتاژ سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی در حالت‌های

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log Q$$

غیراستاندارد معادله‌ی مقابل را از آنجا که این معادله امروزه به معادله‌ی نرنست معروف است.

در این رابطه منظور از Q همان خارج قسمت واکنش است. در سلول‌های غلظتی اگر فرض کنیم شرایط استاندارد باشد یعنی غلظت کاتیون‌ها در دو نیم‌سلول با یکدیگر مساوی باشد، اختلاف پتانسیل بین آنها برابر صفر بوده و مقدار E° برابر صفر می‌شود. از طرفی با توجه به واکنش کلی سلول‌های غلظتی، مقدار Q برابر نسبت غلظت کم‌تر کاتیون به غلظت بیش‌تر کاتیون است. بدین ترتیب معادله‌ی نرنست به صورت زیر در می‌آید.

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log Q \Rightarrow E = -\frac{0.059}{n} \log \frac{[M^{m+}]_{\text{کم‌تر}}}{[M^{m+}]_{\text{بیش‌تر}}} \Rightarrow E = -\frac{0.059}{n} \log \frac{[M^{m+}]_{\text{کم‌تر}}}{[M^{m+}]_{\text{بیش‌تر}}}$$



مثال ۱: با توجه به شکل مقابل که مربوط به سلول غلظتی آلومینیم

است، ولتاژ سلول مورد نظر برحسب ولت کدام است؟

- (۱) ۰/۰۱۷۷
- (۲) ۰/۰۱۹۶
- (۳) ۰/۰۲۹۵
- (۴) ۰/۰۰۵۹

جواب: با توجه به اطلاعات داده شده می‌توان نوشت:

$$E_{\text{سلول}} = -\frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}]_{\text{کمتر}}}{[\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}]_{\text{بیشتر}}} = -\frac{0.059}{3} \log \frac{0.1}{0.2} = -\frac{0.059}{3} \times -0.3 = 0.0059$$

توجه: همان‌طور که در بخش ۳ نیز اشاره کردم، لگاریتم برخی از اعداد مانند ۲، ۳ و ۵ را باید حفظ باشید. در ضمن باید بدانید که:

$$\log \frac{1}{x} = -\log x \quad \text{مثال:} \quad \log \frac{1}{2} = -\log 2 = -(0.3)$$



مثال ۲: با توجه به شکل مقابل، اگر ولتاژ سلول در لحظه‌ی

آغاز کار دستگاه برابر ۰/۰۰۸۸۵ ولت باشد، غلظت یون Cu^{۲+} در

نیم سلول آندی کدام است؟

- (۱) ۰/۰۵
- (۲) ۰/۵
- (۳) ۰/۰۱
- (۴) ۰/۰۲

جواب: با توجه به اطلاعات داده شده، می‌توان نوشت:

$$E_{\text{سلول}} = -\frac{0.059}{n} \times \log \frac{[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]_{\text{کمتر}}}{[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]_{\text{بیشتر}}} \Rightarrow 0.00885 = -\frac{0.059}{2} \times \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{کمتر}}}{0.1} \Rightarrow \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{0.1} = -0.3$$

همان‌طور که می‌دانید $\log 2 = 0.3$ است پس $\log \frac{1}{2} = -0.3$ می‌باشد، پس می‌توان نوشت:

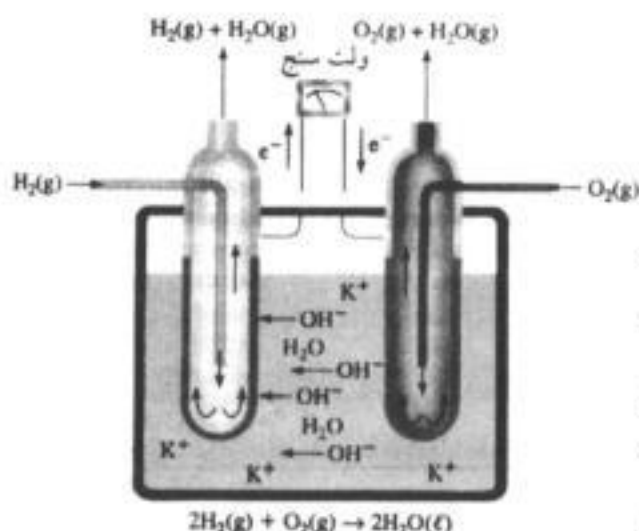
$$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{0.1} = \frac{1}{2} \Rightarrow [\text{Cu}^{2+}] = 0.05 \text{ mol.L}^{-1}$$

سلول سوختی (استفاده‌ی صلح‌آمیز از انرژی‌های سوختی و انفجاری!)

در سلول‌های سوختی^۱ به منظور تولید جریان برق یک سوخت گازی شکل (مانند H_۲ یا CH_۴) به آرامی اکسید می‌شود. این سلول‌ها تا زمانی که ورود سوخت گازی ادامه داشته باشد به کار خود، یعنی تولید برق، ادامه می‌دهند. شکل زیر نمونه‌ای از یک سلول سوختی را نشان می‌دهد. این سلول بر مبنای واکنش میان گاز هیدروژن و گاز اکسیژن کار می‌کند.



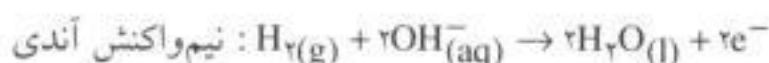
ولی در شیمی پیش‌دانشگاهی (۱) خوانده بودیم که واکنش بین گاز هیدروژن و گاز اکسیژن انفجاری و بسیار خطرناک است!



شکل (۲۲) - سلول سوختی

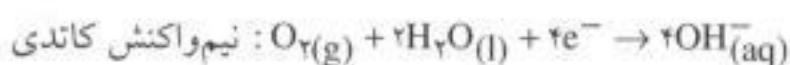
بله، اما در این دستگاه واکنش شدیدی چون سوختن هیدروژن کاملاً کنترل می‌شود و انرژی زیاد حاصل از واکنش این دو گاز، به جای این که به صورت گرما و انفجار باشد، به صورت انرژی الکتریکی یعنی جریان برق در دسترس قرار می‌گیرد. در واقع در این سلول می‌خواهیم از انرژی که می‌توانست به صورت انفجاری آزاد شود به صورت صلح‌آمیز استفاده کنیم و آن را به صورت جریان برق درآوریم! حال ببینیم این سلول سوختی چگونه کار می‌کند. ابتدا وضعیت آند و سپس وضعیت کاتد را بررسی می‌کنیم.

● **آ - در آند:** به دقت به شکل (۲۳) نگاه کنید. در این شکل الکتروود سمت چپ که از جنس گرافیت متخلخل است نقش آند را دارد. گاز هیدروژن به صورت یک جریان پیوسته از سمت چپ وارد این الکتروود می‌شود. این گاز دائماً در تماس با جداره‌ی داخلی گرافیت متخلخل است. از طرفی یون‌های OH^- که در محلول الکتروولیت دستگاه (یعنی محلول KOH) وجود دارند به سمت آند مهاجرت می‌کنند (آنیون‌ها همواره به سمت آند مهاجرت می‌کنند) و با عبور از دیواره‌ی متخلخل گرافیتی در تماس با مولکول‌های گازی H_2 قرار گرفته و واکنش زیر را انجام می‌دهند.



با توجه به این که جریان پیوسته‌ای از گاز هیدروژن در حال عبور از جداره‌ی داخلی گرافیت متخلخل است، مولکول‌های آب حاصل، بر اثر فشار گاز، تبخیر شده و به همراه گاز هیدروژن اضافی از قسمت فوقانی الکتروود آندی خارج می‌شوند. از آنجایی که گرافیت رسانایی الکتریکی خوبی دارد الکترون‌های تولید شده در نیم‌واکنش آندی از طریق جداره‌ی گرافیت متخلخل به سمت سیم رابط هدایت شده و از آنجا به سمت الکتروود کاتدی مهاجرت می‌کنند.

● **ب - در کاتد:** الکترون‌های تولید شده در نیم‌واکنش آندی از طریق سیم رابط به سطح الکتروود کاتدی که آن هم از جنس گرافیت متخلخل است منتقل می‌شوند. در الکتروود کاتدی، گاز اکسیژن به صورت یک جریان پیوسته از سمت راست وارد این الکتروود می‌شود. گاز O_2 که دائماً در تماس با جداره‌ی داخلی گرافیت متخلخل است، الکترون‌های فرستاده شده از طرف آند را از سطح گرافیت متخلخل جذب نموده و واکنش زیر را انجام می‌دهد.



پیششید! برای انجام نیم‌واکنش کاتدی، $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ از کجا آمد؟

همان‌طور که از شکل (۲۳) پیداست، الکتروودهای گرافیتی متخلخل در محلولی از KOH قرار دارند. مولکول‌های آب موجود در محلول KOH، به مرور به داخل گرافیت متخلخل نفوذ می‌کنند و در واقع گرافیت متخلخل، نمناک می‌شود و مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ که برای انجام نیم‌واکنش کاتدی لازم بودند از این طریق تأمین می‌شوند.



سرنوشت یون‌های $\text{OH}^-(\text{aq})$ که در نیم‌واکنش کاتدی تولید شده‌اند چه می‌شود؟

۱- به وسیله‌ی سلول‌های سوختی می‌توان بیش از ۸۰٪ انرژی شیمیایی مواد سوختی را به انرژی الکتریکی مفید تبدیل کرد، بدون آن که آلودگی زیادی در محیط زیست ایجاد شود، در حالی که در نیروگاه‌های حرارتی ابتدا انرژی حاصل از فرایند سوختن، آب را بخار می‌کند، بخار تولید شده توربینی را به حرکت درمی‌آورد که این نیز به نوبه‌ی خود ژنراتوری را به حرکت درمی‌آورد. در این حالت چیزی حدود ۲۰٪ انرژی شیمیایی سوخت‌ها قابل تبدیل به برق است و در عین حال با ایجاد آلودگی زیادی در محیط زیست همراه است. از این رو طراحی و توسعه‌ی سلول‌های سوختی در جهت استفاده‌ی بهینه از انرژی مواد سوختی، جایگاه ویژه‌ای در دنیای علمی آینده دارد.

۲- لایه‌ی گرافیت متخلخل، کاتالیزگرهای مناسب نیز قرار می‌دهند تا سرعت انجام نیم‌واکنش‌های آندی و کاتدی افزایش یابد.

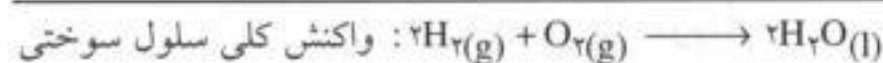
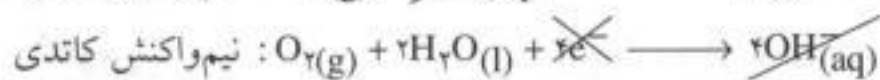
این یون‌ها وارد محلول الکترولیت شده و مانند سایر یون‌های OH⁻(aq) به طرف آند مهاجرت می‌کنند (یادتان باشد که آنیون‌ها همواره باید به سمت آند مهاجرت کنند).



پیششید! با توجه به شکل ۲۲، از قسمت فوقانی الکتروکاتدی، علاوه بر O_۲ اضافی، مولکول‌های H_۲O(g) نیز در حال خارج شدن هستند. این مولکول‌ها از کجا آمده‌اند؟

همان‌طور که توضیح دادم، گرافیت متخلخل که در محلول آبی KOH قرار دارد، حالتی نمناک دارد. قسمتی از مولکول‌های آب که باعث ایجاد حالتی نمناک شده‌اند در نیم‌واکنش کاتدی مصرف می‌شوند و قسمتی از این مولکول‌ها نیز توسط جریان پیوسته‌ی گاز اکسیژن، به صورت بخار در آمده و به همراه O_۲ اضافی از قسمت فوقانی الکتروکاتدی خارج می‌شوند.

واکنش کلی سلول سوختی: برای تعیین واکنش کلی سلول سوختی، باید کاری کنیم که ضریب الکترون (e⁻) در دو نیم‌واکنش یکسان شود. بدین منظور، ابتدا نیم‌واکنش آندی را در ۲ ضرب می‌کنیم و سپس دو نیم‌واکنش را با یکدیگر جمع می‌کنیم.



همان‌طور که مشاهده می‌شود واکنش کلی این سلول به صورت سوختن یک ماده (H_۲) است به همین دلیل به این دستگاه، سلول سوختی می‌گوییم.



حالا می‌فهمیم! اگر H_۲(g) و O_۲(g) به طور مستقیم این واکنش را انجام می‌دادند اثری حاصل از واکنش آن‌ها به صورت انفجاری آزاد می‌شد. ولی به کمک دستگاه سلول سوختی، مبادله‌ی الکترون بین H_۲(g) و O_۲(g) به طور غیرمستقیم و از طریق سیم رابط انجام شد و پدین ترتیب آن اثری که می‌توانست به صورت انفجاری آزاد شود، کنترل شده و به صورت جریان برق در آمده است.

دقیقاً

کاربردهای سلول سوختی: چند مورد از کاربردهای سلول سوختی به قرار زیر است:

۱- تأمین برق و آب آشامیدنی فضاپیماها

۲- تأمین برق بیمارستان‌ها

۳- تأمین نیروی محرکه‌ی وسایل نقلیه‌ی سنگین و سبک

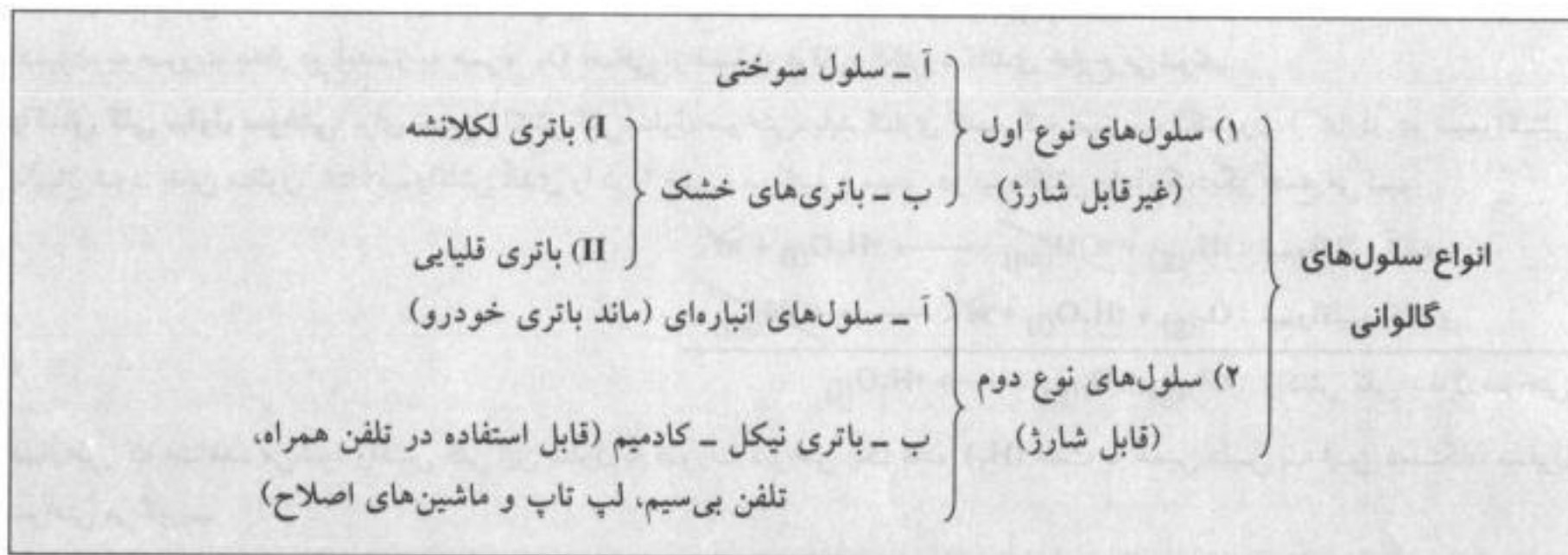
امروزه سلول‌های سوختی تازه‌ای به بازار راه یافته‌اند که در آن‌ها به جای گاز خطرناک و آتش‌گیری چون هیدروژن، سوختی ارزان‌تر و کم‌خطرتر، مانند متان (CH_۴، گاز شهری) یا برخی هیدروکربن‌های دیگر به کار می‌رود.

انواع سلول‌های گالوانی

سلول‌های گالوانی را به دو دسته تقسیم می‌کنند:

- ۱- سلول‌ها یا باتری‌های نوع اول (باتری‌های یک‌بار مصرف!): این نوع سلول‌ها با تمام شدن واکنش‌دهنده‌های موجود در آند غیرفعال می‌شوند و امکان شارژ یا پر کردن دوباره‌ی آن‌ها وجود ندارد. سلول‌های سوختی و باتری‌های خشک از جمله سلول‌های نوع اول هستند. در ضمن باتری لکلانسه و باتری قلیایی از مهم‌ترین انواع باتری‌های خشک هستند پس این دو نوع باتری نیز جزو سلول‌های نوع اول هستند.

● ۲- سلول‌ها یا باتری‌های نوع دوم: این نوع سلول‌ها هم به عنوان یک سلول گالوانی و هم به عنوان یک سلول الکترولیتی عمل می‌کنند. بدین ترتیب که این نوع سلول‌ها به هنگام تولید برق، به عنوان سلول گالوانی عمل می‌کنند اما به هنگام شارژ شدن یک سلول الکترولیتی هستند. در واقع حین شارژ شدن، واکنش‌هایی که در مرحله‌ی تولید برق به‌طور خودبه‌خودی انجام می‌شوند، با عبور جریان الکتریکی در جهت معکوس رانده می‌شوند. سلول‌های انباره‌ای (مانند باتری خودرو) و باتری‌های قابل شارژ (مانند باتری نیکل - کادمیم) جزو سلول‌های نوع دوم هستند. این نوع سلول‌ها را می‌توان بارها شارژ کرد و مورد استفاده قرار داد. لازم به ذکر است که از باتری نیکل - کادمیم در ابزاری مانند تلفن‌های بی‌سیم، رایانه‌ی قابل حمل (لپ‌تاپ)، تلفن همراه و ماشین‌های اصلاح استفاده می‌شود. به‌طور کلی در مورد انواع سلول‌های گالوانی بهتر است به تقسیم‌بندی زیر توجه فرمایید.




آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۱۴ و ۱۵ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

قسمت سوم بخش ۴

بررسی انجام‌پذیر بودن یا نبودن واکنش‌ها به کمک E°

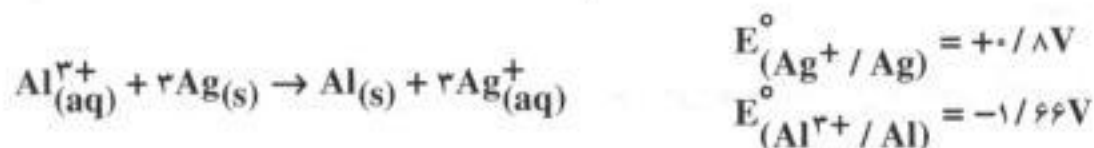
هنگامی که یک واکنش را به ما می‌دهند و می‌پرسند که انجام‌پذیر است یا خیر؟ ابتدا عنصرهای اکسایش و کاهش یافته را مشخص می‌کنیم سپس به کمک رابطه‌ی زیر، E° واکنش را حساب می‌کنیم، که اگر E° واکنش، مثبت شد می‌گوییم واکنش انجام‌پذیر (خودبه‌خودی) است اما اگر E° واکنش منفی شد نشان دهنده‌ی آن است که آند و کاتد برعکس فرض شده‌اند بنابراین می‌گوییم واکنش مورد نظر انجام‌پذیر (خودبه‌خودی) نیست.

$$E^\circ_{\text{واکنش}} = E^\circ_{\text{اکسایش یا آند}} - E^\circ_{\text{کاهش یا کاتد}} \quad (\text{نیم واکنش کاهش یافته یا کاتد})$$

بیخشید، شما قبلاً گفته بودید که E° سلول‌های گالوانی همواره مثبت است پس چگونه ممکن است E° یک واکنش منفی باشد؟ 

در تعیین E° سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی، خودمان آند و کاتد را به درستی تعیین می‌کردیم و چون E° کاتد همواره از E° آند بزرگ‌تر بود، E° سلول همواره عددی مثبت می‌شد. اما در این مبحث آند و کاتد طبق واکنش داده شده توسط طراح سؤال (و نه به کمک مقادیر E°) تعیین می‌شود. بنابراین ممکن است طراح سؤال عمداً واکنش را طوری داده باشد که انجام‌ناپذیر باشد و مقدار E° آن منفی باشد. برای روشن‌تر شدن موضوع به بررسی چند مثال می‌پردازیم.

مثال ۱: مقدار E° را برای واکنش مقابل تعیین نموده و بگویید این واکنش انجام‌پذیر است یا خیر؟ 



جواب:



آقا اجازه! بذارید من توضیح بدم! با توجه به این که E° مربوط به Ag بزرگ‌تره می‌فهمیم که Ag نقش کاتد رو داره و Al که E° کوچک‌تری داره، نقش آند رو ایفا می‌کنه، پس E° واکنش این چوری محاسبه می‌شه:

$$E^\circ_{\text{واکنش}} = E^\circ_{\text{(کاتد)}} - E^\circ_{\text{(آند)}} = +0/8 - (-1/66) = +2/46$$

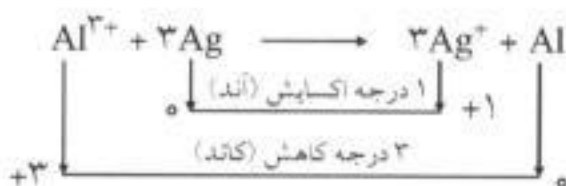
چون E° این واکنش مثبت شد، پس این واکنش انجام‌پذیره.

طبق معمول باز هم به حرف‌های من توجه نکردید! اگر قرار باشد به روش شما عمل کنیم همه‌ی واکنش‌هایی که در تست‌ها مطرح می‌شوند انجام‌پذیر هستند! ایراد شما این است که آند و کاتد را از روی مقادیر E° تعیین کردید نه از روی واکنش. توجه داشته باشید که در این مبحث، با توجه به این که واکنش توسط طراح مطرح می‌شود، آند و کاتد را از روی واکنش و با توجه به تغییرات عدد اکسایش تعیین می‌کنیم نه از روی مقادیر E° .



خب آقا، پس باید چه چوری عمل کنیم!!

ابتدا تغییرات عدد اکسایش را تعیین می‌کنیم تا آند و کاتد مشخص شوند.



حال مقدار E° واکنش را محاسبه می‌کنیم.

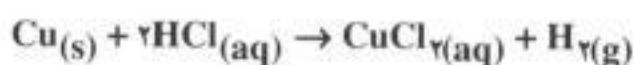
$$E^\circ_{\text{واکنش}} = E^\circ_{\text{(کاتد)}} - E^\circ_{\text{(آند)}} = -1/66 - (+0/8) = -2/46 \text{ ولت}$$

با توجه به این که مقدار E° واکنش فوق، عددی منفی شد می‌فهمیم که واکنش فوق انجام‌پذیر نیست. به عبارت دیگر طراح سؤال، یک واکنش قلبی و غیرواقعی را مطرح کرده است.

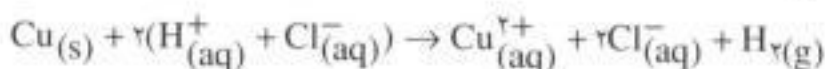


مثال ۲: مقدار E° را برای واکنش مقابل محاسبه کنید و بگویید این واکنش انجام‌پذیر است یا خیر؟

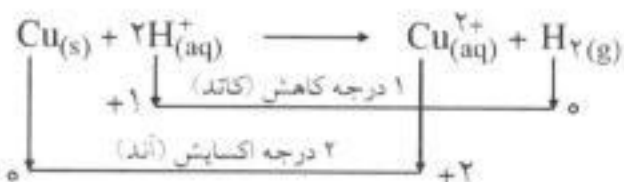
$$(E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0/34\text{V})$$



جواب: ابتدا مواد موجود در این واکنش را به صورت تفکیک شده می‌نویسیم.



با حذف یون‌های تماشاگر، یعنی $\text{Cl}^-_{\text{(aq)}}$ ، از طرفین واکنش، خواهیم داشت:



حال می‌توانیم مقدار E° واکنش را محاسبه کنیم. توجه داشته باشید که E° مربوط به نیم‌واکنش $(2\text{H}^+_{\text{(aq)}}/\text{H}_2\text{(g)})$ برابر صفر ولت است، پس:

$$E^\circ_{\text{واکنش}} = E^\circ_{\text{(کاتد)}} - E^\circ_{\text{(آند)}} = 0 - (+0/34) = -0/34\text{V}$$

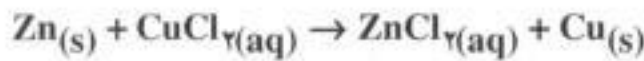
با توجه به این که E° واکنش، عددی منفی شد، می‌فهمیم که این واکنش انجام‌پذیر نیست.



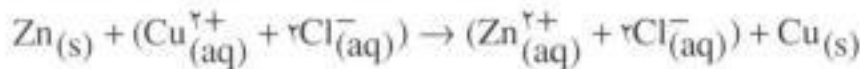
مثال ۳: مقدار E° را برای واکنش مقابل محاسبه کنید و بگویید این واکنش انجام‌پذیر است یا خیر؟

$$E^\circ_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = -0.76\text{V}$$

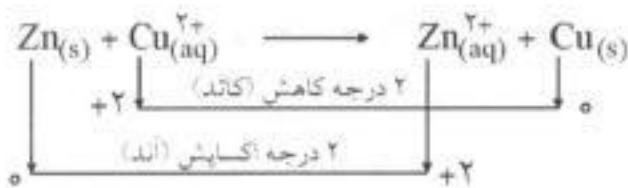
$$E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = +0.34\text{V}$$



جواب: ابتدا مواد موجود در این واکنش را به صورت تفکیک شده می‌نویسیم:



با حذف یون‌های ناظر، یعنی $\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$ ، از طرفین واکنش، خواهیم داشت:



حال می‌توانیم مقدار E° واکنش را محاسبه کنیم:

$$E^\circ_{\text{واکنش}} = E^\circ_{(\text{کاتد})} - E^\circ_{(\text{آند})} = +0.34 - (-0.76) = +1.1\text{V}$$

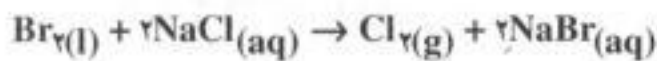
با توجه به این که مقدار E° واکنش، عددی مثبت شد، می‌فهمیم که این واکنش انجام‌پذیر است.



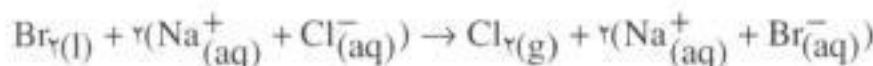
مثال ۴: انجام‌پذیر بودن یا نبودن واکنش مقابل را با محاسبه E° تعیین کنید.

$$E^\circ_{(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-)} = +1.36\text{V}$$

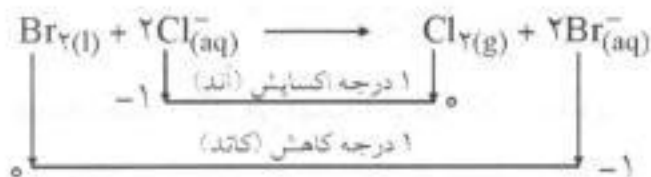
$$E^\circ_{(\text{Br}_2/2\text{Br}^-)} = +1.07\text{V}$$



جواب: ابتدا مواد موجود در این واکنش را به صورت تفکیک شده می‌نویسیم:



با حذف یون‌های ناظر، یعنی $\text{Na}^{+}_{(\text{aq})}$ ، از طرفین واکنش خواهیم داشت:



حال می‌توانیم مقدار E° واکنش را محاسبه کنیم:

$$E^\circ_{\text{واکنش}} = E^\circ_{(\text{کاتد})} - E^\circ_{(\text{آند})} = +1.07 - (+1.36) = -0.29\text{V}$$

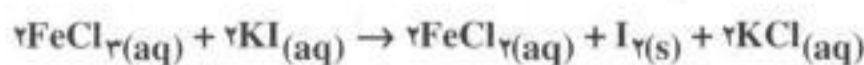
با توجه به این که مقدار E° واکنش، عددی منفی شد، می‌فهمیم که این واکنش انجام‌پذیر نیست.



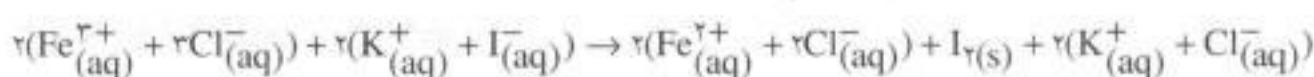
مثال ۵: مقدار E° را برای واکنش مقابل تعیین نموده و مشخص کنید که این واکنش انجام‌پذیر است یا خیر؟

$$E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = +0.77\text{V}$$

$$E^\circ_{(\text{I}_2/2\text{I}^-)} = +0.54\text{V}$$



جواب: ابتدا مواد موجود در این واکنش را به صورت تفکیک شده می‌نویسیم:





: چون صحبت از اکسندۀ است باید به گونه‌های سمت چپ (یعنی Ni^{2+} و Pb^{2+}) توجه کنیم. از طرفی هر چه مقدار E° بزرگ‌تر (مثبت‌تر) باشد یعنی در جدول E° پایین‌تر باشد گونه‌ی مورد نظر اکسندۀ قوی‌تری است. پس قوی‌ترین اکسندۀ Pb^{2+} است.

بله، به همین دلیل است که می‌گوییم **چپ پایین‌تر** اکسندۀ قوی‌تری است. حالا بگویید که در بین گونه‌های مورد نظر، قوی‌ترین کاهنده چیست؟

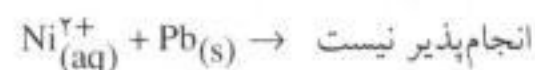


: چون صحبت از کاهنده است باید به گونه‌های سمت راست (یعنی Ni و Pb) توجه کنیم. از طرفی هر چه مقدار E° کوچک‌تر (منفی‌تر) باشد یعنی در جدول E° بالاتر باشد، گونه‌ی مورد نظر کاهندۀ قوی‌تری است. پس قوی‌ترین کاهنده، Ni است.

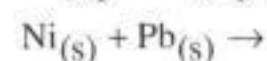
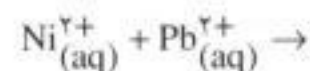
بسیار خوب، تا این‌جا به این نتیجه رسیدیم که Pb^{2+} قوی‌ترین اکسندۀ و Ni قوی‌ترین کاهنده است، یعنی Pb^{2+} تمایل به گرفتن الکترون و Ni تمایل به از دست دادن الکترون دارد. پس واکنش بین Ni و Pb^{2+} انجام‌پذیر است.



در یک الگوی کلی می‌توان گفت که واکنش بین گونه سمت چپ از نیم‌واکنش پایین‌تر (یعنی Pb^{2+}) با گونه‌ی سمت راست از نیم‌واکنش بالاتر (یعنی Ni) انجام‌پذیر است. اما واکنش بین گونه‌ی سمت چپ از نیم‌واکنش بالاتر (یعنی Ni^{2+}) با گونه‌ی سمت راست از نیم‌واکنش پایین‌تر (یعنی Pb) انجام‌پذیر نیست.



خب، حالا نظرتان راجع به واکنش‌های زیر چیست؟



: راستش به نظر من این واکنش‌ها خنده‌آور هستند! چون که Ni^{2+} و Pb^{2+} هر دو اکسندۀ هستند و اصولاً نمی‌توانند به یکدیگر کاری داشته باشند. $\text{Ni}_{(\text{s})}$ و $\text{Pb}_{(\text{s})}$ نیز هر دو کاهنده هستند پس واکنشی بین آن‌ها انجام نمی‌شود.

بله، امیدوارم حالا فهمیده باشید که در جدول E° :

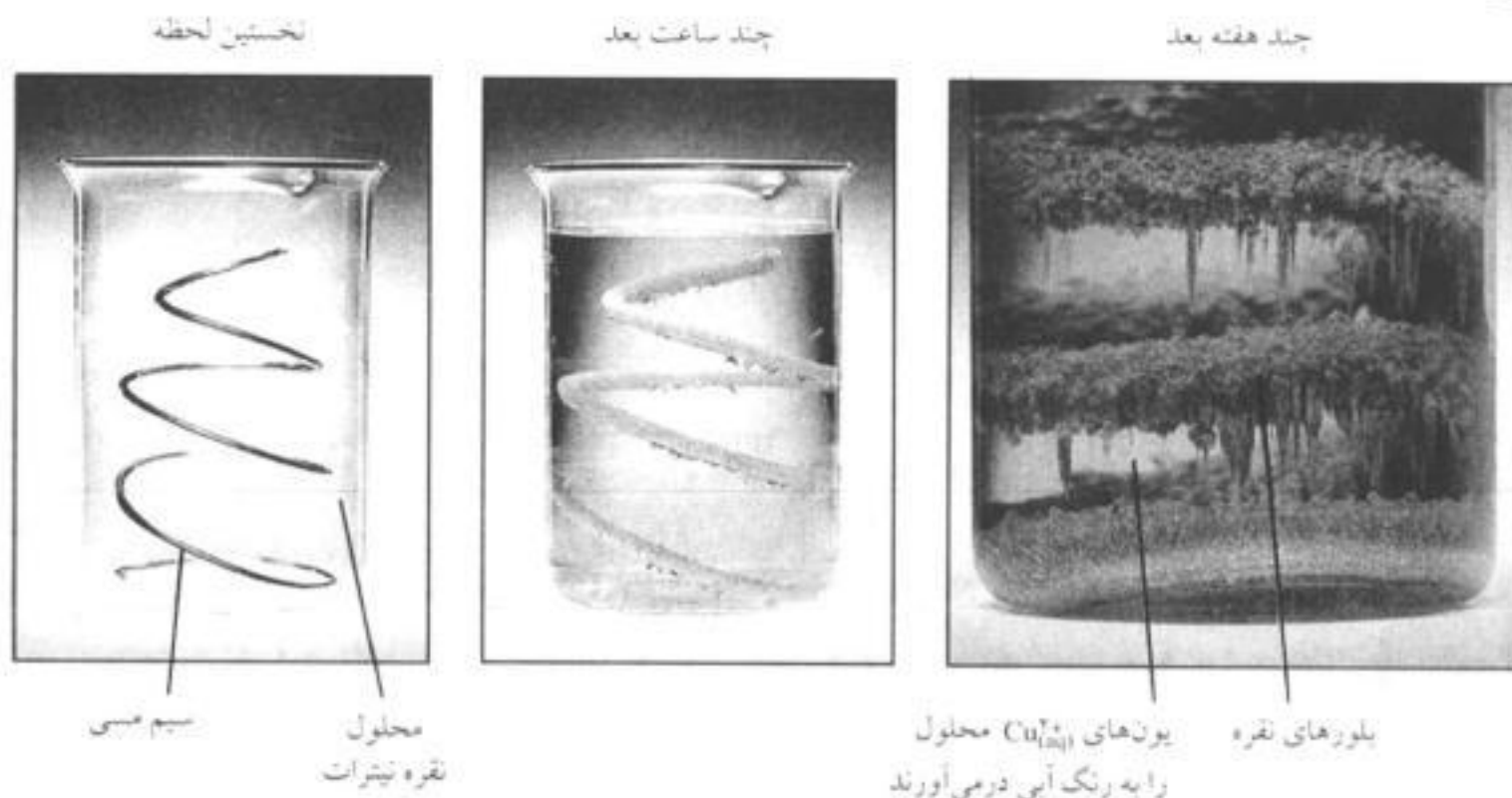
واکنش بین چپ پایین‌تر با راست بالاتر انجام‌پذیر است.

هنگامی که واکنش بین یک کاتیون فلزی و یک فلز خنثی دیگر مطرح است، برای سرعت عمل بیشتر، بهتر است به نکته‌ی زیر توجه بفرمایید.




نکته‌ی مهم: واکنش بین کاتیون فلز پایین‌تر با فلز خنثی بالاتر انجام‌پذیر است.

برای نمونه، در مثال فوق دیدید که واکنش بین کاتیون فلز پایین‌تر (یعنی Pb^{2+}) با فلز خنثی بالاتر (یعنی Ni) انجام‌پذیر است. توجه داشته باشید که نکته‌ی فوق، در واقع حالت ویژه‌ای از نکته‌ای است که گفته بودیم واکنش بین چپ پایین‌تر با راست بالاتر انجام‌پذیر است، زیرا کاتیون فلز پایین‌تر در واقع همان چپ پایین‌تر و فلز خنثی بالاتر در واقع همان راست بالاتر است.



شکل (۲۳) - قرار دادن یک سیم مسی در محلولی از نقره نیترات. معادله‌ی واکنش انجام شده را بنویسید و گونه‌های اکسند و کاهنده را مشخص کنید.

قبل از این که به حل تست‌های این قسمت پردازیم لازم است اشاره کنم که تست‌های مربوط به انجام‌پذیر بودن یا نبودن واکنش‌ها، دو مدل آسان و دشوار دارد که نحوه‌ی برخورد ما با این تست‌ها متفاوت است.

بیخشید! منظورتان از مدل آسان و مدل دشوار چیست؟ از کجا بفهمیم که یک تست جزو مدل آسان است یا دشوار؟! 

با بررسی مثال‌های زیر متوجه خواهید شد.

مثال ۱: واکنش بین کدام دو گونه انجام‌پذیر است؟ 



جواب: این تست از این بابت آسان است که همه‌ی گونه‌های مطرح شده در آن، در سری E° جایگاه معروفی دارند. در گزینه‌ی (۳) کاتیون فلز پایین‌تر (یعنی Sn^{2+}) می‌خواهد با فلز خنثی بالاتر از خود (یعنی Zn) واکنش دهد که چنین واکنشی انجام‌پذیر است.

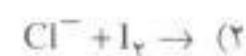
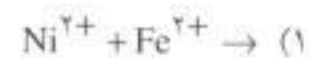
مثال ۲: با توجه به اطلاعات داده شده، کدام واکنش انجام‌پذیر است؟ 

$$E^\circ_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = +۰/۷۷$$

$$E^\circ_{(Ni^{2+}/Ni)} = -۰/۲۳$$

$$E^\circ_{(Cl_2/2Cl^-)} = +۱/۳۶$$

$$E^\circ_{(I_2/2I^-)} = +۰/۵۳$$



جواب: این تست از این بابت دشوار است که برخی از گونه‌های مطرح شده در آن در سری E° جایگاه معروفی ندارند. برای حل این گونه تست‌ها، توصیه می‌کنیم که ابتدا سری E° را بین نیم‌واکنش‌های داده شده مرتب کنید بدین ترتیب که نیم‌واکنش‌هایی که E° بزرگ‌تر (مثبت‌تر) دارند را پایین‌تر و نیم‌واکنش‌هایی که E° کوچک‌تر (منفی‌تر) دارند را بالاتر قرار دهید.

البته قبول دارم که این عمل، چیزی حدود ۲۰ ثانیه وقت شما را می‌گیرد ولی در عوض خطای شما را بسیار کاهش می‌دهد و تحلیل گزینه‌ها را راحت‌تر می‌کند.

حالا خوب توجه کنید و ببینید که چگونه سری E° را در این مثال مرتب کرده‌ایم. قبل از بررسی گزینه‌ها، بار دیگر شعار همیشگی! خود را تکرار می‌کنیم:

«واکنش بین چپ پایین‌تر با راست بالاتر انجام پذیر است.»

حال به بررسی تک‌تک گزینه‌ها می‌پردازیم:

گزینه‌ی (۱): انجام پذیر نیست، زیرا ماده‌ی سمت چپ از نیم‌واکنش بالاتر (یعنی Ni^{2+}) نمی‌تواند با ماده‌ی سمت راست از نیم‌واکنش پایین‌تر (یعنی Fe^{2+}) واکنش دهد.

گزینه‌ی (۲): انجام پذیر نیست. زیرا ماده‌ی سمت چپ از نیم‌واکنش بالاتر (یعنی I_2) نمی‌تواند با ماده‌ی سمت راست از نیم‌واکنش پایین‌تر (یعنی Cl^-) واکنش دهد.

گزینه‌ی (۳): این گزینه که کاملاً در آفساید است! زیرا Ni و Cl^- هر دو جزء مواد سمت راست از نیم‌واکنش مربوط به خود هستند یعنی هر دو در نیم‌واکنش خود نقش کاهنده را دارند پس نمی‌توانند با یکدیگر واکنش دهند.

گزینه‌ی (۴): انجام پذیر است. زیرا ماده‌ی سمت چپ از نیم‌واکنش پایین‌تر (Fe^{2+}) می‌تواند با ماده‌ی سمت راست از نیم‌واکنش بالاتر

(I^-) واکنش بدهد.

$$2\text{Fe}^{2+} + 2\text{I}^- \xrightarrow{\text{انجام پذیر است}} 2\text{Fe}^{3+} + \text{I}_2$$
 با توجه به توضیحات، گزینه‌ی (۴) درست است.



مثال ۳: با توجه به مقادیر E° برحسب ولت، کدام واکنش انجام پذیر است؟

$$E^\circ_{(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})} = +0.77, E^\circ_{(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe})} = -0.44, E^\circ_{(\text{Br}_2 / 2\text{Br}^-)} = +1.07$$

$$E^\circ_{(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+})} = +0.15, E^\circ_{(\text{I}_2 / 2\text{I}^-)} = +0.54$$



جواب: آیا می‌توانید تشخیص دهید که این تست جزو تست‌های آسان است یا جزو تست‌های دشوار؟



با توجه به این که برخی از نیم‌واکنش‌های داده شده مانند $(\text{Br}_2 / \text{Br}^-)$ و یا $(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+})$ ، چایگاه معروفی در جدول E° ندارند می‌فهمیم که با مدل دشوار مواجه هستیم.

بله، با توجه به این که با مدل دشوار مواجه هستیم ابتدا به کمک مقادیر E° داده شده، جدول E° را تنظیم می‌کنیم بدین معنی که E° بزرگ‌تر (مثبت‌تر) را در پایین و E° کوچک‌تر (منفی‌تر) را در بالا قرار می‌دهیم. بدین ترتیب جدول مقابل را خواهیم داشت. در گزینه‌ی (۳)، چپ پایین‌تر (یعنی Br_2) با راست بالاتر (یعنی Sn^{2+}) واکنش داده است پس واکنش مربوط به گزینه‌ی (۳) انجام پذیر است.

جدول E°
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$
$2\text{H}^+ / \text{H}_2$
$\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$
$\text{I}_2 / 2\text{I}^-$
$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$
$\text{Br}_2 / 2\text{Br}^-$



مثال ۴: کدام واکنش زیر انجام پذیر است؟

$$E^\circ_{(\text{Sn}^{2+} / \text{Sn})} = -0.14, E^\circ_{(\text{Mg}^{2+} / \text{Mg})} = -2.38, E^\circ_{(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe})} = -0.44, E^\circ_{(\text{Al}^{3+} / \text{Al})} = -1.66$$

$$E^\circ_{(\text{Ag}^+ / \text{Ag})} = +0.8, E^\circ_{(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu})} = +0.34, E^\circ_{(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe})} = +0.77$$



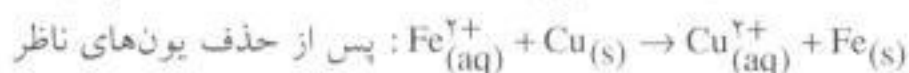
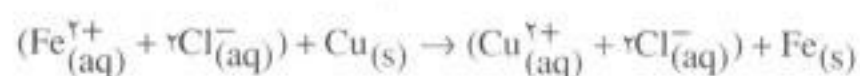
جواب:



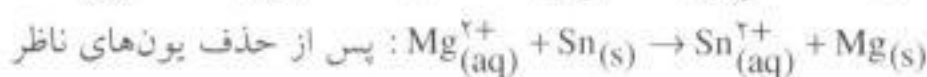
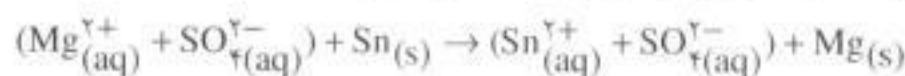
آقا فکر کنم این از او مثال‌های خیلی خیلی سخته! چون قیافش کاملاً با مثال‌های قبلی فرق می‌کنه! در این تست اصلاً کاتیون نمی‌بینیم!

نه، اتفاقاً این تست هم جزو تست‌های آسان محسوب می‌شود، که البته یون‌های ناظر از طرفین واکنش حذف نشده‌اند به همین دلیل در نگاه اول کاتیونی را نمی‌بینید. برای این که موضوع روشن‌تر شود، در همهی گزینه‌ها، ابتدا مواد را به صورت تفکیک شده می‌نویسیم و سپس یون‌های ناظر را از طرفین واکنش حذف می‌کنیم. (البته در جلسات آزمون مراحل زیر را باید ذهنی انجام دهید).

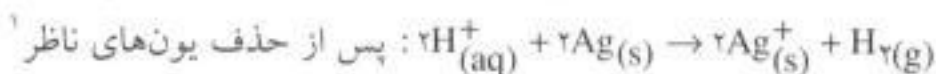
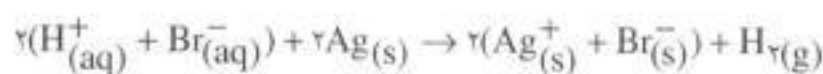
گزینه‌ی (۱): ابتدا واکنش را به صورت تفکیک شده نوشته و سپس یون‌های ناظر را از طرفین حذف می‌کنیم.



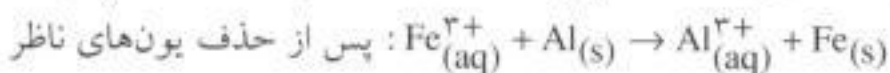
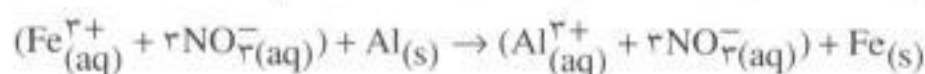
گزینه‌ی (۲): ابتدا واکنش را به صورت تفکیک شده نوشته و سپس یون‌های ناظر را از طرفین حذف می‌کنیم.



گزینه‌ی (۳): ابتدا واکنش را به صورت تفکیک شده نوشته و سپس یون‌های ناظر را از طرفین حذف می‌کنیم.



گزینه‌ی (۴): ابتدا واکنش را به صورت تفکیک شده نوشته و سپس یون‌های ناظر را از طرفین واکنش حذف می‌کنیم.



در گزینه‌ی (۴)، واکنش بین کاتیون فلز پایین‌تر (یعنی Fe^{3+}) با فلز خنثی بالاتر (یعنی Al) مطرح شده است پس این واکنش انجام‌پذیر است.



مثال ۵: کدام فلز می‌تواند آهن را از محلول آبی دارای یون‌های آهن (II) خارج کند؟

(۱) Mg (۲) Cu (۳) Ag (۴) Ni

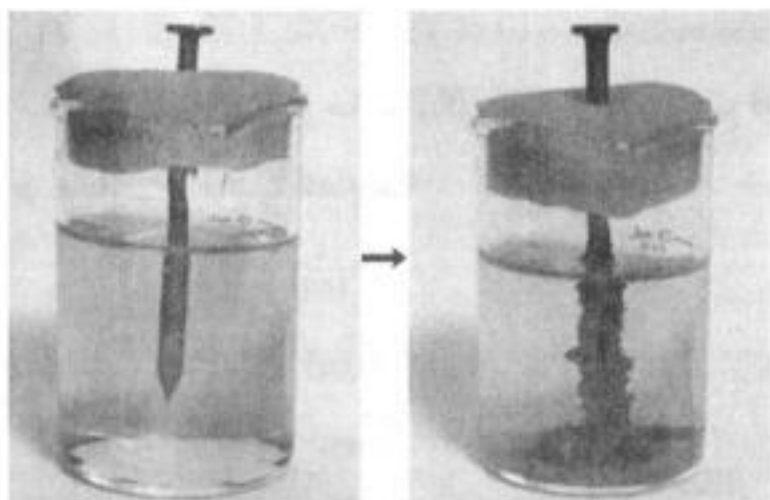
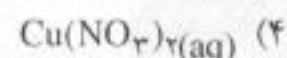
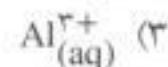
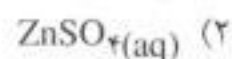
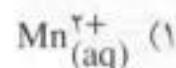
جواب: اگر فلزی بتواند با یون $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ واکنش دهد، می‌تواند فلز آهن (Fe) را آزاد کند، پس گزینه‌ای درست است که بتواند با یون $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ واکنش دهد. فلز Mg در سری E° بالاتر از Fe^{2+} قرار دارد پس واکنش بین Mg (فلز خنثی بالاتر) با یون $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ (کاتیون فلز پایین‌تر) انجام‌پذیر است یعنی گزینه‌ی (۱) درست است.

۱- با توجه به این که AgBr یک ماده‌ی نامحلول است در واقع یون‌های $\text{Br}^{-}_{(\text{aq})}$ ، یون ناظر نیستند زیرا از فاز محلول (aq) به فاز جامد (s) تبدیل شده‌اند اما چون در میادله‌ی الکترون نقشی نداشته‌اند، آن‌ها را شبیه یون ناظر، از طرفین واکنش حذف کرده‌ایم.



مثال ۶: با توجه به شکل مقابل، محلول مورد نظر حاوی

کدام ماده بوده است؟



قرار دادن میخ آهنی در محلول

بعد از چند ساعت

جواب: شکل مورد نظر نشان می‌دهد که کاتیون موجود در محلول با میخ آهنی واکنش داده است و فلز آن جایگزین فلز آهن شده است. در

میان گزینه‌ها فقط $Cu^{2+}_{(aq)}$ ، یعنی محلول $Cu(NO_3)_2$ ، می‌تواند با فلز آهن واکنش دهد زیرا یون $Cu^{2+}_{(aq)}$ در جدول E° پایین‌تر از Fe قرار دارد. پس گزینه‌ی (۴) درست است.



مثال ۷: کدام گزینه درست است؟

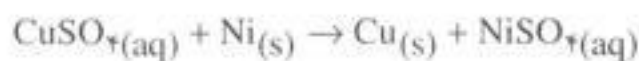
(۱) برای تهیه‌ی فلز مس می‌توان تیغه‌ای از فلز نیکل را در محلول $CuSO_4$ قرار داد.

(۲) آهن می‌تواند آلومینیم را از محلول دارای یون‌های آلومینیم خارج کند.

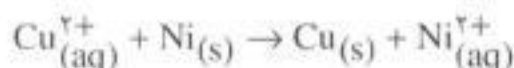
(۳) واکنش بین تیغه‌ی نقره‌ای با محلول آبی دارای یون‌های مس (II) انجام‌پذیر است.

(۴) با وارد کردن تیغه‌ای از نیکل در محلول روی سولفات، فلز روی به دست می‌آید.

جواب: اگر تیغه‌ای از فلز نیکل را در محلول $CuSO_4$ قرار دهیم، واکنش زیر انجام خواهد شد:

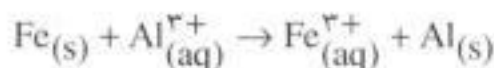


پس از حذف یون‌های ناظر (یعنی یون‌های SO_4^{2-}) از طرفین واکنش خواهیم داشت:



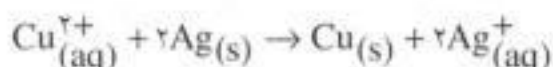
در این فرایند، کاتیون فلز پایین‌تر (یعنی Cu^{2+}) با فلز خنثی بالاتر از خود (یعنی Ni) واکنش داده است پس این واکنش یک واکنش انجام‌پذیر است. به عبارت دیگر با قرار دادن تیغه‌ای از فلز Ni(s) در محلول دارای یون $Cu^{2+}_{(aq)}$ ، فلز Cu(s) به دست می‌آید. یعنی گزینه‌ی (۱) درست است.

بررسی سایر گزینه‌ها:



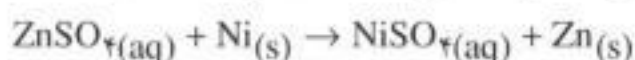
گزینه‌ی (۲): فرایند مورد نظر به صورت مقابل است:

این واکنش انجام‌پذیر نیست زیرا کاتیون فلز بالاتر (یعنی Al^{3+}) نمی‌تواند با فلز خنثی پایین‌تر از خود یعنی Fe واکنش دهد. به عبارت دیگر $Fe(s)$ نمی‌تواند $Al(s)$ را از محلول دارای یون‌های $Al^{3+}_{(aq)}$ خارج کند.

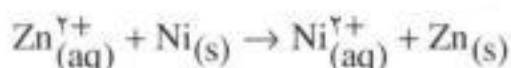


گزینه‌ی (۳): فرایند مورد نظر به صورت مقابل است:

این واکنش انجام‌پذیر نیست زیرا کاتیون فلز بالاتر (Cu^{2+}) نمی‌تواند با فلز خنثی پایین‌تر از خود (یعنی Ag) واکنش دهد.

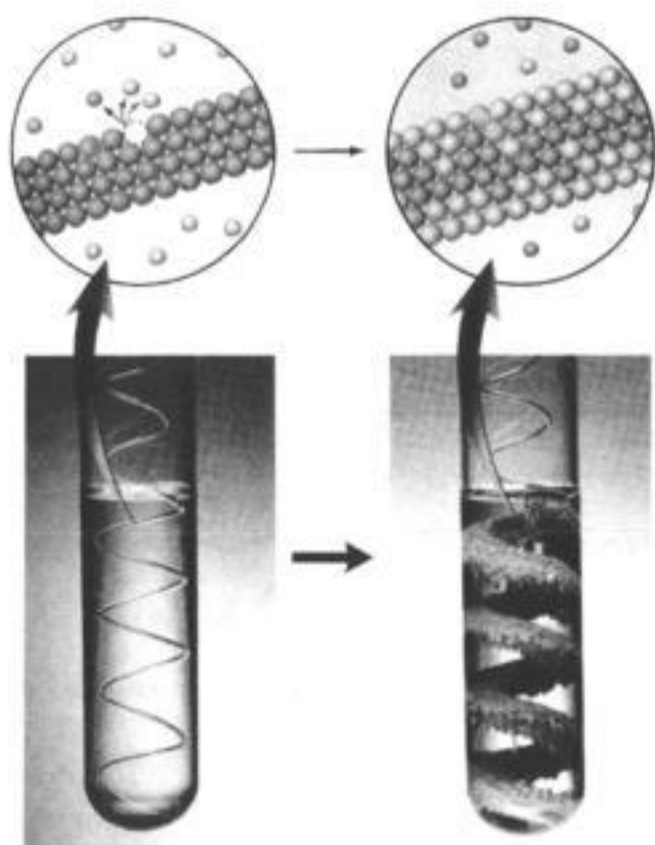


گزینه‌ی (۴): فرایند مورد نظر به صورت مقابل است:



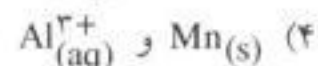
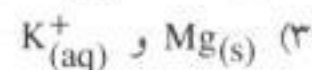
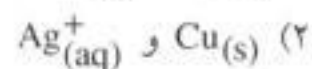
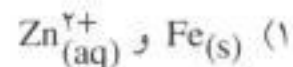
پس از حذف یون‌های ناظر از طرفین واکنش خواهیم داشت:

این واکنش انجام‌پذیر نیست زیرا کاتیون فلز بالاتر (یعنی Zn^{2+}) نمی‌تواند با فلز خنثی پایین‌تر از خود (یعنی Ni) واکنش دهد. بنابراین با وارد کردن تیغه‌ای از نیکل در محلول روی سولفات، هیچ اتفاقی نمی‌افتد و فلز روی به دست نمی‌آید.



مثال ۸: با توجه به شکل مقابل، جنس سیم فلزی و کاتیون موجود

در محلول به ترتیب کدام‌اند؟



جواب: طبق شکل داده شده، بین کاتیون موجود در محلول و سیم فلزی، واکنش انجام شده است پس گزینه‌ای درست است که شامل کاتیون فلز پایین‌تر و فلز خشی بالاتر باشد یعنی گزینه‌ی (۲) درست است.

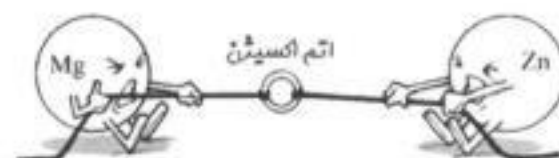
فکر کنید: به مسابقه‌ی زیر بین اتم‌های منیزیم و روی توجه کنید. با توجه به نتیجه‌ی مسابقه، به نظر شما خاصیت

کاهندگی منیزیم بیشتر است یا روی؟ چگونه به این نتیجه رسیدید؟

سکانس دوم



سکانس اول



نگهداری محلول‌ها در ظرف فلزی: در بسیاری از تست‌های کنکور سراسری و آزاد مشاهده می‌شود که از شما می‌پرسند برای نگهداری فلان محلول، ظرف موردنظر باید از جنس کدام فلز باشد. برای حل این‌گونه تست‌ها باید جمله‌ی زیر را به‌خاطر بسپارید:

نکته‌ی مهم: محلول نمک یا کاتیون یک فلز را باید در ظرفی از جنس فلز پایین‌تر (در سری E°) نگهداری

نمود.

علت این امر این است که ظرف موردنظر باید از جنس فلزی باشد که کاتیون موجود در محلول نتواند با آن واکنش دهد تا محلول و ظرف هر دو سالم باقی بمانند. به‌عنوان مثال محلولی از نقره نیترات را نمی‌توان در ظرف آلومینیومی نگهداری کرد زیرا فلز Ag در سری E° پایین‌تر از Al است و یون‌های Ag^+ می‌توانند با ظرف آلومینیومی واکنش دهند و باعث اکسایش و پوسیدگی ظرف شوند. اما محلولی از آلومینیوم نیترات را می‌توان در ظرف نقره‌ای نگهداری نمود زیرا فلز Ag در سری E° پایین‌تر از آلومینیوم است و یون‌های Al^{3+} موجود در محلول نمی‌توانند با ظرف نقره‌ای واکنش دهند.

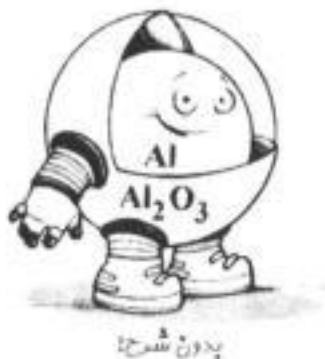
قسمت چهارم بخش ۴

زنگ زدن و خوردگی آهن

به طور کلی به تُرد و خرد شدن و فرو ریختن فلزها بر اثر اکسایش، خوردگی^۱ گفته می‌شود. خوردگی یک واژه‌ی عام است که در مورد آهن، اغلب زنگ زدن^۲ نامیده می‌شود.

آقا اجازه! چه عاملی باعث خوردگی فلزها می‌شود؟

اکسیژن عنصر بسیار واکنش‌پذیری است، به طوری که می‌تواند هر فلز (به جز فلزهای نجیب یعنی طلا، پلاتین و پالادیم) را به طور خودبه‌خودی اکسید کند. همین واکنش‌پذیری بیش از اندازه‌ی اکسیژن و تمایل طبیعی برخی فلزها مانند آهن به زنگ زدن، به مرور زمان سبب ترد شدن، خرد شدن و فرو ریختن این فلزها می‌شود. عوامل دیگری به جز اکسیژن نیز خوردگی فلزها را در پی دارند. برخی فلزها بر اثر مجاورت با آب یا یک محلول اسیدی دچار خوردگی می‌شوند. با توجه به مبحث خوردگی، می‌توان فلزها را به سه دسته تقسیم نمود.



بدون شرح!

- ۱- فلزهای نجیب: فلزهایی هستند که دچار خوردگی نمی‌شوند. این فلزها عبارت‌اند از طلا (Au)، پلاتین (Pt) و پالادیم (Pd).
- ۲- فلزهای قارونک: قارونک حرف اول فلزهای قلع، آلومینیم، روی، وانادیم، نیکل و کروم است. این فلزها در معرض اکسیژن و رطوبت، یک لایه‌ی بسیار نازک، چسبنده و محافظ ایجاد می‌کنند که مانع خوردگی آنها می‌شود.^۳

1. Corrosion
2. Rusting

۳- بسیاری از اکسیدهای فلزی (مانند FeO و Cu₂O) دارای نقایصی در شبکه‌های بلوری خود هستند. (در حقیقت دارای Crystal defects می‌باشند). به طوری که گاهی در گوشه و کنار شبکه‌ی بلوری این اکسیدها، جاهای خالی وجود دارد که فاقد یون فلز است (هر جایگاه خالی Vacant lattice site or Vacancy نامیده می‌شود). در این موارد امکان دارد که یک یون فلزی به تدریج از یک جایگاه خالی به جایگاه خالی مجاور منتقل شود و این انتقال تدریجی سرانجام باعث می‌شود که یون فلزی از لایه‌های زیرین به سطح لایه‌ی اکسید برسد و با اکسیژن هوا ترکیب شود. بدین ترتیب مرتباً به ضخامت لایه‌ی اکسید افزوده می‌شود و خوردگی ادامه می‌یابد. اما در مورد فلزهای «قارونک»، نارسایی شبکه‌ی بلوری اکسید کم و انرژی انتقال یونها زیاد است، بنابراین امکان جابه‌جایی یونها در این فلزها ناچیز است. به همین دلیل لایه‌ی نازک و محافظی از اکسید فلز (مانند Al₂O₃) پدید می‌آید که چسبنده و نفوذناپذیر است و مانع ادامه‌ی خوردگی می‌شود.

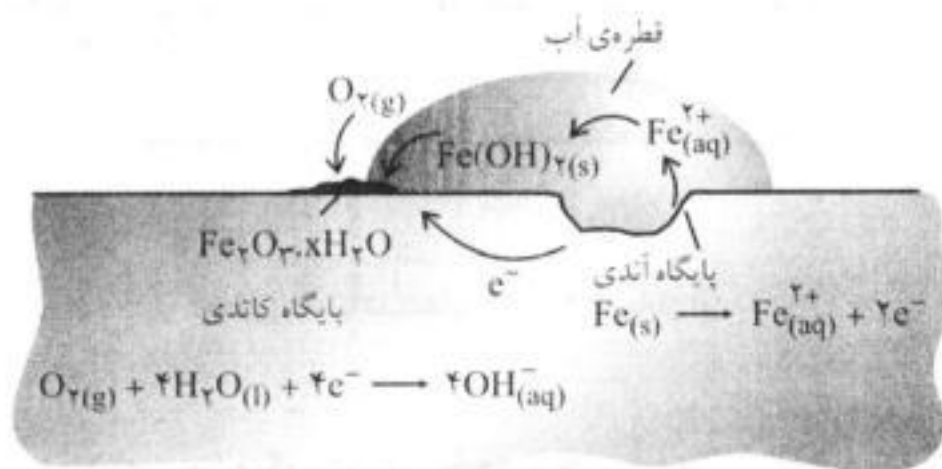


● **۳- سایر فلزها:** این دسته شامل فلزهایی مانند آهن است که در برابر عوامل خوردگی، نمی‌توانند مقاومت کنند و خورده می‌شوند. خوردگی آهن سالانه خسارت هنگفتی به اقتصاد کشورها وارد می‌کند. به طوری که در کشورهای صنعتی حدود ۲۰٪ از آهن و فولاد تولیدی برای جایگزین کردن قطعات خورده شده مصرف می‌شود. با توجه به اهمیت خوردگی آهن، لازم است که فرایند خوردگی آهن را به طور دقیق‌تر بررسی کنیم.

چگونگی خوردگی آهن

خوردگی آهن یک فرایند اکسایش - کاهش است و چگونگی انجام آن تا حدودی شبیه سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی است، بدین معنی که نیم‌واکنش اکسایش و نیم‌واکنش کاهش در دو بخش مختلف قطعه‌ی آهن رخ می‌دهند که به آن‌ها به ترتیب، پایگاه آندی و پایگاه کاتدی می‌گویند. در واقع هنگامی که آهن در معرض رطوبت قرار می‌گیرد تعداد زیادی سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی در مقیاس میکروسکوپی ایجاد می‌شوند که شامل تعداد زیادی پایگاه آندی و پایگاه کاتدی هستند. حال بیایید فرایندهای انجام شده در پایگاه آندی و نیز در پایگاه کاتدی را بررسی کنیم.

● **۱- پایگاه آندی:** آهن به طور طبیعی میل به اکسید شدن و از دست دادن الکترون دارد. بنابراین در پایگاه‌های آندی، اتم‌های آهن اکسایش می‌یابند.

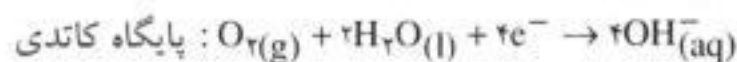


شکل (۲۵) - چگونگی زنگ زدن آهن

پایگاه آندی: $Fe(s) \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$
چنین فرایندی نمی‌تواند ادامه یابد مگر این که راهی برای دور شدن یون‌های $Fe^{2+}_{(aq)}$ از محل تشکیل خود پیدا شود و در عین حال، الکترون‌های پدید آمده نیز به نحوی مصرف شوند. می‌دانیم که آهن رسانای خوبی برای الکتریسته است بنابراین الکترون‌های اضافی، توانایی انتقال به نقاط دیگر سطح آهن را دارند. یون‌های $Fe^{2+}_{(aq)}$ نیز به کمک اندک رطوبت موجود، می‌توانند به نقاط دورتر مهاجرت کنند.

نکته: با توجه به این که فلز آهن باعث انتقال الکترون‌ها از پایگاه آندی به سمت پایگاه کاتدی می‌شود، به فلز آهن، **رسانای الکترونی یا مدار درونی** (یعنی درون آهن) می‌گویند.

● **۲- پایگاه کاتدی:** همان‌طور که اشاره کردم، آهن رسانای خوبی برای جریان برق است در نتیجه الکترون‌های تولید شده در پایگاه آندی، به سمت پایگاه کاتدی جریان می‌یابند و در آنجا اکسیژن و آب نیم‌واکنش کاتدی را به صورت زیر انجام می‌دهند.



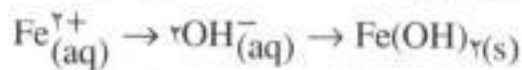
۱- در اشیای آهنی معمولی، پایگاه‌های آندی و کاتدی معمولاً آن‌قدر به یک‌دیگر نزدیک هستند که نمی‌توان آن‌ها را با چشم غیرمسطح رؤیت کرد. در نتیجه چنین به نظر می‌رسد که زنگ آهن در همه‌ی نقاط سطح مرطوب آهن پدید می‌آید.
۲- این الکترون‌ها قرار است در پایگاه‌های کاتدی مصرف شوند.



پیششید! چه عاملی تعیین می‌کند که کدام قسمت آهن، پایگاه کاتدی و کدام قسمت آن پایگاه آندی باشد؟

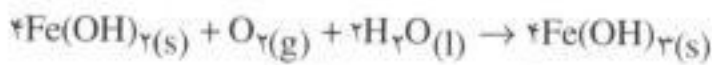
یک عامل مهم در تعیین پایگاه‌های آندی و کاتدی غلظت اکسیژن است. بدین ترتیب که پایگاه کاتدی معمولاً در نقاطی تشکیل می‌شود که غلظت اکسیژن (O_2) زیاد است. زیرا اگر غلظت اکسیژن زیاد باشد **طبق اصل لوشاتلیه**، نیم‌واکنش کاتدی در جهت رفت، بهتر انجام می‌شود و در آنجا شانس انجام نیم‌واکنش کاتدی بیش‌تر است. بدیهی است که نیم‌واکنش آندی در مناطقی رخ می‌دهد که غلظت O_2 کم‌تر است.^۱

● ۳- یون‌های $Fe^{2+}_{(aq)}$ که در پایگاه آندی تولید شده‌اند در قطره‌ی آب، جریان یافته و از پایگاه آندی به سمت پایگاه کاتدی مهاجرت می‌کنند.^۲ این یون‌ها با یون‌های $OH^{-}_{(aq)}$ که در پایگاه کاتدی تولید شده‌اند، برخورد نموده و رسوب $Fe(OH)_2(s)$ را تشکیل می‌دهند.^۳

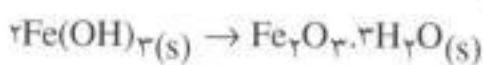


نکته: با توجه به این که قطره‌ی آب باعث انتقال یون‌ها می‌شود به آن رسانای یونی یا مدار بیرونی (یعنی بیرون از فلز آهن) می‌گویند. بدون آب مدار الکتریکی مربوط به زنگ زدن آهن کامل نیست و زنگ زدن رخ نمی‌دهد.

● ۴- در مرحله‌ی بعد رسوب $Fe(OH)_2$ نیز به وسیله‌ی اکسیژن و آب اکسایش می‌یابد و تبدیل به رسوب $Fe(OH)_3$ می‌شود. واکنش انجام شده به صورت مقابل است:



● ۵- در پایان، رسوب آهن (III) هیدروکسید، با از دست دادن آب تبدیل به آهن (III) اکسید آب‌پوشیده یا زنگ آهن می‌شود.



البته با توجه به میزان آب موجود در محیط، تعداد آب موجود در زنگ آهن ممکن است کم و زیاد شود. بنابراین معمولاً فرمول زنگ آهن را به صورت $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ نشان می‌دهد.

آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۱۹ و ۲۰ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

راه‌های جلوگیری از خوردگی آهن

امروزه روش‌های گوناگونی برای جلوگیری از خوردگی فلزها به ویژه آهن به کار می‌روند. **رنگ کردن** در و پنجره‌های آهنی و بدنه‌ی خودرو، **قیراندود کردن** سطح لوله‌های نفتی و **روکش دادن** به ظروف فلزی^۴، همگی روش‌هایی هستند که در آنها عوامل خوردگی (مانند اکسیژن، آب و یون‌ها) را از طریق ایجاد یک پوشش محافظ از فلز دور می‌کنند. یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین روش‌های محافظت فلزها **حفاظت کاتدی** است، در این‌جا به بررسی دقیق‌تر آن می‌پردازیم.

۱- در واقع چیزی شبیه سلول‌های غلظتی ایجاد می‌شود. بدین ترتیب که در مناطقی که غلظت $O_2(g)$ بیش‌تر است، پتانسیل الکترودی بزرگ‌تر است بنابراین آن نقاط، نقش کاتد را خواهند داشت. اما در مناطقی که غلظت $O_2(g)$ کم‌تر است، پتانسیل الکترودی کوچک‌تر است پس آن نقاط، آند خواهند بود.

۲- عامل مهم دیگری که در تعیین پایگاه‌های آندی نقش دارد وضعیت شبکه‌ی بلوری آهن است. برای نمونه در یک میخ آهنی، اغلب خوردگی‌ها در محل خمیدگی و یا در دو انتهای میخ آشکار می‌شود. علت این است که در زمان ساختن میخ و با به هنگام وارد کردن فشار و خم کردن فلز، نوعی درهم ریختگی در میکروکریستال‌های آهن ایجاد می‌شود که زمینه را برای اکسایش آهن فراهم می‌سازد.

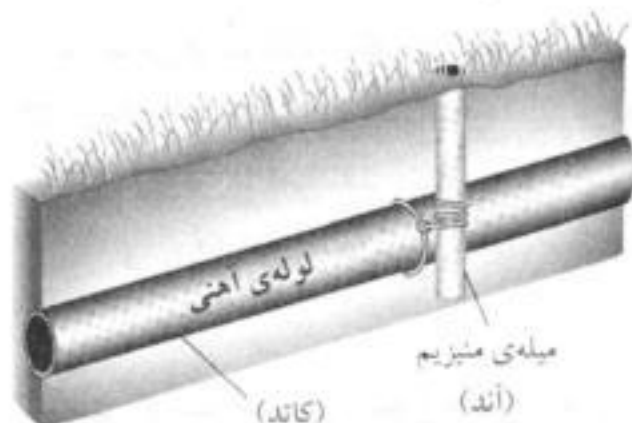
۳- توجه داشته باشید که $Fe^{2+}_{(aq)}$ یک کاتیون است پس باید از آند دور و به کاتد نزدیک شود.

۴- بررسی‌ها نشان داده‌اند که سرعت حرکت کاتیون‌های $Fe^{2+}_{(aq)}$ بیش از سرعت حرکت یون‌های $OH^{-}_{(aq)}$ است به همین دلیل محل تشکیل رسوب $Fe(OH)_2$ معمولاً به پایگاه کاتدی نزدیک‌تر است.

۵- این عمل طی فرایند برقکافت انجام می‌شود که در قسمت‌های بعد راجع به آن بحث خواهیم کرد.

حفاظت کاتدی

به طور کلی اگر دو فلز در یک محیط الکترولیت در تماس با یکدیگر قرار بگیرند فلزی که E^\ominus بزرگ‌تری دارد در نقش کاتد قرار گرفته و سالم باقی می‌ماند اما فلزی که E^\ominus کوچک‌تری دارد در نقش آند اکسایش یافته و خورده می‌شود.



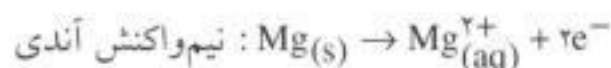
شکل (۲۶) - حفاظت کاتدی لوله‌ی آهنی توسط میله‌ای از منیزیم

حفاظت کاتدی عملی است که طی آن فلز مورد نظر خود را در مجاورت فلز دیگری قرار می‌دهند که E^\ominus آن نسبت به E^\ominus فلز اصلی کوچک‌تر (منفی‌تر) باشد تا در صورت تشکیل سلول الکتروشیمیایی، فلز اصلی در نقش کاتد سالم باقی بماند و فلز محافظ در نقش آند اکسید شود. نکته‌ی مهم در حفاظت کاتدی این است که E^\ominus فلز محافظ باید نسبت به E^\ominus فلز اصلی **کوچک‌تر (منفی‌تر)** باشد. برای حفاظت کاتدی آهن، آن را با یک فلز **فعال‌تر** مانند Mg یا Zn مجاور می‌کنند. به عنوان مثال برای محافظت لوله‌های نفت یا گاز، آن را در فواصل مختلف به میله‌هایی از جنس فلز روی متصل می‌کنند.

پیششید! لطفاً توضیح دهید که چگونه فلز روی یا منیزیم از فلز آهن محافظت می‌کند؟



فرض کنید فلز آهن و منیزیم در تماس با یکدیگر باشند و در معرض هوا و رطوبت قرار گیرند، در این صورت نوعی سلول الکتروشیمیایی تشکیل می‌شود که در آن ابتدا فلز منیزیم که E^\ominus منفی‌تری دارد در نقش آند اکسایش می‌یابد.



الکترون‌های تولید شده در نیم‌واکنش آندی، به سطح آهن که نقش کاتد را دارد منتقل می‌شوند. خُب، حالا فکر می‌کنید چه واکنشی در کاتد انجام می‌شود؟

به نظر من نیم‌واکنش کاتدی به صورت: $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Fe(s)}$ است.

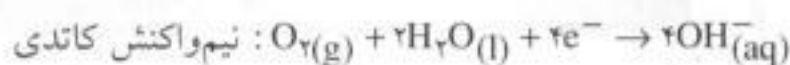


پیشنهاد شما قابل قبول نیست زیرا در محیط مورد بحث ما، یون $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ وجود ندارد بلکه اتم Fe(s) وجود دارد.

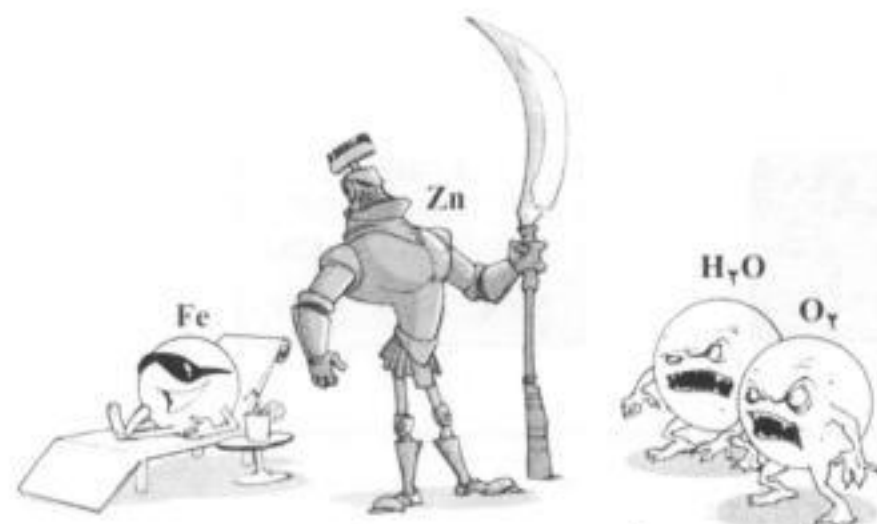
آقا پیششید! پس حتماً نیم‌واکنش کاتدی به صورت: $\text{Fe(s)} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}^{2-}(\text{aq})$ است.



پیشنهاد شما کاملاً غلط و تا حدی خنده‌دار [!] است، زیرا فلزها هیچ‌گاه یون منفی تشکیل نمی‌دهند. واقعیت این است که الکترون‌هایی که Mg در آند تولید می‌کند، به سطح آهن منتقل شده و در آنجا لاشخورها! (یعنی O_2 و H_2O) به سطح آهن حمله می‌کنند و الکترون‌ها را نوش جان می‌کنند!



توجه داشته باشید که الکترون‌هایی که H_2O و O_2 از سطح آهن جذب می‌کنند در واقع الکترون‌های خود آهن نیستند بلکه الکترون‌هایی هستند که Mg به Fe تقدیم کرده است تا Fe خود در برابر H_2O و O_2 دست نخورده باقی بماند.



در حفاظت کاتد، فلزهایی مانند روی از آهن در برابر عوامل زنگ‌زدن (H_2O و O_2) محافظت می‌کنند.



پیششید! شما قبلاً گفته بودید که کاتد الکترودی است که در آن عمل کاهش صورت می‌گیرد. پس چرا در این مورد، با این که Fe نقش کاتد را دارد اما خودش کاهیده نمی‌شود!

ببینید، ما می‌گوییم کاتد الکترودی است که در سطح آن عمل کاهش صورت می‌گیرد که این عمل کاهش ممکن است به وسیله ی کاتیون‌های فلز کاتد و یا به وسیله ی سایر ذره‌ها صورت پذیرد. از آنجایی که در سطح آهن، مولکول‌های $O_2(g)$ و $H_2O(l)$ ، کاهیده می‌شوند می‌گوییم آهن نقش کاتد را دارد. پس یادتان باشد که آهن با این که نقش کاتد را دارد اما خودش کاهیده نمی‌شود بلکه $O_2(g)$ و $H_2O(l)$ در سطح آن کاهیده می‌شوند.

حلبی و بررسی خوردگی آهن در آن

منظور از حلبی^۱، ورقه‌ی آهنی است که به وسیله‌ی لایه‌ی نازکی از فلز قلع پوشیده شده است.



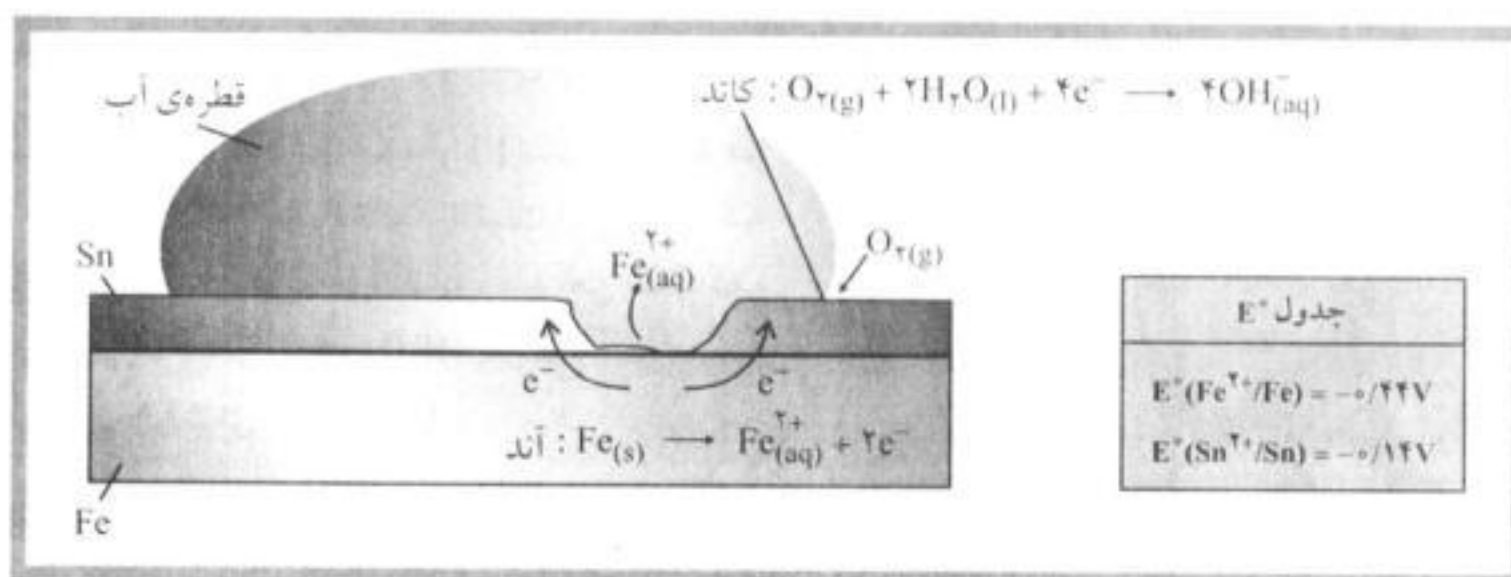
پیششید! چرا سطح ورقه‌ی آهنی را به وسیله‌ی لایه‌ی نازکی از قلع می‌پوشانند!

چون که قلع جزو فلزهای قارونک است و می‌تواند با تشکیل لایه‌ی اکسید محافظ و چسبنده، از خود و در نتیجه از آهن در برابر زنگ زدن دفاع کند. تا زمانی که در سطح حلبی خراشی ایجاد نشده است، روکش قلع از آهن محافظت می‌کند اما به محض ایجاد خراش، فلز قلع به آهن خیانت نموده و نه تنها از آهن محافظت نمی‌کند بلکه در نقش یک خائن با عوامل اجنبی (O_2 و H_2O) همکاری نموده و باعث افزایش شدت زنگ زدن آهن می‌شود!



ولی من نمی‌فهمم که چگونه قلع باعث افزایش شدت زنگ زدن آهن می‌شود!


بگذارید بررسی خود را دقیق‌تر انجام دهیم. هنگامی که در سطح حلبی خراش ایجاد می‌شود فلز آهن و فلز قلع در مجاورت اکسیژن و رطوبت یک سلول الکتروشیمیایی تشکیل می‌دهند که در آن، فلز آهن نقش آند و فلز قلع نقش کاتد را خواهد داشت، زیرا فلز قلع در جدول E^\ominus پایین‌تر از فلز آهن قرار دارد.




شکل (۲۷) - چگونگی زنگ زدن حلبی

۱- شاید شخص کنجکاوی بپرسد که چرا $H_2O(l)$ و $O_2(g)$ را که نیم‌واکنش کاتدی را انجام می‌دهند، کاتد محسوب نمی‌کنیم؟ در پاسخ باید گفت که $H_2O(l)$ و $O_2(g)$ موادی سیالی هستند و جای مستقر و ثابتی ندارند. به همین دلیل فلزی که در سطح آن $H_2O(l)$ و $O_2(g)$ الکترون می‌گیرند را به عنوان کاتد معرفی می‌کنیم. و $H_2O(l)$ و $O_2(g)$ را به عنوان واکنش دهنده‌های کاتدی معرفی می‌کنیم نه به عنوان خود کاتد.

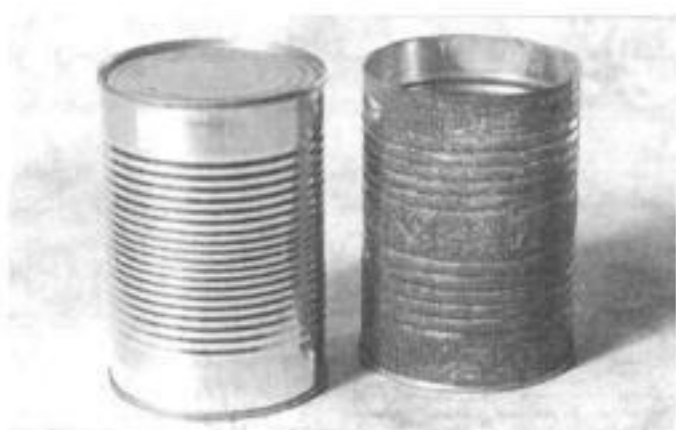
از آنجایی که آهن نقش آند را دارد، نیم‌واکنش آندی به صورت مقابل خواهد بود: $Fe(s) \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$: نیم‌واکنش آندی الکترون‌های حاصل از اکسایش آهن به سطح قلع منتقل می‌شود و در آنجا مولکول‌های O_2 و H_2O نیم‌واکنش کاتدی را انجام می‌دهند. $O_2(g) + 2H_2O(l) + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-}_{(aq)}$: نیم‌واکنش کاتدی بدین ترتیب فلز آهن در نقش آند به شدت خورده شده و زنگ می‌زند. به همین دلیل می‌گوییم حلی در برابر زنگ زدن مقاوم نیست.

پیششید! شما گفتید که فلز قلع نقش کاتد را دارد. پس چرا خود قلع در نیم‌واکنش کاتدی حضور ندارد؟! 

فرض کنید فلز قلع بخواهد نیم‌واکنش کاتدی را انجام دهد. آیا می‌توانید نیم‌واکنش کاتدی مربوطه را بنویسید؟ 


بله، فکر می‌کنم در این حالت نیم‌واکنش کاتدی به صورت: $Sn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow Sn(s)$ خواهد بود.

متأسفم! این نیم‌واکنش اصلاً مورد قبول نیست زیرا حلی شامل فلزهای $Fe(s)$ و $Sn(s)$ است و در محیط مورد نظر یون $Sn^{2+}_{(aq)}$ وجود ندارد. با توجه به این که یون $Sn^{2+}_{(aq)}$ در محیط حضور ندارد، نیم‌واکنش کاتدی توسط مولکول‌های $O_2(g)$ و $H_2O(l)$ انجام می‌شود!



(i) (b)


شکل (۲۸) - تصویری از حلی آ - قبل از زنگ زدن؛
ب - بعد از زنگ زدن

پیششید! حال که فلز قلع در نیم‌واکنش کاتدی حضور ندارد پس چرا قلع را به عنوان کاتد معرفی می‌کنیم؟! 

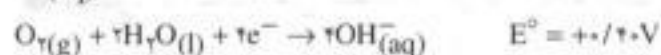
همان‌طور که قبلاً اشاره کردم، کاتد محلی است که در آن فرایند کاهش یا گرفتن الکترون انجام می‌شود. از آنجایی که الکترون‌های تولید شده توسط آهن، به سطح قلع منتقل شد و نیم‌واکنش کاتدی در سطح قلع انجام شد، فلز قلع را به عنوان کاتد معرفی می‌کنیم. پس توجه داشته باشید که فلز قلع با این که نقش کاتد را دارد اما خودش کاهش نمی‌شود بلکه در سطح آن مولکول‌های H_2O و O_2 کاهش می‌شوند.

آهن گالوانیزه یا آهن سفید و چگونگی حفاظت آهن در آن

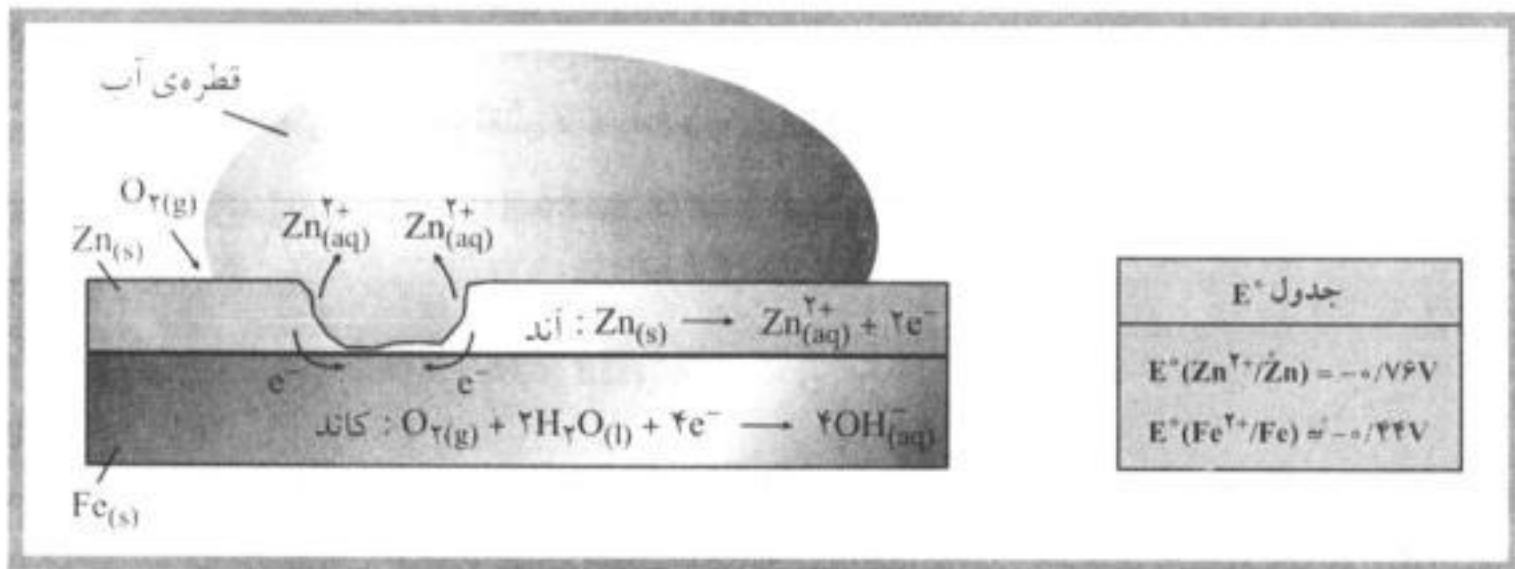
منظور از آهن گالوانیزه^۱ یا آهن سفید، ورقه‌ای آهنی است که به وسیله‌ی لایه‌ی نازکی از فلز روی پوشیده شده است. از آنجایی که فلز روی جزو فلزهای قارونک است می‌تواند با تشکیل لایه‌ی اکسید محافظ و چسبنده، از خود و در نتیجه از آهن در برابر زنگ زدن دفاع کند.

پیششید! در مورد قلع هم همین‌طور بود، ولی با ایجاد خراش همگی کارها خراب شد و فلز آهن به شدت زنگ زد. آیا در مورد آهن گالوانیزه نیز همین‌طور است؟ 

۱- البته حتی اگر یون $Sn^{2+}_{(aq)}$ نیز در محیط واکنش حضور داشت در رقابت کاتدی، در برابر مولکول‌های $O_2(g)$ و $H_2O(l)$ بازنده می‌شد، زیرا E° مربوط به یون $Sn^{2+}_{(aq)}$ از E° مربوط به مولکول‌های $O_2(g)$ و $H_2O(l)$ کوچک‌تر است.

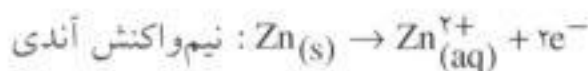


خیر، در آهن سفید، فلز روی نه تنها قبل از ایجاد خراش از آهن محافظت می‌کند، بلکه هنگامی که در سطح آهن سفید خراش ایجاد می‌شود نیز هم‌چنان در نقش یک محافظ باوفا (!) از آهن محافظت می‌کند. برای بررسی دقیق‌تر، فرض می‌کنیم خراشی در سطح آهن گالوانیزه ایجاد شده است. در این صورت فلز آهن و فلز روی در مجاورت اکسیژن و رطوبت یک سلول الکتروشیمیایی تشکیل می‌دهند که در آن، فلز آهن نقش کاتد و فلز روی نقش آند را خواهد داشت، زیرا فلز آهن در جدول E° پایین‌تر از فلز روی قرار دارد.

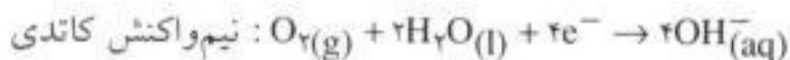


شکل (۲۹) - نحوه‌ی مقاومت آهن گالوانیزه در برابر زنگ زدن

از آنجایی که فلز روی نقش آند را دارد، نیم‌واکنش آندی به صورت مقابل خواهد بود.




الکترون‌های حاصل از اکسایش روی به سطح آهن منتقل شده و در آنجا مولکول‌های O_2 و H_2O نیم‌واکنش کاتدی را انجام می‌دهند.



بدین ترتیب فلز آهن در نقش کاتد، سالم و دست نخورده باقی می‌ماند. لازم به ذکر است که فلز آهن با این که نقش کاتد را دارد اما خودش کاهیده نمی‌شود بلکه در سطح آن، مولکول‌های $\text{O}_2(\text{g})$ و $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ نیم‌واکنش کاتدی را انجام می‌دهند. با توجه به این توضیحات، آهن سفید یا آهن گالوانیزه در برابر عوامل زنگ زدن و خوردگی مقاومت می‌کند.

بیخشید! به نظر می‌رسد که بعد از مدتی لایه‌ی روی از بین می‌رود و فلز آهن بدون محافظ می‌ماند. در نتیجه از آن به بعد

آهن شروع به زنگ زدن و خورده شدن می‌کند. درست گفتیم؟! 

خیر! فلز روی در عین حال که یک محافظ باوفا و فداکار برای آهن است، خیلی باعرضه (!!) نیز هست و می‌تواند از خود در برابر عوامل خوردگی دفاع کند. یادآوری می‌کنم که فلز روی جزو فلزهای قارونک است بنابراین با تشکیل لایه‌ی اکسید محافظ و چسبنده می‌تواند در برابر عوامل خوردگی مقاومت کند.

بیخشید! فلز روی چگونه لایه‌ی اکسید محافظ و چسبنده ایجاد می‌کند؟ 


یون‌های $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ که در مناطق آندی تولید شده‌اند به طرف نقاط کاتدی (یعنی به سمت خراش) مهاجرت کرده و در ترکیب با یون‌های $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ تولید رسوب Zn(OH)_2 می‌کنند که این رسوب نیز با از دست دادن آب تبدیل به ZnO می‌شود. این اکسید بعد از مدتی سطح خراش را می‌پوشاند و مانع خوردگی می‌شود.

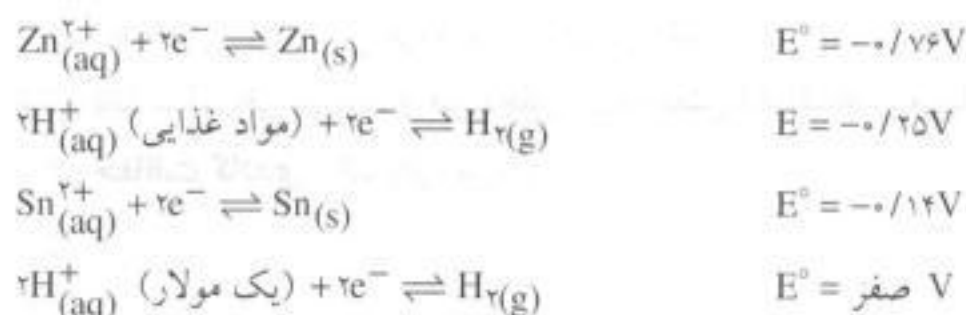
● **تذکر:** با اینکه آهن سفید در برابر زنگ زدن مقاوم است و حلی در برابر زنگ زدن آسیب‌پذیر است اما برای ساختن قوطی‌های کنسرو مواد خوراکی و کمپوت‌ها از حلی استفاده می‌شود، زیرا اسیدهای میوه و به‌طور کلی اسیدهای مواد خوراکی بر فلز قلع اثر

نمی‌کنند و مواد غذایی در مجاورت فلز قلع برای مدت بیشتری محفوظ می‌مانند. اما اگر قوطی‌های مواد غذایی را از جنس آهن سفید بسازیم، اسیدهای موجود در مواد غذایی می‌توانند با فلز روی واکنش دهند و باعث ورود کاتیون Zn^{2+} به داخل مواد غذایی و فاسد شدن آن‌ها شوند. در این صورت به عنوان مثال باید روی قوطی کنسرو لوبیا نوشت: **کنسرو لوبیا با طعم Zn!**



پیششید! در جدول E° ، نیم‌واکنش $(2H^+ / H_2)$ پایین‌تر از نیم‌واکنش‌های (Zn^{2+} / Zn) و نیز (Sn^{2+} / Sn) قرار دارد پس قاعدتاً H^+ باید بتواند با فلز قلع نیز واکنش دهد. پس چرا می‌گویید H^+ موجود در مواد خوراکی بر قلع موجود در حلبی اثری نمی‌گذارد؟!


در جدول E° ، نیم‌واکنش $(2H^+ / H_2)$ که پایین‌تر از نیم‌واکنش (Sn^{2+} / Sn) قرار دارد دارای شرایط استاندارد است یعنی در آن غلظت $H^+_{(aq)}$ یک مولار است. اما خوشبختانه غلظت $H^+_{(aq)}$ در مواد خوراکی یک مولار نیست (محلولی که غلظت $H^+_{(aq)}$ در آن یک مولار است خاصیت اسیدی بسیار شدیدی دارد و خوردن مقدار زیادی از آن می‌تواند باعث باطل شدن شناسنامه شود یعنی ). از آنجایی که غلظت $H^+_{(aq)}$ در مواد خوراکی خیلی کم‌تر از یک مولار است، پتانسیل الکترودی چیزی بین پتانسیل الکترودی قلع و روی (مثلاً $-0.25V$) است. به همین دلیل $H^+_{(aq)}$ موجود در مواد غذایی با فلز روی واکنش می‌دهد اما بر فلز قلع بی‌اثر است.



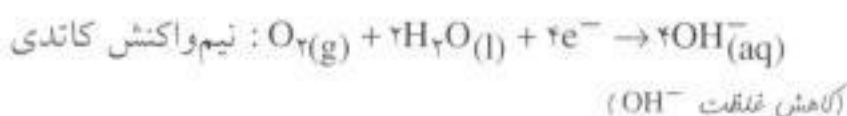
آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۲۱ و ۲۲ در پایان این بخش را حل بفرمایید.



اثر عوامل مختلف روی سرعت خوردگی آهن

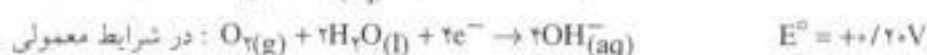
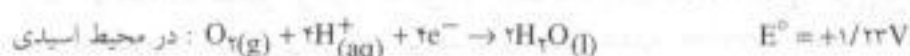
● ۱- وجود محیط اسیدی، یعنی افزایش غلظت $H_3O^+_{(aq)}$ ، سرعت زنگ زدن را زیاد می‌کند زیرا در محیط اسیدی غلظت $OH^-_{(aq)}$ کم است و طبق اصل لوشاتلیه نیم‌واکنش کاتدی در جهت جابه‌جا شده و با میل بیشتری انجام می‌شود، در نتیجه سرعت زنگ زدن افزایش می‌یابد و .

وابه پایی واکنش در جهت رفت



● ۲- وجود محیط بازی، یعنی افزایش غلظت $OH^-_{(aq)}$ ، سرعت زنگ زدن را کم می‌کند زیرا در محیط بازی غلظت $OH^-_{(aq)}$ زیاد است و طبق اصل لوشاتلیه نیم‌واکنش کاتدی در جهت برگشت جابه‌جا شده و با میل کم‌تری انجام می‌گیرد به همین دلیل سرعت زنگ

۱- اگر غلظت $H_3O^+_{(aq)}$ از حد معینی بیشتر باشد، نیم‌واکنش کاتدی تغییر می‌کند و به صورت مقابل انجام می‌شود.

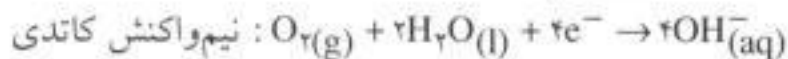


همان‌طور که مشاهده می‌شود در محیط‌های اسیدی، E° مربوط به نیم‌واکنش کاتدی بزرگ‌تر است به همین دلیل در محیط اسیدی الکترون‌های آهن با شدت بیشتری جذب و مصرف می‌شوند که این امر خوردگی آهن را تشدید می‌کند.

۲- عامل دیگری که باعث می‌شود وجود محیط اسیدی، یعنی $H_3O^+_{(aq)}$ ، سرعت زنگ زدن را زیاد کند این است که محلول اسیدی نسبت به آب خالص، الکترولیت بهتری است و در محیط الکترولیت نیز سرعت خوردگی و زنگ زدن افزایش می‌یابد.

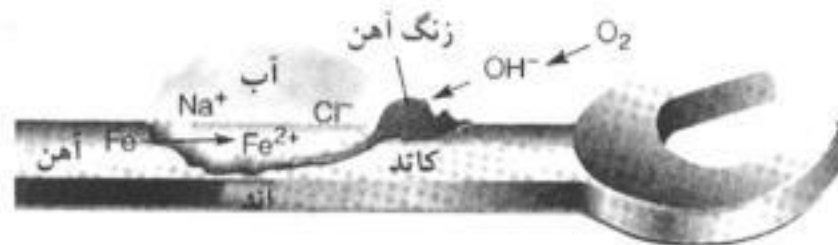
زدن کاهش می‌یابد!

پایه‌هایی واکنش در جهت برگشت



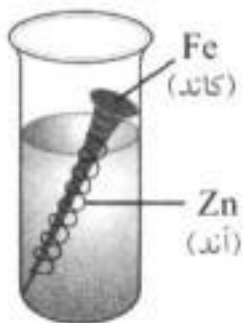
(افزایش غلظت OH^-)

● ۳- وجود نمک‌های محلول (مانند $NaCl$ ، $NaNO_3$ و...) سرعت زنگ زدن را زیاد می‌کند زیرا این نمک‌ها ایجاد محلول الکترولیت می‌کنند و در محیط الکترولیت نیز مبادله‌ی الکترون بین آهن و عوامل خوردگی (H_2O و O_2) سریع‌تر و راحت‌تر انجام می‌شود و این امر به افزایش سرعت خوردگی کمک می‌کند.

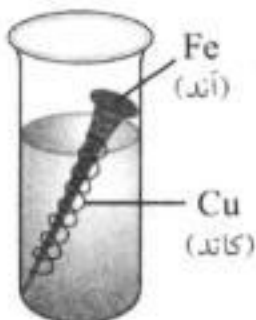


شکل (۳۰) - وجود محلول‌های الکترولیت (مانند $NaCl$) باعث افزایش سرعت زنگ زدن وسایل آهنی می‌شوند.

● ۴- اگر آهن در مجاورت فلزی قرار گیرد که E° آن نسبت به E° آهن کوچک‌تر (منفی‌تر) است (مانند منیزیم، منگنز یا روی) آهن مورد نظر زنگ نمی‌زند زیرا در سلول الکتروشیمیایی تشکیل شده فلز آهن در نقش کاتد سالم باقی می‌ماند و فلز مجاور آن در نقش آند اکسایش می‌یابد. در این حالت در واقع فلز آهن بر اثر حفاظت کاتدی سالم باقی می‌ماند.



● ۵- اگر آهن در مجاورت فلزی قرار گیرد که E° آن نسبت به E° آهن بزرگتر (مثبت‌تر) است (مانند قلع یا مس) آهن مورد نظر به شدت زنگ می‌زند زیرا در این حالت آهن نقش آند را داشته و به شدت اکسایش می‌یابد و خورده می‌شود.



آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۲۳ و ۲۴ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

۱- افزایش غلظت $OH^-(aq)$ از جنبه‌ی دیگری نیز باعث کاهش سرعت زنگ زدن می‌شود و آن این است که در حضور یون‌های $OH^-(aq)$ به میزان کافی، رسوب‌های $Fe(OH)_2$ و نیز $Fe(OH)_3$ تشکیل می‌شوند که این رسوب‌ها به صورت یک لایه یا رویه بر سطح فلز آهن قرار گرفته و تا حدودی سرعت زنگ زدن را کاهش می‌دهند زیرا از دسترسی فلز آهن به الکترولیت جلوگیری می‌کنند. این پدیده را «پاسیو شدن» (Passivation region) می‌نامند. میزان پاسیو شدن یک فلز به استحکام، پیوستگی و یکنواختی لایه‌ی هیدروکسید آن فلز بستگی دارد.

۲- در واقع نمک‌هایی مانند $NaCl$ ، چیزی شبیه پل نمکی در سلول‌های گالوانی عمل می‌کنند. بدین ترتیب که آنیون‌های نمک (مانند Cl^-) به طرف نقاط کاتدی مهاجرت می‌کنند تا بار مثبت ناشی از تجمع یون‌های $Fe^{2+}(aq)$ را خنثی کنند. کاتیون‌های نمک (مانند Na^+) به طرف نقاط کاتدی مهاجرت می‌کنند تا بار منفی ناشی از تجمع یون‌های $OH^-(aq)$ را خنثی کنند. با خنثی شدن پایگاه‌های آندی و کاتدی، این مناطق در سری بعد راحت‌تر می‌توانند یون‌های جدید Fe^{2+} و OH^- را تولید کنند در نتیجه سرعت زنگ زدن افزایش می‌یابد.



در فرآیند الکترولیز، انرژی الکتریکی به انرژی شیمیایی تبدیل می‌شود. این فرآیند در یک محلول الکترولیت یا در یک ماده جامد انجام می‌گیرد. در این فرآیند، یون‌های موجود در محلول یا ماده جامد، به قطب‌های الکترودها مهاجرت می‌کنند و واکنش‌های شیمیایی رخ می‌دهند. این واکنش‌ها می‌تواند منجر به تولید گاز، رسوب یا تغییر در ماده شود.



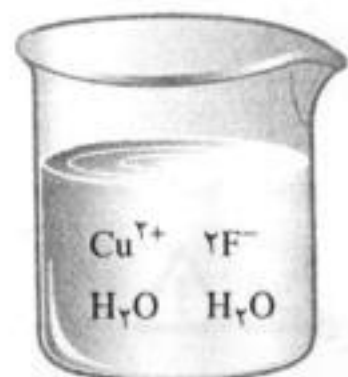
قسمت پنجم بخش ۴

برقکافت (الکترولیز)

برقکافت یا الکترولیز^۱ فرایندی است که طی آن با عبور دادن جریان برق از درون محلول الکترولیت، یک واکنش شیمیایی در جهتی خلاف جهت طبیعی انجام می‌شود به عبارت دیگر در فرایند برقکافت (الکترولیز) باید مقداری انرژی الکتریکی از یک منبع بیرونی (مثلاً یک باتری) مصرف شود تا یک واکنش شیمیایی غیرخودبه‌خودی انجام گیرد. دستگاهی که در آن برقکافت یا الکترولیز انجام می‌شود را **سلول الکتروشیمیایی الکترولیتی** می‌نامند.

برای این که فرایند برقکافت را به خوبی یاد بگیرید، ابتدا برقکافت محلول مس (II) فلوئورید (CuF_2) در آب را بررسی می‌کنیم و سپس نکته‌های کلی مربوط به فرایند برقکافت را ذکر می‌کنیم.

برقکافت محلول آبی CuF_2

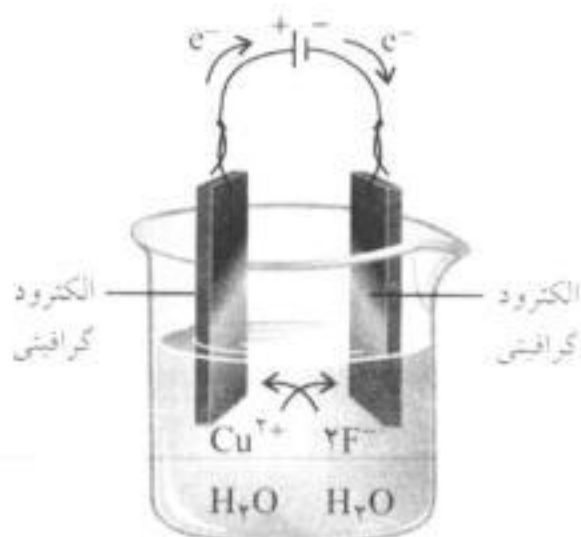


برای برقکافت محلول CuF_2 ، ابتدا در یک ظرف (مثلاً یک بشر) مقداری CuF_2 را در آب حل می‌کنیم. حال دو الکترود گرافیتی را در محلول قرار داده و آن‌ها را با سیم به باتری متصل می‌کنیم. همان‌طور که می‌دانید باتری را با دو خط نمایش می‌دهند که خط بلند نشان‌دهنده قطب مثبت (+) و خط کوتاه نشان‌دهنده قطب منفی (-) است.

پیششید! چرا الکترودها را از جنس گرافیت انتخاب کردید؟

زیرا گرافیت فعالیت شیمیایی بسیار کمی دارد و اغلب با مواد موجود در محلول الکترولیت واکنش نمی‌دهد و در ضمن رسانایی الکتریکی خوبی نیز دارد و جریان برق را به خوبی از باتری به محلول الکترولیت منتقل می‌کند.^۲

۱. Electrolysis
۲- در کتاب درسی سال‌های گذشته، علاوه بر گرافیت از زغال یا پلاتین نیز به عنوان الکترود در فرایند برقکافت استفاده می‌شد، زیرا زغال و پلاتین نیز فعالیت شیمیایی کم و رسانایی الکتریکی خوبی دارند.

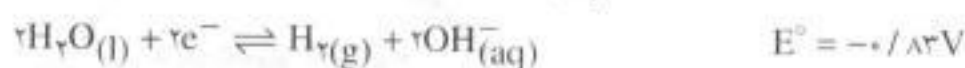


ماجرای از قطب منفی باتری آغاز می‌شود! باتری مولد جریان برق است و الکترون‌ها از قطب منفی باتری خارج شده و در سطح الکتروود سمت راست بار منفی ایجاد می‌کنند. این امر باعث می‌شود که یون‌های $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ به سمت الکتروود سمت راست مهاجرت کنند و در آنجا بین یون‌های $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ و مولکول‌های H_2O که به عنوان حلال در همه جای محلول حضور دارند، رقابتی برای گرفتن الکترون ایجاد می‌شود.

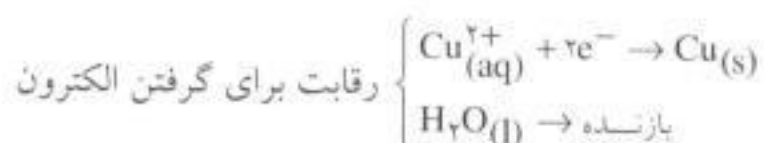
از کجا بفهمیم که در رقابت بین یون‌های $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ و مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$:

برای گرفتن الکترون، کدام یک برنده می‌شوند؟

برای پاسخ به این سؤال، ابتدا بهتر است نگاهی به جدول ۱ بیاندازیم تا مقادیر E° را برای $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ و $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ با یکدیگر مقایسه کنیم:



همان‌طور که قبلاً توضیح دادیم هر چه مقدار E° بزرگ‌تر (مثبت‌تر) باشد گونه‌ی سمت چپ، اکسنده‌ی (الکترون گیرنده‌ی) قوی‌تری است پس $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ که E° بزرگ‌تری دارد نسبت به $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ، الکترون گیرنده‌ی قوی‌تری است، در نتیجه در رقابت برای گرفتن الکترون، یون‌های $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ برنده می‌شوند.



حالا خوب دقت کنید! همان‌طور که در مبحث سلول‌های گالوانی اشاره کردم، الکتروودی که در آن عمل کاهش (گرفتن الکترون) انجام می‌شود را **کاتد** می‌نامیم. پس در این دستگاه، الکتروود سمت راست، کاتد است زیرا در سطح آن یون‌های $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ الکترون می‌گیرند و کاهش می‌شوند. از طرفی الکتروود سمت راست به قطب منفی (-) باتری متصل است و تراکم نسبی الکترون در سطح آن (در مقایسه با الکتروود سمت چپ) بیش‌تر است پس الکتروود سمت راست قطب منفی (-) است. همان‌طور که مشاهده می‌کنید در سلول‌های الکتروشیمیایی الکتروولیتی (برقکافت) برخلاف سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی، کاتد نقش قطب منفی (-) را دارد.

بیخشید! با توجه به این که در تست‌های برقکافت، جدول E° را به ما نمی‌دهند، از کجا بفهمیم که در رقابت کاتدی برای

گرفتن الکترون، کدام گونه برنده و کدام گونه بازنده می‌شود؟

برای حل تست‌های برقکافت، با توجه به جدول E° باید نکته‌ی زیر را حفظ کنید.

نکته‌ی مهم: در فرایند برقکافت، در رقابت کاتدی برای گرفتن الکترون، مولکول‌های H_2O نسبت به

کاتیون‌های گروه‌های ۱ و ۲، $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$ و $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$ برنده هستند و در سایر موارد مولکول‌های H_2O را بازنده در نظر

می‌گیریم!

و اما ادامه‌ی ماجرا! الکتروود سمت چپ به قطب مثبت باتری متصل است و تراکم نسبی الکترون در سطح آن (در مقایسه با الکتروود سمت راست) کم‌تر است پس الکتروود سمت چپ نقش قطب مثبت (+) را دارد. از طرفی به دلیل مصرف یون‌های $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ در الکتروود

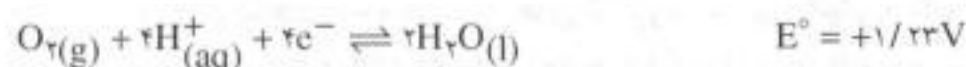
۱- با نگاهی به جدول E° می‌توان دریافت که کاتیون‌های گروه‌های ۱ و ۲، Al^{3+} و Mn^{2+} نسبت به مولکول H_2O ، دارای E° کوچک‌تری (منفی‌تری) هستند به همین دلیل می‌گوییم در رقابت برای گرفتن الکترون، کاتیون‌های مذکور نسبت به مولکول H_2O برنده هستند.

سمت راست، محلول الکترولیت دارای بار منفی می‌شود و یون‌های $F^-(aq)$ به طرف الکتروود سمت چپ مهاجرت می‌کنند تا با از دست دادن الکترون، تعادل بار الکتریکی محلول را حفظ کنند. اما در اطراف الکتروود سمت چپ، مولکول‌های $H_2O(l)$ نیز حضور دارند. پس بین یون‌های $F^-(aq)$ و مولکول‌های $H_2O(l)$ رقابتی برای از دست دادن الکترون ایجاد می‌شود.

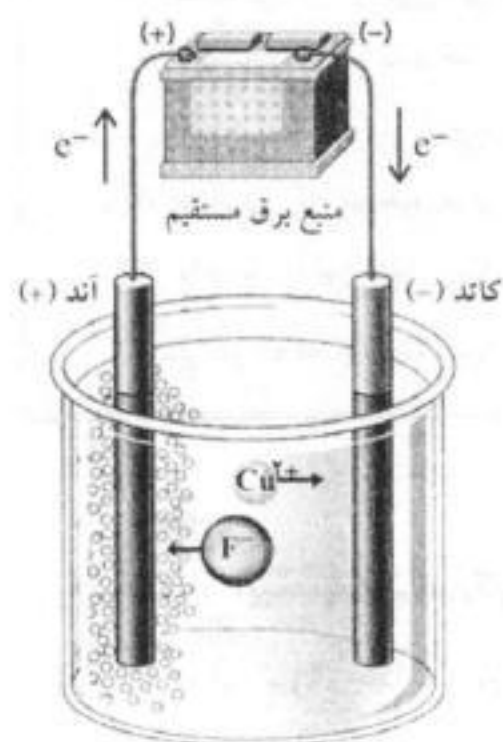
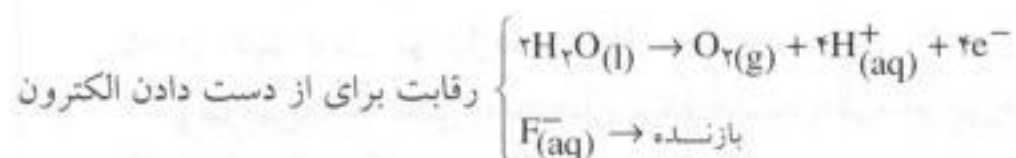


حالا از کجا بفهمیم که در رقابت بین یون‌های $F^-(aq)$ و مولکول‌های $H_2O(l)$ برای از دست دادن الکترون، کدام یک برنده می‌شوند؟

برای پاسخ به این سؤال نیز، ابتدا نگاهی به جدول (۱) یعنی جدول E° بیندازیم. در جدول مزبور، نیم‌واکنش‌های مورد نظر ما چنین هستند:



همان‌طور که قبلاً توضیح دادم هر چه مقدار E° کوچک‌تر باشد گونه‌ی سمت راست، کاهنده‌ی (الکترون دهنده‌ی) قوی‌تری است پس $H_2O(l)$ نسبت $F^-(aq)$ ، الکترون‌دهنده‌ی قوی‌تری است، در نتیجه در رقابت برای از دست دادن الکترون، مولکول‌های $H_2O(l)$ برنده می‌شوند.



شکل (۳۱) - دستگاه برقکافت محلول CuF_2 آبی

حالا خوب حواستان را جمع کنید! همان‌طور که در مبحث سلول‌های گالوانی توضیح دادم، الکتروودی که در آن، عمل اکسایش (از دست دادن الکترون) انجام می‌شود **آند** نام دارد. پس در این دستگاه، الکتروود سمت چپ، آند است زیرا در سطح آن مولکول‌های $H_2O(l)$ اکسایش می‌یابند. از طرفی قبلاً اشاره کردیم که الکتروود سمت چپ نقش قطب مثبت (+) را دارد زیرا تراکم نسبی الکترون در سطح آن (در مقایسه با الکتروود سمت راست) کم‌تر است. همان‌طور که مشاهده می‌کنید در سلول‌های الکتروشیمیایی الکترولیتی (برقکافت) برخلاف سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی، آند نقش قطب مثبت (+) را دارد.



پیششید! در حل تست‌های برقکافت، که جدول E° را به ما نمی‌دهند، از کجا بفهمیم که در رقابت آندی برای از دست دادن الکترون، چه گونه‌ای برنده و چه گونه‌ای بازنده می‌شود؟

برای حل تست‌های برقکافت باید نکته‌ی زیر را حفظ کنید.



نکته‌ی مهم: در فرایند برقکافت، در رقابت آندی برای از دست دادن الکترون، مولکول‌های H_2O نسبت به بنیان‌های اکسیژن‌دار معروف (مانند SO_4^{2-} ، NO_3^- و PO_4^{3-})، یون F^- و نیز یون Cl^- رقیق یا استاندارد برنده هستند و در سایر موارد مولکول‌های H_2O را بازنده در نظر می‌گیریم.

بررسی تغییرات pH ضمن برقکافت محلول CuF_2 : همان‌طور که می‌دانید، pH تابع غلظت H^+ و OH^- است. ضمن برقکافت CuF_2 ، در آند یون‌های $H^+(aq)$ تولید می‌شوند اما در اطراف کاتد یون‌های $H^+(aq)$ یا $OH^-(aq)$ تولید یا مصرف نمی‌شوند پس در

مجموع غلظت $H^+_{(aq)}$ در محلول الکترولیت افزایش می‌یابد و در نتیجه pH محلول به تدریج کم می‌شود.



آقا اجازه! حالا که چی؟! این فرایند برقکافت به چه دردی می‌خوره!!

به طور کلی هدف از انجام فرایند برقکافت، رسیدن به یک سری محصولات شیمیایی است. به عنوان مثال در برقکافت محلول CuF_2 در کاتد فلز مس و در آند گاز اکسیژن به دست آمد. حال بگذارید یک جمع‌بندی در مورد فرایند برقکافت داشته باشیم.

جمع‌بندی: در مورد فرایند برقکافت باید به موارد زیر توجه نمود.

- ۱- در برقکافت برخلاف سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی، کاتد نقش قطب منفی (-) و آند نقش قطب مثبت (+) را دارد.
- ۲- جهت حرکت الکترون‌ها در خارج از الکترولیت، از آند به سمت کاتد است.
- ۳- برق مصرفی در فرایند برقکافت باید جریان مستقیم باشد نه متناوب. زیرا اگر از جریان متناوب استفاده کنیم قطب‌های مثبت و منفی دائماً عوض می‌شوند و کار دستگاه مختل می‌شود.
- ۴- در رقابت کاتدی، مولکول‌های H_2O نسبت به کاتیون‌های گروه‌های ۱ و ۲، $Al^{3+}_{(aq)}$ و $Mn^{2+}_{(aq)}$ برنده هستند و در سایر موارد مولکول‌های H_2O را بازنده در نظر می‌گیریم.
- ۵- در رقابت آندی، مولکول‌های H_2O نسبت به بنیان‌های اکسیژن‌دار معروف (مانند SO_4^{2-} ، NO_3^- و PO_4^{3-})، یون F^- و نیز یون Cl^- رقیق یا استاندارد برنده هستند و در سایر موارد مولکول‌های H_2O را بازنده در نظر می‌گیریم.
- ۶- هنگامی که مولکول‌های H_2O در رقابت کاتدی برنده می‌شوند واکنش کاهنده شدن آن‌ها را به صورت زیر می‌نویسیم. (این واکنش را باید حفظ کنید.)

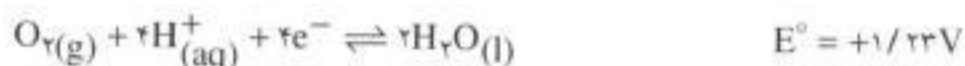
$$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$$
 بر اثر انجام این واکنش، یون $OH^-(aq)$ تولید می‌شود که این امر به افزایش pH محلول کمک می‌کند.
- ۷- هنگامی که مولکول‌های H_2O در رقابت آندی برنده می‌شوند واکنش اکسایش آن‌ها را به صورت زیر می‌نویسیم (این واکنش را نیز حتماً حفظ کنید).

$$2H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 2H^+_{(aq)} + 2e^-$$
 بر اثر انجام این واکنش، یون $H^+_{(aq)}$ تولید می‌شود که این امر به کاهش pH محلول کمک می‌کند.



پیششید! چرا در رقابت آندی یون $Cl^-(aq)$ باید رقیق یا استاندارد باشد؟

برای پاسخ به این سؤال ابتدا به نیم‌واکنش‌های زیر توجه فرمایید:



حال به نظر شما $Cl^-(aq)$ کاهنده‌ی قوی‌تری است یا $H_2O(l)$ ؟

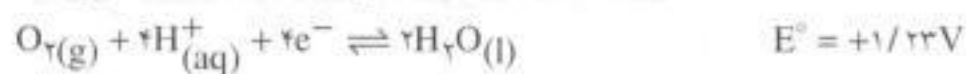
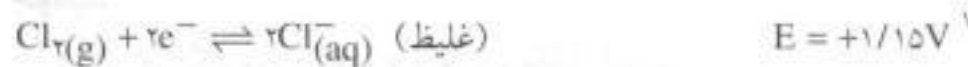


هر چه مقدار E° کوچک‌تر باشد، گونه‌ی سمت راست کاهنده‌ی قوی‌تری است. پس $H_2O(l)$ نسبت به $Cl^-(aq)$

کاهنده‌ی بهتری است.

بله، به همین دلیل است که در رقابت آندی مولکول‌های $H_2O(l)$ نسبت به یون‌های $Cl^-(aq)$ برنده هستند. اما توجه داشته باشید که مقدار E° در شرایط استاندارد، یعنی در حالتی که غلظت $Cl^-(aq)$ ، یک مولار است اندازه‌گیری شده است. با تغییر غلظت $Cl^-(aq)$ مقدار پتانسیل الکترودی آن نیز تغییر می‌کند بدین ترتیب که هر چه غلظت $Cl^-(aq)$ بیش‌تر باشد، طبق اصل لوشاتلیه نیم‌واکنش مربوطه

در جهت برگشت جابه‌جا شده و تعادل برای از دست دادن الکترون بیش‌تر و در نتیجه مقدار پتانسیل الکترودی کوچک‌تر می‌شود. حال فرض کنید غلظت $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ را آنقدر افزایش دهیم تا مقدار پتانسیل الکترودی آن از $+1/36$ ولت به $+1/15$ ولت کاهش یابد. در این صورت، بار دیگر به نیم‌واکنش‌های مقابل توجه بفرمایید:



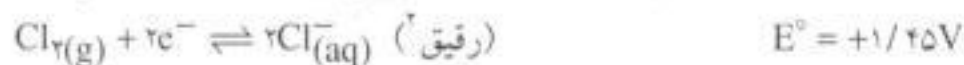
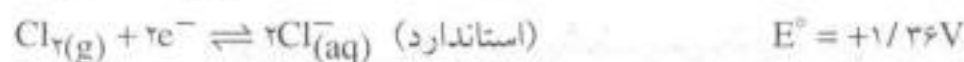
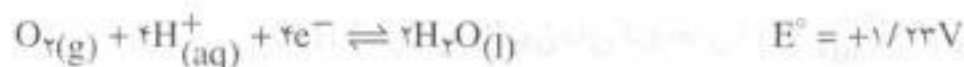
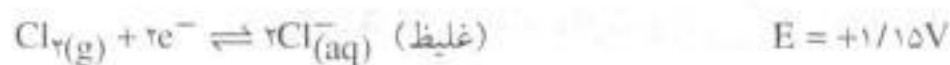
حال به نظر شما $\text{Cl}^-_{(\text{غلیظ})}$ کاهنده‌ی قوی‌تری است یا $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ؟



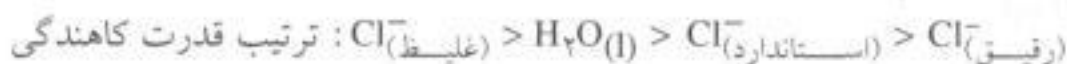
: با توجه به این که پتانسیل الکترودی $\text{Cl}^-_{(\text{غلیظ})}$ از پتانسیل الکترودی $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ کوچک‌تر است، نتیجه می‌گیریم که

$\text{Cl}^-_{(\text{غلیظ})}$ نسبت به $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ کاهنده‌ی قوی‌تری است.

بله، به همین دلیل است که می‌گوییم اگر $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ غلیظ باشد، یون‌های $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ در رقابت آندی نسبت به مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ برنده می‌شوند. اما اگر $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ رقیق یا استاندارد باشد، مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ برنده می‌شوند. به طور خلاصه به مقادیر پتانسیل الکترودی زیر توجه بفرمایید:



هر چه مقدار پتانسیل الکترودی کوچک‌تر باشد، گونه‌ی سمت راست نیم‌واکنش، کاهنده‌ی قوی‌تری است پس:



همان‌طور که ملاحظه می‌کنید H_2O نسبت به Cl^- رقیق یا استاندارد کاهنده‌ی قوی‌تری است به همین دلیل است که می‌گوییم در رقابت آندی، مولکول‌های H_2O نسبت به Cl^- رقیق یا استاندارد برنده می‌شوند.



: بیخشید! اگر این‌طور باشد در مورد یون‌های منفی دیگر نیز با تغییر غلظت، قدرت کاهندگی آن‌ها تغییر می‌کند و ممکن

است سرنوشت رقابت آن‌ها با مولکول‌های H_2O نیز تغییر کند.

بله، در واقع همین‌طور است. اما چون E° مربوط به $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ به E° آب خیلی نزدیک است، با تغییر غلظت $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ به راحتی سرنوشت رقابت بین H_2O و $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ تغییر می‌کند به همین دلیل است که اغلب روی غلظت $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ تأکید می‌کنند. حال برای این که فرایند برقکافت را بهتر یاد بگیرید، بگذارید چند مثال حل کنیم.



مثال ۱: در برقکافت محلول آبی پتاسیم یدید به سؤال‌های زیر پاسخ دهید:

آ - شکل دستگاه را رسم کنید و جهت حرکت الکترون‌ها را مشخص کنید.

۱- با توجه به این که غلظت $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ یک مولار (یعنی استاندارد) نیست، پتانسیل الکترودی آن را با نماد E نمایش می‌دهیم نه با نماد E° .

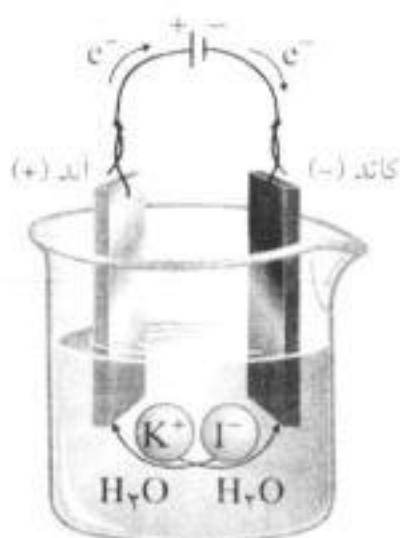
۲- با کاهش غلظت $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ ، مقدار پتانسیل الکترودی زیاد می‌شود. در این‌جا فرض بر این است که غلظت $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ را آنقدر کم کرده‌ایم که پتانسیل الکترودی آن تا $1/45$ ولت افزایش یافته است.

ب - نیم واکنش‌های آندی و کاتدی را بنویسید.

پ - بر اثر این برقکافت، pH این محلول چه تغییری می‌کند؟

جواب:

آ - شکل دستگاه مورد نظر به صورت مقابل است.



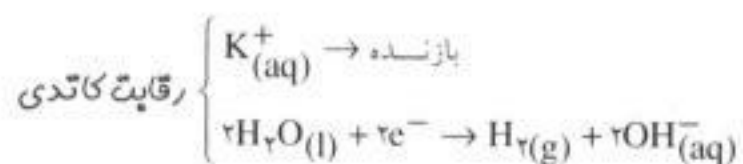
ب - دلم می‌خواهد این قسمت را خودتان پاسخ دهید. آیا می‌توانید بگویید وضعیت رقابت در کاتد چگونه است؟



در این برقکافت، در کاتد، رقابت بین $K^+_{(aq)}$ و $H_2O(l)$ است. از طرفی قبلاً گفته بودید که در رقابت کاتدی، مولکول‌های

$H_2O(l)$ نسبت به کاتیون‌های گروه‌های (۱ و ۲)، $Al^{3+}_{(aq)}$ و $Mn^{2+}_{(aq)}$ برنده هستند. پس مولکول‌های $H_2O(l)$ نسبت به

یون‌های $K^+_{(aq)}$ برنده می‌شوند، پس وضعیت رقابت کاتدی به صورت مقابل است.



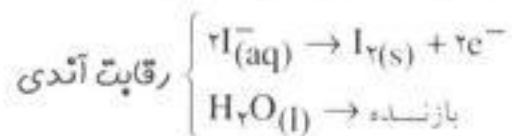
آفرین، حال بگویید وضعیت رقابت در آند چگونه است؟



در آند، رقابت بین $I^-_{(aq)}$ و $H_2O(l)$ است. از طرفی قبلاً گفته بودید که در رقابت آندی، مولکول‌های $H_2O(l)$ نسبت به

پنیان‌های اکسیژن‌دار معروف (مانند SO_4^{2-} ، NO_3^- و PO_4^{3-})، یون $F^-_{(aq)}$ و یون $Cl^-_{(aq)}$ رقیق یا استاندارد برنده

هستند. پس یون $I^-_{(aq)}$ نسبت به مولکول‌های $H_2O(l)$ برنده می‌شود، و وضعیت رقابت آندی به صورت زیر است.



بسیار عالی.

پ - در مورد تغییرات pH محلول باید گفت که ...



پیششیدا بگذارید من توضیح دهم. در کاتد یون $OH^-_{(aq)}$ تولید می‌شود اما در آند یون $H^+_{(aq)}$ یا یون $OH^-_{(aq)}$

تولید یا مصرف نمی‌شوند. پس در مجموع، غلظت یون $OH^-_{(aq)}$ در محلول الکترولیت زیاد شده و pH محلول افزایش

می‌یابد.

آفرین، درست است.



مثال ۲: در برقکافت محلول منیزیم نترات به سؤال‌های زیر پاسخ دهید.

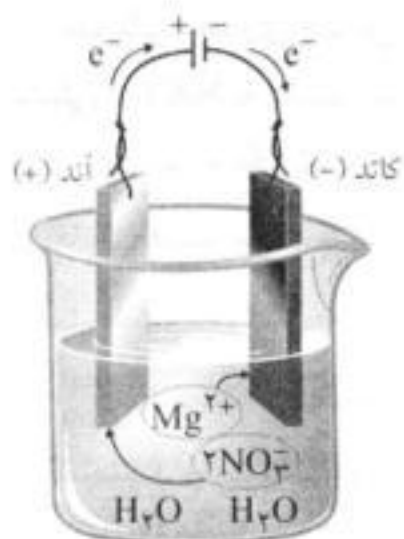
آ - شکل دستگاه را رسم کنید و جهت حرکت الکترون‌ها را مشخص کنید.

ب - نیم‌واکنش‌های آندی و کاتدی را بنویسید.

پ - بر اثر برقکافت، pH این محلول چه تغییری می‌کند؟

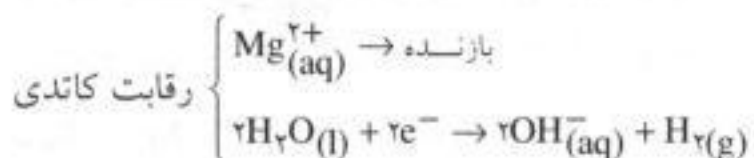
جواب:

آ - شکل دستگاه مورد نظر به صورت مقابل است.



ب - در این برقکافت، در کاتد، رقابت بین $Mg^{2+}_{(aq)}$ و $H_2O(l)$ است. از طرفی قبلاً گفته بودیم که در رقابت کاتدی، مولکول‌های

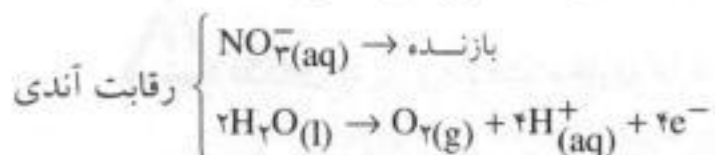
$H_2O(l)$ نسبت به کاتیون‌های گروه‌های ۱ و ۲، $Al^{3+}_{(aq)}$ و $Mn^{2+}_{(aq)}$ برنده هستند پس رقابت کاتدی به صورت مقابل است:



در آند، رقابت بین $NO_3^-_{(aq)}$ و $H_2O(l)$ است. همان‌طور که قبلاً اشاره کردم در رقابت آندی، مولکول‌های $H_2O(l)$ نسبت به

بنیان‌های اکسیژن‌دار معروف (مانند SO_4^{2-} ، NO_3^- و PO_4^{3-})، یون $F^-_{(aq)}$ و یون $Cl^-_{(aq)}$ رقیق یا استاندارد برنده هستند. پس

مولکول $H_2O(l)$ در رقابت با یون $NO_3^-_{(aq)}$ پیروز می‌شود و سرنوشت رقابت آندی به صورت مقابل خواهد بود.



پ - بر اثر این برقکافت، در کاتد یون $OH^-_{(aq)}$ و در آند یون $H^+_{(aq)}$ تولید می‌شود که این دو اثر یکدیگر را خنثی می‌کنند و در

نتیجه pH محلول بدون تغییر باقی می‌ماند.



پیششید، با توجه به نیم‌واکنش‌هایی که شما نوشته‌اید در کاتد دو یون $OH^-_{(aq)}$ و در آند چهار یون $H^+_{(aq)}$ تولید

می‌شود، یعنی میزان تولید $H^+_{(aq)}$ از میزان تولید $OH^-_{(aq)}$ پیش‌تر است پس محیط باید اسیدی‌تر شود و pH

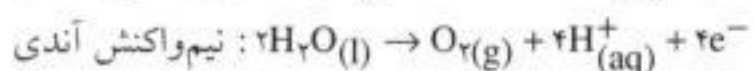
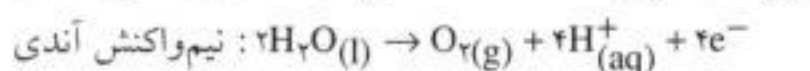
کاهش یابد.

نه، این‌طور نیست! اگر می‌خواهید میزان تولید $H^+_{(aq)}$ در آند را با میزان تولید $OH^-_{(aq)}$ در کاتد مقایسه کنید ابتدا باید ضریب الکترون

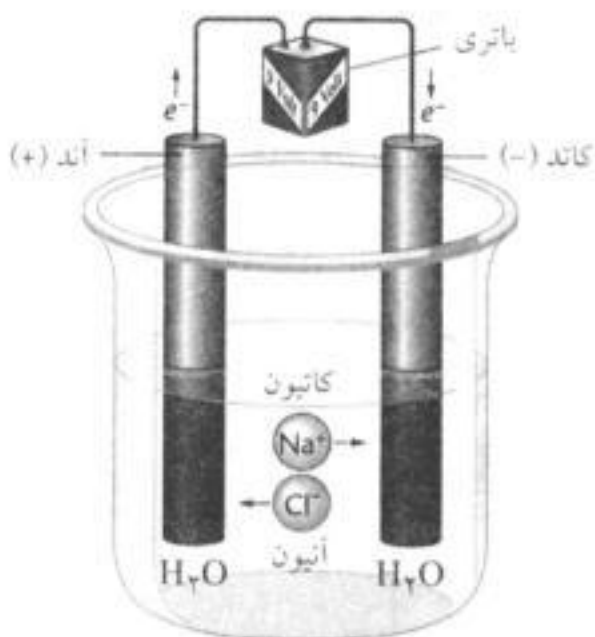
(e^-) را در دو نیم‌واکنش یکسان کنید. زیرا باتری همان تعداد الکترونی را که به محلول می‌دهد باید همان تعداد الکترون را نیز از

محلول پس بگیرد. برای یکسان نمودن ضریب الکترون در دو نیم‌واکنش باید نیم‌واکنش کاتدی را در ۲ ضرب کنیم، بدین ترتیب

خواهیم داشت:



همان‌طور که مشاهده می‌شود، میزان تولید $\text{OH}^-(\text{aq})$ در کاتد با میزان تولید $\text{H}^+(\text{aq})$ در آند یکسان است بنابراین pH محلول بدون تغییر باقی می‌ماند.

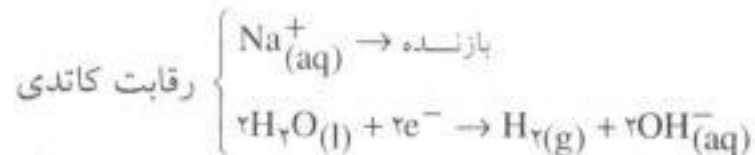


شکل (۳۲) - برقکافت محلول غلیظ NaCl

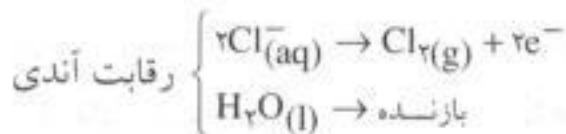
برقکافت محلول غلیظ سدیم کلرید

در یک بشر، مقداری آب می‌ریزیم و آنقدر NaCl در آن حل می‌کنیم تا محلول غلیظی از NaCl به دست آید. سپس دو الکترود گرافیتی را در محلول مورد نظر قرار داده و با سیم به یک باتری متصل می‌کنیم. (به شکل مقابل نگاه کنید)

در کاتد، رقابت بین $\text{Na}^+(\text{aq})$ و $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ است. از طرفی قبلاً گفته بودیم که در رقابت کاتدی، مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ نسبت به کاتیون‌های گروه‌های ۱ و ۲، $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ و $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ برنده هستند پس مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ نسبت به یون‌های $\text{Na}^+(\text{aq})$ برنده هستند و سرنوشت رقابت کاتدی به صورت زیر خواهد بود.



در آند، رقابت بین $\text{Cl}^-(\text{aq})$ غلیظ و $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ است. از طرفی قبلاً گفته بودیم که در رقابت آندی، مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ نسبت به بنیان‌های معروف اکسیژن‌دار (مانند SO_4^{2-} ، NO_3^- و PO_4^{3-})، یون $\text{F}^-(\text{aq})$ و یون $\text{Cl}^-(\text{aq})$ رقیق یا استاندارد برنده هستند. پس مولکول $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ در برابر $\text{Cl}^-(\text{aq})$ غلیظ بازنده می‌شود و سرنوشت رقابت آندی به صورت زیر خواهد بود.



نکته ۱: در برقکافت محلول غلیظ NaCl در آب، در کاتد گاز هیدروژن و نیز یون $\text{OH}^-(\text{aq})$ تولید می‌شود

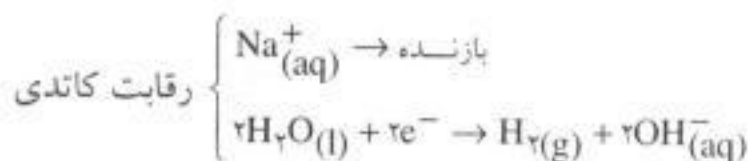
و چون یون $\text{Na}^+(\text{aq})$ نیز در اطراف کاتد حضور دارد می‌توان ادعا نمود که در اطراف کاتد، محلول سدیم هیدروکسید (سود) به دست می‌آید. در ضمن در اطراف آند نیز گاز کلر به دست می‌آید. خلاصه این که محصولات برقکافت محلول غلیظ NaCl در آب، گاز هیدروژن و سدیم هیدروکسید (در کاتد) و گاز کلر (در آند) است.

نکته ۲: در برقکافت محلول غلیظ NaCl در آب، اگر چند قطره فنول فتالین به محلول اضافه کنیم، محلول

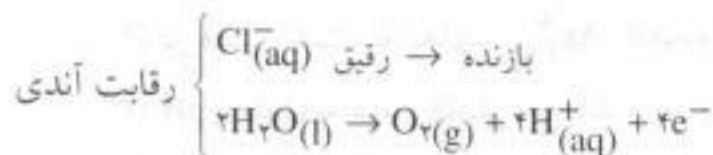
اطراف کاتد ارغوانی رنگ می‌شود زیرا در اطراف کاتد یون $\text{OH}^-(\text{aq})$ تولید شده و محیط اطراف کاتد قلیایی می‌شود.

برقکافت محلول رقیق سدیم کلرید

در برقکافت محلول رقیق سدیم کلرید، در کاتد رقابت بین $\text{Na}^+(\text{aq})$ و $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ است که مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ برنده می‌شوند.



در آند، رقابت بین $\text{Cl}^-(\text{aq})$ رقیق و $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ است که مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ برنده می‌شوند.



سکانس دوم

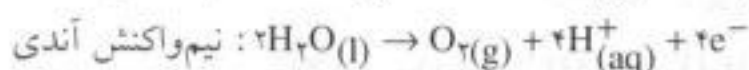
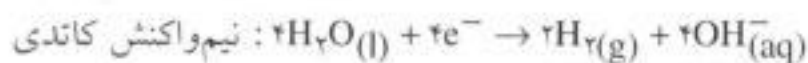


سکانس اول



نکته ۱: در برقافت محلول رقیق NaCl ، در کاتد یون $\text{OH}^-(\text{aq})$ و در آند یون $\text{H}^+(\text{aq})$ تولید می‌شود که این دو اثر یکدیگر را خنثی می‌کنند و در نتیجه pH محلول بدون تغییر باقی می‌ماند.

توجه داشته باشید که برای مقایسه‌ی میزان تولید $\text{OH}^-(\text{aq})$ در کاتد و میزان تولید $\text{H}^+(\text{aq})$ در آند، ابتدا باید ضریب الکترون (e^-) را در دو نیم‌واکنش یکسان کنیم، بدین منظور باید نیم‌واکنش کاتدی را در ۲ ضرب کنیم.



همان‌طور که ملاحظه می‌شود میزان تولید $\text{H}^+(\text{aq})$ در آند با میزان تولید $\text{OH}^-(\text{aq})$ در کاتد یکسان است به همین دلیل این دو اثر هم را خنثی می‌کنند و در نتیجه pH محلول تغییری نمی‌کند.

نکته ۲: ضمن برقافت محلول رقیق NaCl در آب، تعداد مول NaCl ثابت است (زیرا یون‌های $\text{Na}^+(\text{aq})$ و $\text{Cl}^-(\text{aq})$ مصرف نمی‌شوند) اما مولکول‌های H_2O در آند و کاتد مصرف می‌شوند یعنی حلال (آب) در حال کم شدن است و در نتیجه حجم محلول کم شده و غلظت محلول NaCl افزایش می‌یابد.

حال به بررسی و تحلیل چند تست در مورد برقافت می‌پردازیم.

مثال ۱: کدام گزینه در مورد فرایند برقافت محلول آبی نقره نترات با الکترودهای گرافیتی درست است؟

۱- زیاد شدن غلظت محلول NaCl ممکن است تا جایی پیش برود که Cl^- رقیق تبدیل به Cl^- غلیظ شود و از آن پس، به جای مولکول‌های H_2O ، یون‌های Cl^- غلیظ در رقابت آندی برنده شوند.

(۱) در آند یون‌های نیترات اکسایش می‌یابند.

(۲) در قطب مثبت، یون‌های $\text{Ag}^+(\text{aq})$ کاهیده می‌شوند.

(۳) pH محلول به مرور کاهش می‌یابد.

(۴) در آن، یک واکنش شیمیایی در جهت طبیعی پیش رانده می‌شود.

جواب: نیم‌واکنش‌های آندی و کاتدی در فرایند برقکافت نقره نیترات به صورت زیر است:



همان‌طور که مشاهده می‌شود در آند یون $\text{H}^+(\text{aq})$ تولید می‌شود پس به مرور غلظت $\text{H}^+(\text{aq})$ زیاد و pH محلول کم می‌شود، یعنی گزینه‌ی (۳) درست است.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): در رقابت آندی، یون‌های نیترات بازنده می‌شوند.

گزینه‌ی (۲): یون‌های $\text{Ag}^+(\text{aq})$ در کاتد (قطب منفی) کاهیده می‌شوند نه در آند (قطب مثبت).

گزینه‌ی (۴): فرایند برقکافت یک فرایند غیرخودبه‌خودی است و در خلاف جهت طبیعی پیش رانده می‌شود.



مثال ۱۲: در برقکافت محلول آبی کدام ماده، کاتیون آن در رقابت کاتدی و مولکول‌های آب در رقابت آندی برنده

می‌شوند؟



جواب: در برقکافت محلول آبی AgF ، در رقابت کاتدی یون‌های $\text{Ag}^+(\text{aq})$ و در رقابت آندی مولکول‌های H_2O برنده می‌شوند، پس گزینه‌ی (۴) درست است.



در برقکافت HgBr_2 ، کاتیون (Hg^{2+}) در رقابت کاتدی و آنیون (Br^-) در رقابت آندی برنده می‌شود. در برقکافت $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ و Na_2SO_4 نیز هم در رقابت آندی و هم در رقابت کاتدی، مولکول‌های H_2O برنده می‌شوند.

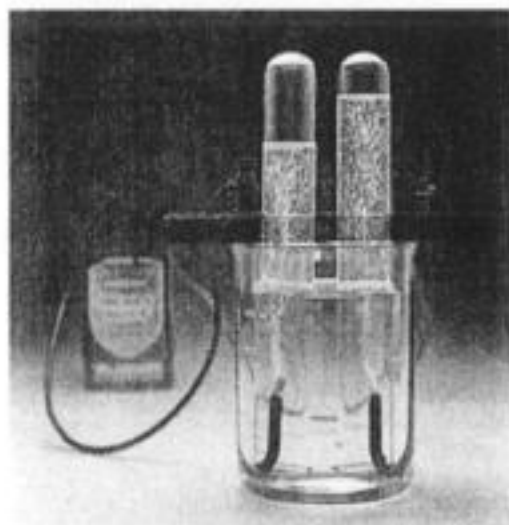


مثال ۱۳: در برقکافت محلول رقیق کلسیم کلرید، نیم‌واکنش آندی کدام است؟



جواب: به طور کلی آند محل اکسایش است، پس در نیم‌واکنش آندی، الکترون (e^-) باید در سمت راست دیده شود یعنی یا گزینه‌ی (۲) درست است و یا گزینه‌ی (۴). از طرفی مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ در برابر یون‌های $\text{Cl}^-(\text{aq})$ رقیق، برنده هستند پس گزینه‌ی (۴) درست است.

برقکافت آب



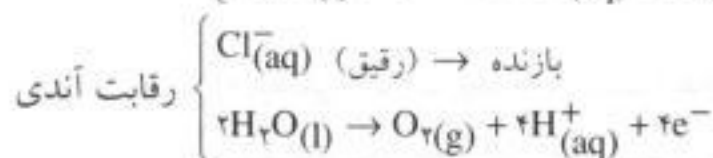
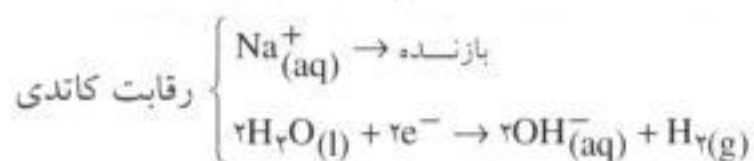
شکل (۳۳) - برقکافت آب

برقکافت آب، فرایندی است که طی آن، آب به عنصرهای سازنده‌اش (یعنی H_2 و O_2) تجزیه می‌شود. برای برقکافت آب باید نمکی را در آب حل کنیم که یون‌های آن هم در رقابت کاتدی و هم در رقابت آندی نسبت به مولکول‌های آب بازنده باشند. بدین منظور از محلول نمک‌هایی مانند $NaCl$ ، KNO_3 و یا Na_2SO_4 در آب استفاده می‌شود.

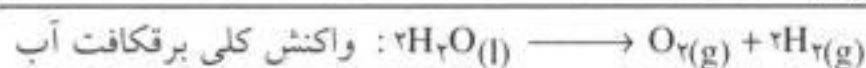
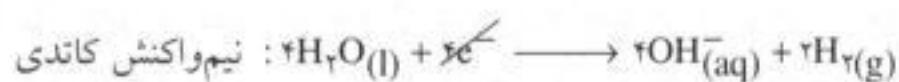


پیششید! پس مثال قبلی که مربوط به برقکافت محلول رقیق $NaCl$ بود در واقع برقکافت آب نیز محسوب می‌شود. درست گفتیم!

دقیقاً بگذارید بار دیگر نیم‌واکنش‌های آندی و کاتدی مربوط به برقکافت محلول رقیق $NaCl$ را مرور کنیم.



اگر نیم‌واکنش کاتدی را در ۲ ضرب کنیم تا ضریب الکترون (e^-) در دو نیم‌واکنش یکسان شود و سپس دو نیم‌واکنش را جمع کنیم، واکنش کلی برقکافت آب به دست می‌آید.

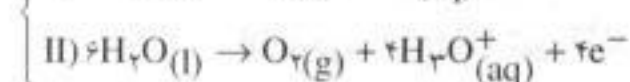
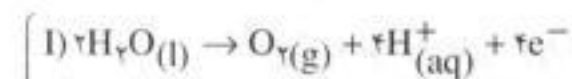


آقا چی شد؟! مجموع تعداد مولکول‌های H_2O در نیم‌واکنش‌های آندی و کاتدی برابر ۶ است اما چرا در واکنش کلی،

ضریب H_2O برابر ۲ است؟!

در جمع نیم‌واکنش‌های آندی و کاتدی، ۴ یون $H^+_{(aq)}$ با ۴ یون $OH^-_{(aq)}$ ترکیب شده و تولید ۴ مولکول $H_2O(l)$ می‌کنند که با چهار مولکول $H_2O(l)$ از سمت چپ واکنش کلی، حذف می‌شوند و بدین ترتیب ضریب H_2O در سمت چپ واکنش کلی برابر ۲ خواهد شد.

● **تذکر:** همان طور که می‌دانید یون $H^+_{(aq)}$ در واقع به صورت یون $H_3O^+_{(aq)}$ وجود دارد. بنابراین نیم‌واکنش آندی در برقکافت آب را به دو صورت می‌توان نوشت:



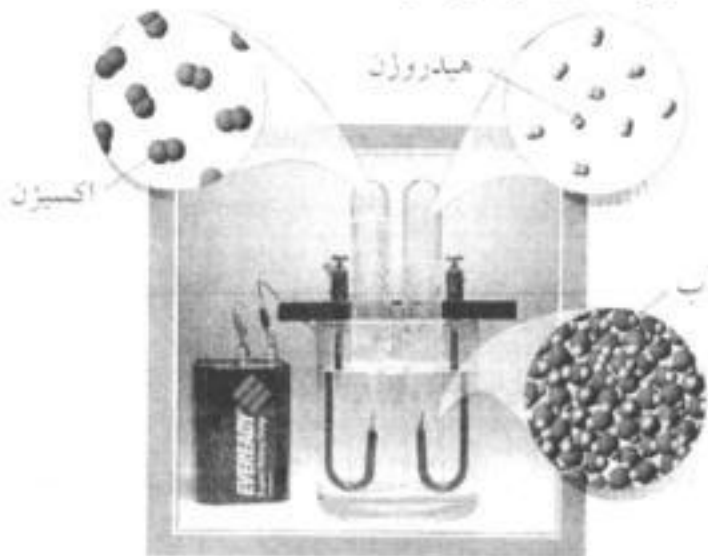
توجه داشته باشید که نیم‌واکنش (II) در واقع همان نیم‌واکنش (I) است که البته در نیم‌واکنش (II)، برای تبدیل $4H^+_{(aq)}$ به $4H_3O^+_{(aq)}$ مجبور شده‌ایم ۴ مولکول H_2O را به طرفین واکنش اضافه کنیم.



پیششید! در برقکافت آب، هم در رقابت کاتدی و هم در رقابت آندی مولکول‌های H_2O پرنده شدند. پس اصولاً چرا در

برقکافت آب، حضور نمک‌هایی مانند $NaCl$ ، KNO_3 و Na_2SO_4 ضروری است؟

در فرایند برقکافت باید جریان برق را از درون یک محلول عبور دهیم. آب خالص رسانای جریان برق نیست و به تنهایی برقکافت نمی‌شود اما در حضور مقدار کمی نمک مانند NaCl ، KNO_3 و یا Na_2SO_4 ، محلولی ایجاد می‌شود که رسانایی الکتریکی لازم را دارد. در واقع آنیون‌ها و کاتیون‌های نمک، با مهاجرت به سمت آند و کاتد باعث رسانایی الکتریکی می‌شوند.



شکل (۳۴) - در برقکافت آب، حجم گاز هیدروژن تولید شده دو برابر حجم گاز اکسیژن تولید شده است.

نکته: با توجه به واکنش کلی برقکافت آب که به صورت: $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ است می‌توان دریافت که حجم گاز هیدروژن تولید شده در کاتد دو برابر حجم گاز اکسیژن تولید شده در آند است. به همین دلیل است که در شکل مقابل، حجم گاز هیدروژن در لوله‌ی سمت راست دو برابر حجم گاز اکسیژن در لوله‌ی سمت چپ است.

پیششید؛ من نمی‌فهمم که دستگاه برقکافت آب چگونه کار می‌کند؛ یعنی نمی‌فهمم که چگونه حجم گاز H_2 در لوله‌ی سمت راست دو برابر حجم گاز O_2 در لوله‌ی سمت چپ شده است؟



در دستگاه برقکافت آب، (طبق شکل ۳۴) ابتدا با ایجاد خلاء نسبی در دو لوله، کاری می‌کنند که آب، هر دو لوله‌ی چپ و راست را تقریباً به طور کامل پر کند، یعنی قبل از شروع برقکافت هر دو لوله‌ی مزبور تقریباً به طور کامل از آب پر بوده‌اند. با انجام فرایند برقکافت، اطراف الکترود سمت راست، گاز هیدروژن و اطراف الکترود سمت چپ، گاز اکسیژن تولید می‌شود که این گازها به طرف بالا حرکت نموده و در انتهای لوله‌ها به دام می‌افتند. بر اثر فشاری که این گازها به سطح آب وارد می‌کنند ارتفاع آب در لوله‌ها پایین می‌آید اما چون حجم گاز H_2 تولید شده دو برابر حجم گاز O_2 تولید شده است، فشاری که گاز H_2 بر سطح آب وارد می‌کند دو برابر فشاری است که گاز O_2 وارد می‌کند به همین دلیل در نهایت، سطح آب در لوله‌ی سمت راست پایین‌تر می‌آید که نشان‌دهنده‌ی بیش‌تر بودن حجم گاز H_2 تولید شده است.

تهیه‌ی فلز سدیم در سلول دانز

ابتدا بگذارید سؤالی را مطرح کنم. آیا در برقکافت محلول NaCl غلیظ و یا NaCl رقیق، موفق شدیم فلز سدیم تهیه کنیم؟



خیر، زیرا در رقابت کاتدی، یون‌های $\text{Na}^+(\text{aq})$ همواره نسبت به مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ پائین‌تر هستند و در نتیجه فلز سدیم ($\text{Na}(\text{s})$) تهیه نشد.

بله، پس بهتر است به نکته‌ی کلی زیر توجه بفرمایید.



شکل (۳۵) - تصویری از یک معدن NaCl که مهم‌ترین ماده‌ی اولیه‌ی تهیه فلز سدیم است.

۱- توجه داشته باشید که در برقکافت آب، با این که آنیون و کاتیون نمک در رقابت با مولکول‌های آب، بازنده می‌شوند اما به هر حال این یون‌ها به طرف آند و یا کاتد مهاجرت نموده و باعث رسانایی الکتریکی می‌شوند.

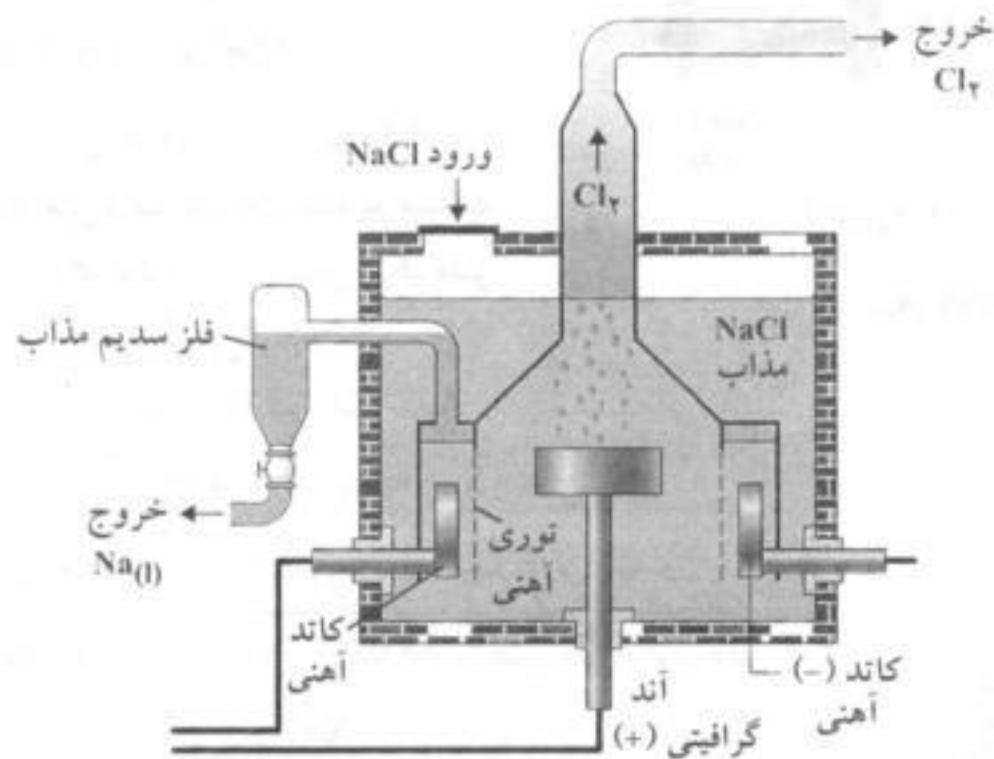


نکته مهم: برای تهیه فلزهای گروه‌های ۱ و ۲ نمی‌توان از برقکافت محلول نمک آن‌ها در آب استفاده نمود، زیرا E^{\ominus} آب نسبت به E^{\ominus} کاتیون‌های گروه‌های ۱ و ۲ بزرگتر است و در رقابت کاتدی، مولکول‌های $H_2O(l)$ نسبت به کاتیون‌های گروه‌های ۱ و ۲ برنده می‌شوند و در نتیجه فلز گروه‌های ۱ و ۲ به دست نمی‌آید. به همین دلیل است که برای تهیه فلزهای گروه‌های ۱ و ۲ باید از **برقکافت نمک مذاب** آن‌ها استفاده کنیم.

فلز سدیم به حالت آزاد در طبیعت وجود ندارد اما ترکیب‌های شیمیایی گوناگونی از آن در طبیعت شناخته شده است. به عنوان مثال ۲٫۷٪ جرمی آب دریا را سدیم کلرید تشکیل می‌دهد.

سلول دانز^۱ یک سلول الکتروشیمیایی الکترولیتی است که هدف اصلی آن تولید فلز سدیم (Na) از برقکافت سدیم کلرید (NaCl) مذاب است. در مورد سلول دانز باید به موارد زیر توجه نمود:

● ۱- سدیم کلرید خالص در دمای $801^{\circ}C$ ذوب می‌شود. در سلول دانز با افزودن مقداری $CaCl_2$ به NaCl، دمای ذوب NaCl تا $587^{\circ}C$ پایین می‌آید. این عمل باعث می‌شود که طی فرایند برقکافت انرژی کم‌تری مصرف شود و در نتیجه تولید سدیم، از نظر اقتصادی ارزان‌تر تمام می‌شود.



شکل (۳۶) - تصویری از یک سلول دانز

● ۲- در سلول دانز، **آند** از جنس **گرافیت** است. یون‌های Cl^{-} به طرف آند مهاجرت می‌کنند و در آنجا اکسایش یافته و تبدیل به گاز کلر می‌شوند، که این گاز از قسمت فوقانی سلول دانز خارج می‌شود (به شکل ۳۶ نگاه کنید).



پیششید! چرا در نیم‌واکنش آندی فاز یون Cl^{-} را مایع (l) نوشته‌اید. چرا فاز آن نمی‌تواند محلول (aq) باشد!؟



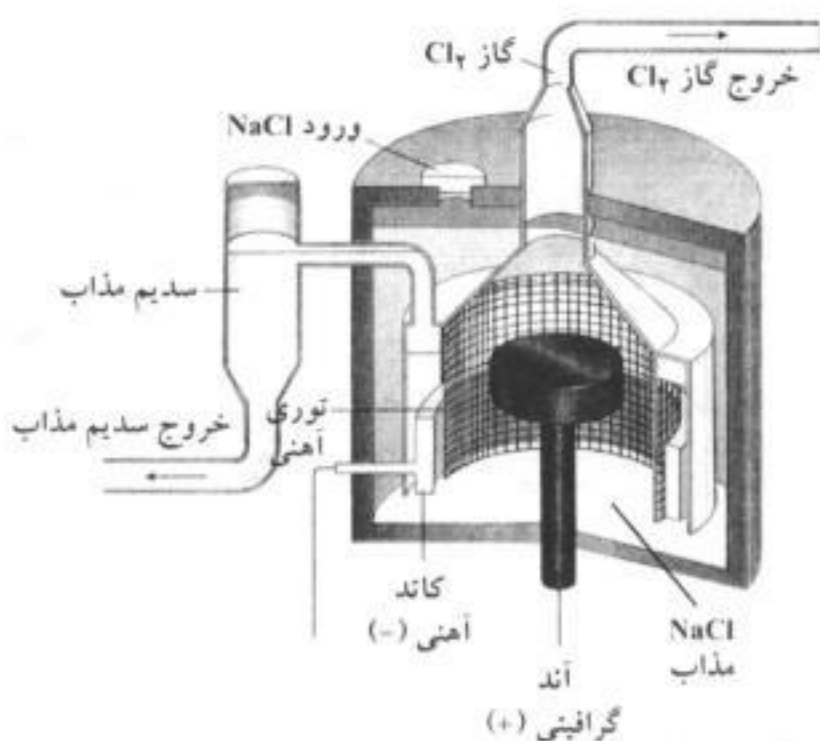
همان‌طور که در ابتدای این بحث اشاره کردم، در تهیه فلز سدیم (و به طور کلی فلزهای گروه‌های ۱ و ۲) آب نباید حضور داشته باشد. به همین دلیل است که در سلول دانز، فاز هیچ یونی، نمی‌تواند محلول (aq) باشد.

1. Downs Cell

۲- در سلول دانز الکترولیت را مخلوطی از NaCl و $CaCl_2$ به نسبت تقریبی ۳ به ۱ تشکیل می‌دهد. کلسیم کلرید نسبت به سدیم کلرید دمای ذوب کم‌تری دارد، از این رو افزودن آن به سدیم کلرید سبب می‌شود که مخلوط این دو در دمای کم‌تری به حالت مذاب درآید و در مصرف برق صرفه‌جویی شود. در پایان، با توجه به تفاوت دمای جوش دو فلز کلسیم و سدیم، آن‌ها را به وسیله‌ی تقطیر از یکدیگر جدا می‌کنند.

● ۳- در سلول دانه، کاتد از جنس آهن است^۱. یونهای Na^+ به طرف کاتد آهنی مهاجرت می‌کنند و در آنجا با گرفتن الکترون کاهش می‌یابند و تبدیل به فلز سدیم می‌شوند. البته به دلیل حرارت بالای دستگاه، فلز سدیم حاصل به صورت مذاب است که چون چگالی کم‌تری نسبت به NaCl دارد روی آن قرار گرفته و از خروجی‌هایی که در جداری دستگاه تعبیه شده است، خارج می‌شود.

نیم‌واکنش کاتدی: $\text{Na}^+(\text{l}) + e^- \rightarrow \text{Na}(\text{l})$



شکل (۳۷) - سلول دانه

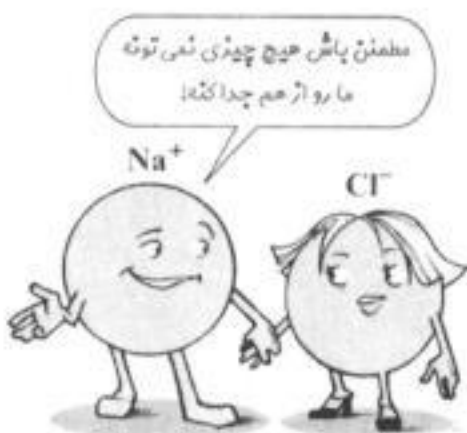
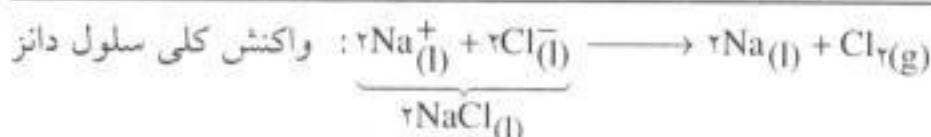
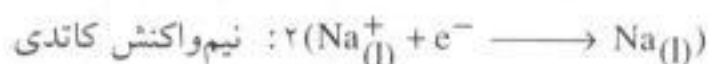
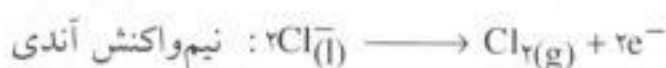
باز هم تأکید می‌کنم که در سلول دانه، آب حضور ندارد زیرا اگر آب حضور داشت در رقابت کاتدی مولکولهای H_2O نسبت به یونهای Na^+ برنده می‌شدند و فلز سدیم تهیه نمی‌شد، هم‌چنین به دلیل عدم حضور آب، Na^+ در فاز مایع (l) قرار دارد نه در فاز محلول (aq).



پیششید! شما قبلاً گفته بودید که در فرایند برقکافت، الکترودها را معمولاً از جنس گرافیت انتخاب می‌کنند، اما چرا در سلول دانه، کاتد از جنس آهن است؟!

در سلول دانه کاتد نمی‌تواند از جنس گرافیت باشد زیرا گرافیت یک نافلز است و در دماهای بالا می‌تواند با فلز سدیم مذاب واکنش دهد^۲، به همین دلیل است که کاتد را از جنس یک فلز (Fe) انتخاب می‌کنند زیرا فلزها بر یکدیگر بی‌اثرند.

● ۴- از جمع نیم‌واکنش‌های آندی و کاتدی، واکنش کلی سلول دانه به دست می‌آید.



● **تذکر:** در سلول دانه بین آند و کاتد یک توری فولادی قرار می‌دهند تا گاز کلر تولید شده در آند با سدیم تولید شده در کاتد با یکدیگر در تماس نباشند. توجه داشته باشید که اگر گاز کلر در تماس با سدیم قرار بگیرد به شدت با یکدیگر واکنش می‌دهند و مجدداً تبدیل به NaCl می‌شوند و تمام زحمات ما بر باد می‌رود!

● **تذکر:** اگر بخواهیم فلز سدیم را از تجزیه‌ی گرمایی NaCl و به طور خودبه‌خودی (یعنی بدون مصرف برق و بدون استفاده از فرایند برقکافت) انجام دهیم به دمای بسیار بالایی حدود 4267°C (فقط کمی کم‌تر از دمای سطح خورشید) نیاز است. بدیهی است که تأمین چنین دمایی ممکن نیست.



۱- البته گاهی در سلول دانه، به جای آهن، از فلز مس نیز استفاده می‌شود.

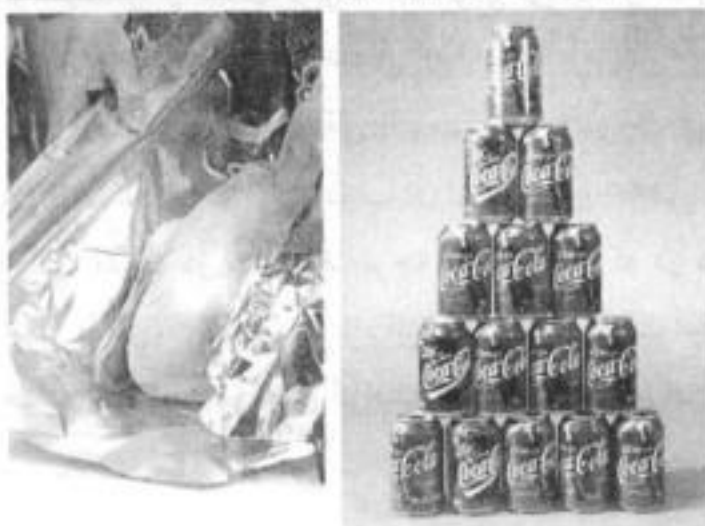
۲- محصول واکنش گرافیت (C) با سدیم (Na) در دماهای بالا، سدیم کربید یا سدیم استناید (Na_2C_2) است.

در دماهای پایین تر از دمای مزبور، فرایند تجزیه‌ی گرمایی NaCl خودبه‌خودی نیست. اما این فرایند غیرخودبه‌خودی به کمک مصرف جریان برق و طی فرایند برقکافت (در سلول دانز) انجام می‌شود.

آدرس تستی: لطفاً تست‌های ۲۸ و ۲۹ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

فرایند هال برای تهیه‌ی آلومینیم

آلومینیم فراوان‌ترین فلز و سومین عنصر فراوان در پوسته‌ی زمین (بعد از دو عنصر اکسیژن و سیلیسیم) است. فلز آلومینیم در طبیعت به صورت آزاد یافت نمی‌شود و فقط ترکیب‌های آن در طبیعت وجود دارند. بنابراین برای تهیه‌ی فلز آلومینیم مجبوریم از فرایند برقکافت استفاده کنیم. برای تهیه فلز آلومینیم نمی‌توان از برقکافت محلول نمک‌های آلومینیم در آب استفاده نمود. آیا می‌توانید علت آن را حدس بزنید؟



(پ)

(ب)

په، زیرا E^\ominus آب نسبت به E^\ominus یون $Al^{3+}_{(aq)}$ بزرگ‌تر است بنابراین در رقابت کاتدی برای گرفتن الکترون مولکول‌های $H_2O(l)$ نسبت به یون‌های $Al^{3+}_{(aq)}$ برنده می‌شوند و فلز $Al(s)$ تهیه نمی‌شود.

په، درست است. مهم‌ترین و فراوان‌ترین ترکیب آلومینیم در طبیعت، آلومینیم اکسید یا آلومینا (Al_2O_3) است.

شکل (۳۸) - چند نمونه از کاربردهای آلومینیم

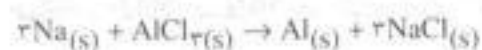
آ - در تهیه‌ی بدنه‌ی هواپیما؛ ب - در ساخت قوطی‌های نوشابه؛ پ - در تهیه فویل مربوط به نگهداری مواد غذایی

خیلی خوب! پس معموله که Al رو چه چوری تهیه می‌کنند! اول Al_2O_3 رو مذاب می‌کنند بعد اون رو برقکافت می‌کنند تا در کاتد، فلز Al به دست بیاد. درست گفتیم!



چارلز مارتین هال
(۱۸۶۳-۱۹۱۴)

نه! قضیه به این سادگی‌ها نیست! نقطه‌ی ذوب آلومینای خالص بسیار بالا (حدود $2045^\circ C$) است. تأمین این دما و برقکافت Al_2O_3 خالص به حالت مذاب بسیار گران تمام می‌شود و صرفه‌ی اقتصادی ندارد. کشف مهم مارتین هال این بود که وی نخستین بار دریافت ماده‌ای به نام کریولیت (Na_3AlF_6) که نقطه‌ی ذوب نسبتاً پایینی (حدود $960^\circ C$) دارد، در حالت مذاب می‌تواند آلومینای خالص (Al_2O_3) را در خود حل کند. بدین ترتیب مارتین هال موفق شد از برقکافت محلول آلومینای خالص (Al_2O_3) در کریولیت مذاب (Na_3AlF_6)، با هزینه‌ای نسبتاً کم، فلز آلومینیم تولید کند. مارتین هال این روش ارزان را در سال ۱۸۸۶ و در حالی که یک دانشجوی ۲۳ ساله بود ابداع کرد!



۱- آلومینیم نخستین بار در قرن ۱۹ از کاهش $AlCl_3$ به وسیله‌ی سدیم به دست آمد. آلومینیم تهیه شده از این راه بسیار گران تمام می‌شد و از همین رو به عنوان یک فلز قیمتی به حساب می‌آمد و به طور عمده در جواهرسازی به کار می‌رفت. به طوری که در نمایشگاه پاریس در سال ۱۸۵۵، مقداری از فلز آلومینیم اولیه تهیه شده به همراه تاج‌های جواهرشان به معرض نمایش گذاشته شده بود.

2. Cryolite

۳- همزمان با کشف مارتین هال در سال ۱۸۸۶، یک شیمی‌دان جوان فرانسوی به نام پل هرولت که او نیز ۲۳ ساله بود، کشف فرایند مشابهی را اعلام نمود. از همین رو گاهی به فرایند «هال»، فرایند «هال - هرولت» نیز می‌گویند.

۴- مارتین هال این کشف بزرگ را در یک انبار هیزم پشت منزلشان در برلین اوهاییو انجام داد. به دنبال این کشف، او به تأسیس شرکتی اقدام کرد که سرانجام به صورت شرکت آلومینیم آمریکا درآمد. او در سال ۱۹۱۴ در حالی از دنیا رفت که دارای چندین میلیون دلار ثروت بود.



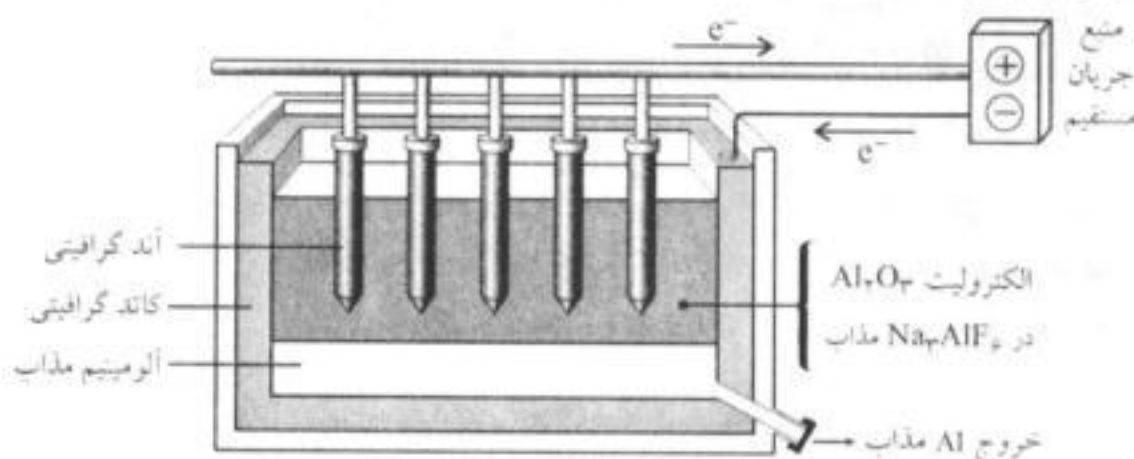
شکل (۳۹) - تصویری از یک معدن بوکسیت در کشور استرالیا

● **تذکر:** پیش از کشف مهم مارتین هال^۱ در سال ۱۸۸۶، آلومینیم به علت کمیاب بودن، حتی از طلا و نقره نیز گران تر بود. زیرا طلا و نقره در طبیعت به حالت آزاد یافت می شوند اما آلومینیم در طبیعت به حالت آزاد یافت نمی شود. بنابراین قبل از کشف مارتین هال، اگر کسی نیاز به آلومینیم داشت باید هزینه ی گزافی پرداخت می کرد.

مراحل تهیه آلومینیم به روش هال: مراحل تهیه ی فلز آلومینیم طبق فرایند هال به شرح زیر است.

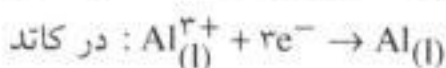
● ۱- مهم ترین سنگ معدن آلومینیم **بوکسیت**^۲ نام دارد. بوکسیت در واقع **آلومینای ناخالص** است. در نخستین مرحله سنگ معدن بوکسیت را از معدن مربوطه استخراج می کنند و آن را خالص سازی می کنند^۳ تا به آلومینای خالص (Al₂O₃) برسند.

● ۲- شکل دستگاه تهیه ی آلومینیم به صورت زیر است. در این دستگاه، آلومینای خالص (Al₂O₃) را در کریولیت^۴ مذاب (Na₃AlF₆)، که دمای ذوب آن از آلومینای خالص کم تر است حل می کنند. این مخلوط الکترولیت را در دمای حدود ۹۶۰°C به حالت مذاب در می آورند. توجه داشته باشید که در دستگاه تهیه آلومینیم، دیواره ها و کف دستگاه از جنس گرافیت است و به قطب منفی باتری متصل است بنابراین نقش کاتد (قطب منفی) را دارد. تیغه های گرافیتی در بالای این دستگاه نیز به قطب مثبت باتری متصل هستند بنابراین تیغه های گرافیتی موجود در بالای این دستگاه نقش آند (قطب مثبت) را دارند.



شکل (۴۰) - تهیه آلومینیم به روش هال

● ۳- ضمن کار کردن دستگاه فوق، در **کاتد** یون های Al^{۳+} که نسبت به یون های Na⁺، الکترون گیرنده های بهتری هستند، واکنش مقابل را انجام می دهند:

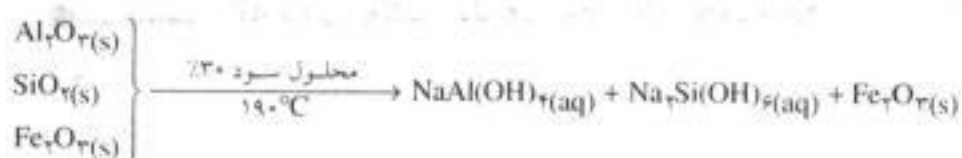


1. Charlz Martin Hall
2. Bauxite

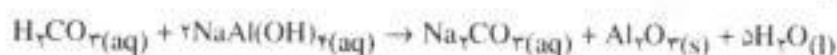
۳- نام بوکسیت از یک شهری نظامی تقریباً قرون وسطایی به نام Les Baux در جنوب فرانسه گرفته شده است. زیرا این سنگ معدن نخستین بار از مکان مزبور استخراج شده است.

۴- در کتاب درسی سال های گذشته فرمول شیمیایی بوکسیت را به صورت $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ نمایش می دادند. در ضمن ناخالصی های بوکسیت را به طور عمده، SiO_2 و Fe_2O_3 تشکیل می دهند.

۵- برای جداسازی آلومینا از SiO_2 و Fe_2O_3 ، با توجه به خاصیت بازی Fe_2O_3 ، خاصیت اسیدی SiO_2 و خاصیت آمفوتری Al_2O_3 ، از سود سوزآور (NaOH) استفاده می کنند. SiO_2 و Al_2O_3 در سود سوزآور حل می شوند.



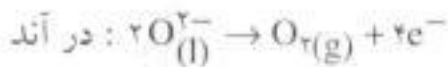
Fe_2O_3 را به وسیله ی صافی جدا می کنند، سپس کربن دی اکسید را از محلول عبور می دهند. کربن دی اکسید (CO_2) با آب، اسید ضعیف H_2CO_3 را تشکیل می دهد. بدین ترتیب آلومینیم اکسید یا آلومینا (Al_2O_3) رسوب می کند و یون سیلیکات در محلول باقی می ماند.



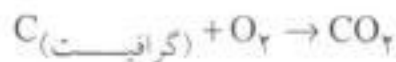
۶- کریولیت، یک جامد یونی است که شامل یون های AlF_6^{3-} و $3Na^{+}$ است.

لازم به ذکر است که آلومینیوم حاصل از واکنش فوق به حالت مذاب است زیرا در دمای دستگاه (حدود 960°C) فلز Al به صورت مذاب درمی آید. از طرفی چگالی Al مذاب نسبت به الکترولیت موجود (یعنی مخلوط Al_2O_3 و Na_3AlF_6 مذاب) بیشتر است به همین دلیل در پایین الکترولیت مذاب قرار می گیرد و از طریق لوله‌ی موجود در قسمت پایینی دستگاه برقکافت، خارج می گردد.

● ۴- در آند نیز یون‌های O^{2-} ناشی از آلومینای مذاب (Al_2O_3) الکترون می دهند و به صورت گاز اکسیژن درمی آیند:



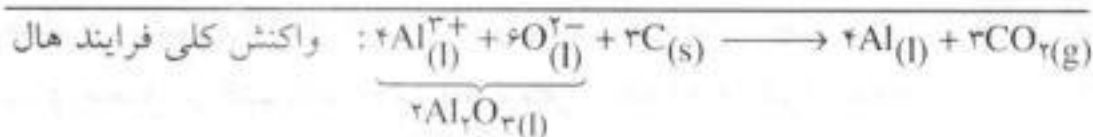
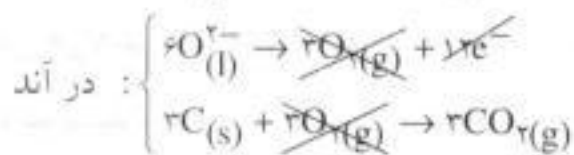
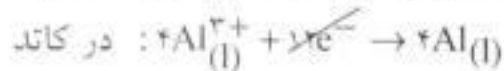
به دلیل دمای بسیار بالای دستگاه فوق، گاز اکسیژن تولید شده با گرافیت مربوط به آند واکنش داده و تبدیل به گاز CO_2 می شود.



● ۵- واکنش کلی سلول: تا این جا واکنش های انجام شده در کاتد و آند به صورت زیر می باشند:



برای این که بتوانیم نیم واکنش های کاتدی و آندی را جمع کنیم باید ضریب e^- را در دو نیم واکنش، یکسان کنیم. بدین منظور نیم واکنش کاتدی را در ۴ و نیم واکنش آندی را در ۳ ضرب می کنیم و سپس نیم واکنش ها را جمع می کنیم تا واکنش کلی سلول به دست آید:



شکل (۴۱) - بازیافت فلز آلومینیوم

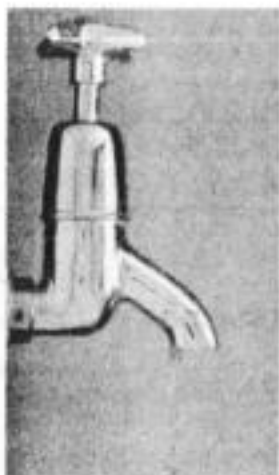
● تذکر: فرایند هال به علت مصرف مقدار زیادی انرژی الکتریکی، هزینه‌ی بالایی در بردارد، به همین دلیل، گاهی علاوه بر سنگ معدن بوکسیت، فلزهای آلومینیوم را بازیافت می کنند تا هزینه‌ی تولید Al کاهش یابد. به عنوان مثال تولید قوطی های آلومینیومی از قوطی های کهنه، تنها به ۷٪ انرژی مصرفی برای تهیه‌ی همان تعداد قوطی از فرایند هال، نیاز دارد.

آدرس تستی: لطفاً تستهای ۳۰ و ۳۱ در پایان این بخش را حل بفرمایید.

آبکاری

منظور از آبکاری^۱، پوشاندن یک شی فلزی با لایه‌ی نازکی از یک فلز، به کمک یک سلول الکترولیتی (برقکافت) است^۲. این کار علاوه بر ایجاد جلای زیبا و درخشندگی در اشیای فلزی، بر دوام آن‌ها در برابر عوامل مختلف نیز می افزاید. در آبکاری اجسام مختلف باید به نکته‌های زیر توجه نمود:

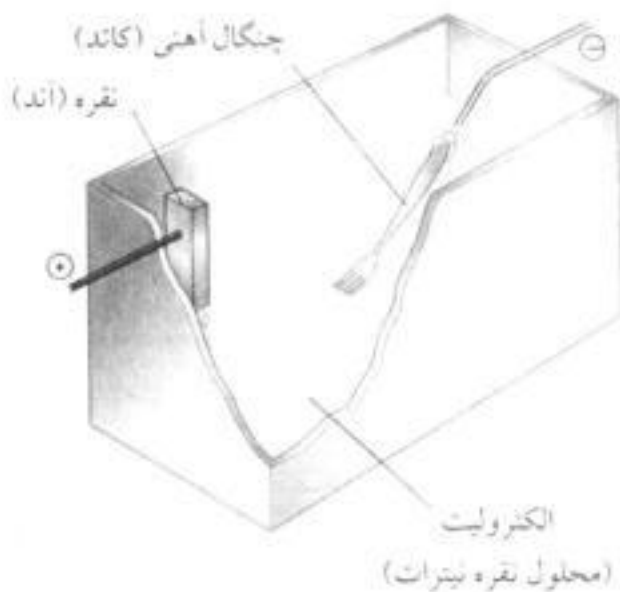
● ۱- جسمی که باید روکش فلزی روی آن ایجاد شود باید در نقش کاتد (قطب منفی) باشد، یعنی باید به قطب منفی باتری وصل شود. در ضمن، این جسم باید رسانای جریان برق باشد.



شکل (۴۲) - شیر آلات معمولاً توسط روکشی از کروم، آبکاری می شوند.

1. Electroplating

۲- ضخامت این لایه‌ی نازک فلزی، به ندرت از ۰.۰۲۵ میلی متر و یا ۲۵ میکرون تجاوز می کند.



شکل (۴۳) - آبنکاری یک چنگال آهنی توسط روکشی از نقره

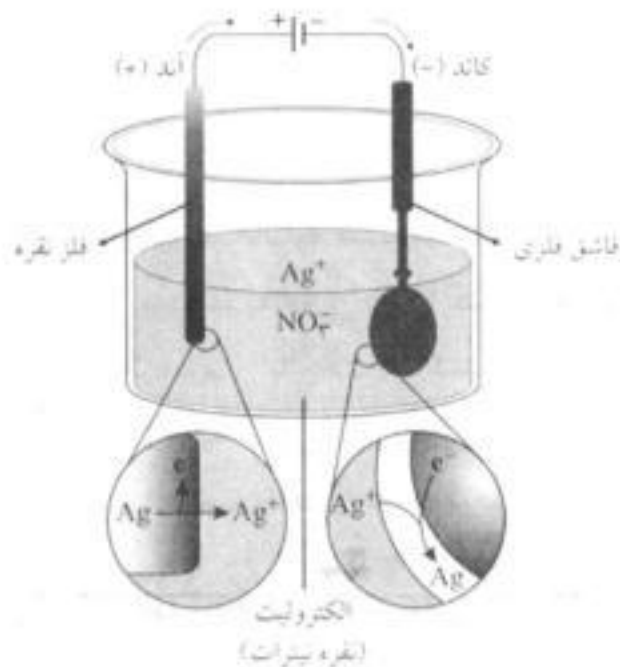
- ۲- فلزی که قرار است روی جسم مورد نظر بنشیند باید در نقش آند (قطب مثبت) باشد، یعنی باید به قطب مثبت باتری متصل شود.
- ۳- الکترولیت باید دارای کاتیون‌های فلزی باشد که قرار است روی جسم مورد نظر بنشیند به عبارت دیگر الکترولیت باید دارای کاتیون‌های فلز آند باشد.

آقا اجازه! ما چیزی نفهمیدیم!

با چند مثال سعی می‌کنم موضوع را برایتان روشن کنم.



مثال ۱: می‌خواهیم یک قاشق آهنی را توسط روکشی از فلز نقره بپوشانیم، شکل دستگاه را رسم نموده و نیم‌واکنش‌های آندی و کاتدی را بنویسید.



جواب: وسیله‌ای که قرار است آبنکاری شود (یعنی قاشق آهنی) را به قطب منفی باتری متصل می‌کنیم تا در نقش قطب منفی (کاتد) قرار گیرد. قطعه‌ای از فلز روکش دهنده (یعنی فلز نقره) را به قطب مثبت باتری متصل می‌کنیم تا نقش قطب مثبت (آند) را داشته باشد. محلول الکترولیت نیز باید دارای کاتیون فلز روکش دهنده (یعنی Ag^+) باشد، به همین دلیل آند و کاتد را در محلولی از نترات قرار می‌دهند. حال بیایید نیم‌واکنش‌های آندی و کاتدی را بررسی کنیم. در آند فلز نقره اکسایش می‌یابد و تولید کاتیون $Ag^+(aq)$ می‌کند.



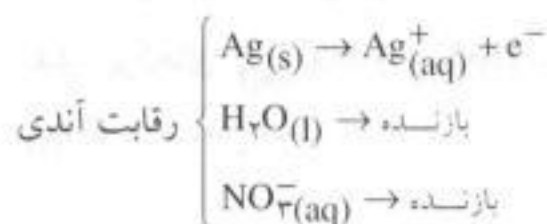
پیششید! در برقکافت قبلی که الکترودها از جنس کرافیت بودند، در آند، یون‌های منفی (NO_3^-) با مولکول‌های آب برای از دست دادن الکترون رقابت می‌کردند. اما چرا در این برقکافت، $H_2O(l)$ و $NO_3^-(aq)$ را در رقابت آندی مطرح نمی‌کنید؟!

آفرین به شما که این قدر دقیق و عمیق هستید! بله، واقعیت این است که در این برقکافت نیز یون‌های $NO_3^-(aq)$ و مولکول‌های

۱- در اینجا لازم است اشاره کنم که اگر مطابق آنچه در کتاب درسی و نیز برخی کتاب‌های داخلی و خارجی آمده است الکترولیت را $AgNO_3$ انتخاب کنیم، در عمل به روکش نقره‌ای مطلوبی در کاتد نمی‌رسیم! زیرا درجه‌ی تفکیک $AgNO_3$ بسیار بالا و غلظت نسبی Ag^+ در محلول زیاد است. در چنین شرایطی، آب فلز به صورت رسوب لجن مانند و تیره‌رنگ، سفنجی و غیرچسبده در می‌آید که ذره‌های نقره‌ای آن درشت و غیرمتبلور هستند. به همین دلیل بهتر است از نمک مضاعف نقره و پتاسیم سیانید (KCN و $AgCN$) استفاده شود. در این حالت یون‌های سیانید (CN^-) همراه با بخش اعظم یون‌های Ag^+ موجود در محلول، به صورت یون‌های کمپلکس $[Ag(CN)_2]^-$ در می‌آیند که درجه‌ی تفکیک آن بسیار کم است.

این کمپلکس غلظت یون‌های $Ag^+(aq)$ آزاد موجود در محلول را به شدت کاهش می‌دهد. در این غلظت کم، فلز نقره خیلی کند و آرام بر روی سشی کاتد نه‌شین می‌شود. به عبارت دیگر، اتم‌های نقره فرصت فرار گرفتن در جای مناسب خود را در شبکه‌ی بلوری فلز نقره پیدا کرده و به صورت رسوب چسبده و درخشان نمایان می‌شوند. توجه داشته باشید که با مصرف یون‌های $Ag^+(aq)$ در کاتد، کمپلکس $[Ag(CN)_2]^-$ طبق اصل لوشانلیه، تفکیک می‌شود و کمبود $Ag^+(aq)$ را جبران می‌کند. لازم به ذکر است که کنار کردن با یون سیانید و محلول‌های آن مستلزم احتیاط‌های فراوانی است زیرا این یون فوق‌العاده سمی و خطرناک است.

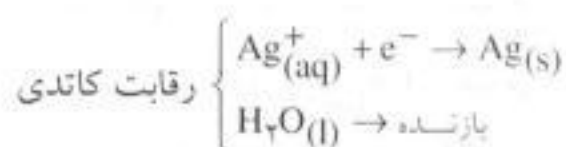
$H_2O(l)$ در آند با اتم‌های $Ag(s)$ رقابت می‌کنند، اما اتم‌های $Ag(s)$ در این رقابت برنده می‌شوند.



از کجا باید بفهمیم که در رقابت فوق $Ag(s)$ برنده می‌شود؟! :

همان‌طور که قبلاً توضیح دادم، در رقابت آندی، مولکول‌های $H_2O(l)$ فقط نسبت به بنیان‌های اکسیژن‌دار معروف (مانند SO_4^{2-} ، NO_3^- و PO_4^{3-})، یون $F^-(aq)$ و $Cl^-(aq)$ رقیق یا استاندارد برنده هستند و در سایر موارد مولکول‌های $H_2O(l)$ بازنده می‌شوند. پس در رقابت آندی مولکول‌های $H_2O(l)$ در برابر اتم‌های فلزی $Ag(s)$ بازنده هستند.

در کاتد، یون‌های $Ag^+_{(aq)}$ با مولکول‌های $H_2O(l)$ رقابت می‌کنند که در این رقابت نیز یون‌های $Ag^+_{(aq)}$ برنده می‌شوند زیرا همان‌طور که قبلاً اشاره کردم، در رقابت کاتدی، مولکول‌های $H_2O(l)$ فقط در مقایسه با کاتیون‌های گروه‌های ۱ و ۲، $Al^{3+}_{(aq)}$ و $Mn^{2+}_{(aq)}$ برنده هستند و در سایر موارد بازنده می‌باشند.



بدین ترتیب پس از مدتی، لایه‌ی نازکی از فلز نقره، سطح قاشق آهنی را می‌پوشاند.

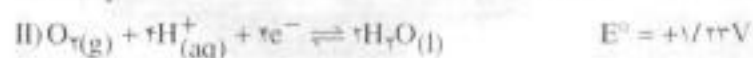
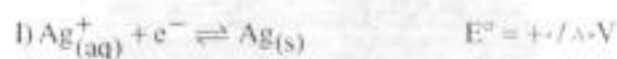


مثال ۱۲: می‌خواهیم یک چنگال آهنی را با فلز مس آبکاری کنیم. شکل دستگاه را رسم نموده و نیم‌واکنش‌های آندی و

کاتدی را بنویسید.

جواب: چنگال آهنی را به قطب منفی باتری متصل می‌کنیم تا در نقش قطب منفی (کاتد) قرار گیرد، قطعه‌ای از فلز مس را به قطب مثبت باتری متصل می‌کنیم تا در نقش قطب مثبت (آند) قرار گیرد. محلول الکترولیت نیز باید حاوی کاتیون فلز روکش دهنده، یعنی $Cu^{2+}_{(aq)}$ ، باشد. به همین دلیل محلول الکترولیت را می‌توان محلولی از $CuSO_4$ در نظر گرفت.^۱ حال به بررسی نیم‌واکنش‌های آندی و کاتدی می‌پردازیم.

۱- با مراجعه به جدول پتانسیل الکترودی استاندارد (E°)، می‌توان مقدار E° را در نیم‌واکنش‌های مقابل مشخص نمود:



همان‌طور که مشاهده می‌شود E° مربوط به نیم‌واکنش (I) از E° مربوط به نیم‌واکنش (II) کوچک‌تر است پس گونه‌ی سمت راست نیم‌واکنش (I) یعنی $Ag(s)$ ، نسبت به گونه‌ی سمت راست نیم‌واکنش (II) یعنی $H_2O(l)$ ، کاهنده‌ی قوی‌تری است. به همین دلیل در رقابت آندی، اتم‌های $Ag(s)$ مولکول‌های $H_2O(l)$ را شکست می‌دهند. توجه داشته باشید که در رقابت آندی باید نیم‌واکنشی را بررسی کنیم که در آن $H_2O(l)$ در سمت راست نیم‌واکنش و به عنوان کاهنده (الکترون دهنده) مطرح است.

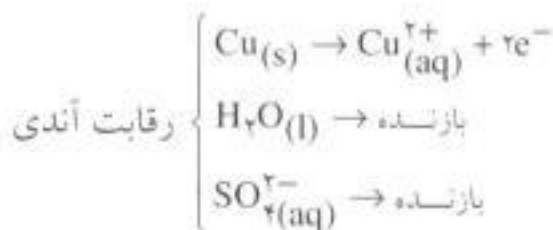
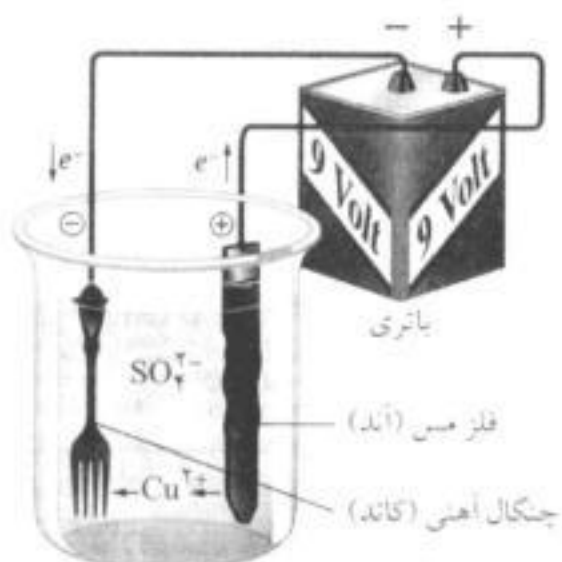
۲- با مراجعه به جدول پتانسیل الکترودی استاندارد (E°)، می‌توان مقدار E° را در نیم‌واکنش‌های مقابل مشخص نمود:



همان‌طور که مشاهده می‌شود E° مربوط به نیم‌واکنش (II) از E° مربوط به نیم‌واکنش (I) بزرگ‌تر (مثبت‌تر) است بنابراین گونه‌ی سمت چپ نیم‌واکنش (II) یعنی $Ag^+_{(aq)}$ ، از گونه‌ی سمت چپ نیم‌واکنش (I) یعنی $H_2O(l)$ ، اکسندگی قوی‌تری است. به همین دلیل در رقابت کاتدی یون‌های $Ag^+_{(aq)}$ مولکول‌های $H_2O(l)$ را شکست می‌دهند. توجه داشته باشید که در رقابت کاتدی باید نیم‌واکنشی را بررسی کنیم که در آن $H_2O(l)$ در سمت چپ نیم‌واکنش و به عنوان اکسندگی (الکترون گیرنده) مطرح است.

۳- البته در عمل، مقداری سولفوریک اسید به این الکترولیت می‌افزایند تا از پیدایش حواص بازی و در نتیجه آلوده شدن آب فلز با موادی از قبیل CuO و $Cu(OH)_2$ جلوگیری کند.

در آند فلز مس اکسایش می‌یابد و تولید کاتیون $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ می‌کند. البته در رقابت آندی، یون‌های $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ و $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ نیز مطرح هستند که این گونه‌ها در برابر $\text{Cu}(\text{s})$ بازنده می‌شوند.

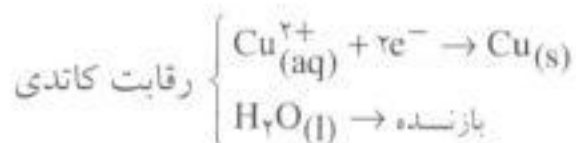


پیششیدا از کجا باید می‌فهمیدیم که در رقابت آندی $\text{Cu}(\text{s})$ نسبت

به مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ و نیتر یون‌های $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ برنده است؟



همان‌طور که قبلاً گفته بودم در رقابت آندی، مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ در برابر بنیان‌های اکسیژن‌دار معروف (مانند NO_3^- و SO_4^{2-}) و یون $\text{F}^{-}_{(\text{aq})}$ و $\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$ رقیق یا استاندارد برنده هستند و در سایر موارد مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ بازنده هستند. پس در رقابت آندی مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ نسبت به اتم‌های $\text{Cu}(\text{s})$ بازنده هستند. در کاتد، یون‌های $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ با مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ رقابت می‌کنند که در این رقابت، یون‌های $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ برنده می‌شوند زیرا همان‌طور که قبلاً اشاره کردم، در رقابت کاتدی، مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ فقط در برابر کاتیون‌های گروه‌های ۱ و ۲، $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$ و $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$ برنده هستند و در سایر موارد بازنده می‌باشند.

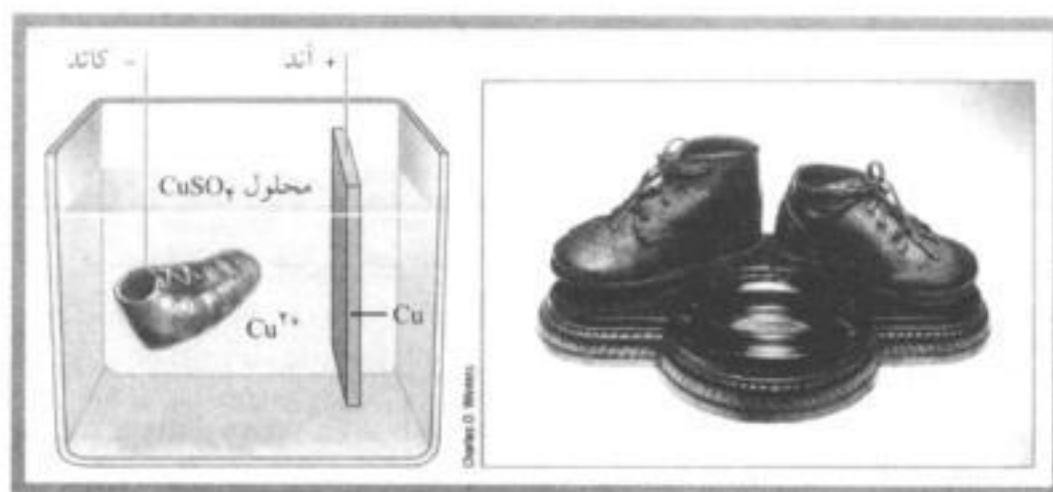


بدین ترتیب پس از مدتی، لایه‌ی نازکی از فلز مس سطح چنگال آهنی را می‌پوشاند.

آدرس تستی: لطفاً تست ۳۲ در پایان این بخش را حل بفرمایید.



شکل (۴۵) - سپر این خودرو قدیمی، فولادی است که توسط روکشی از کروم آبکاری شده است. آیا می‌توانید شکل دستگاه برقکافت مربوط به قرار دادن روکشی از کروم بر سطح سپر این خودرو را تجسم کنید؟

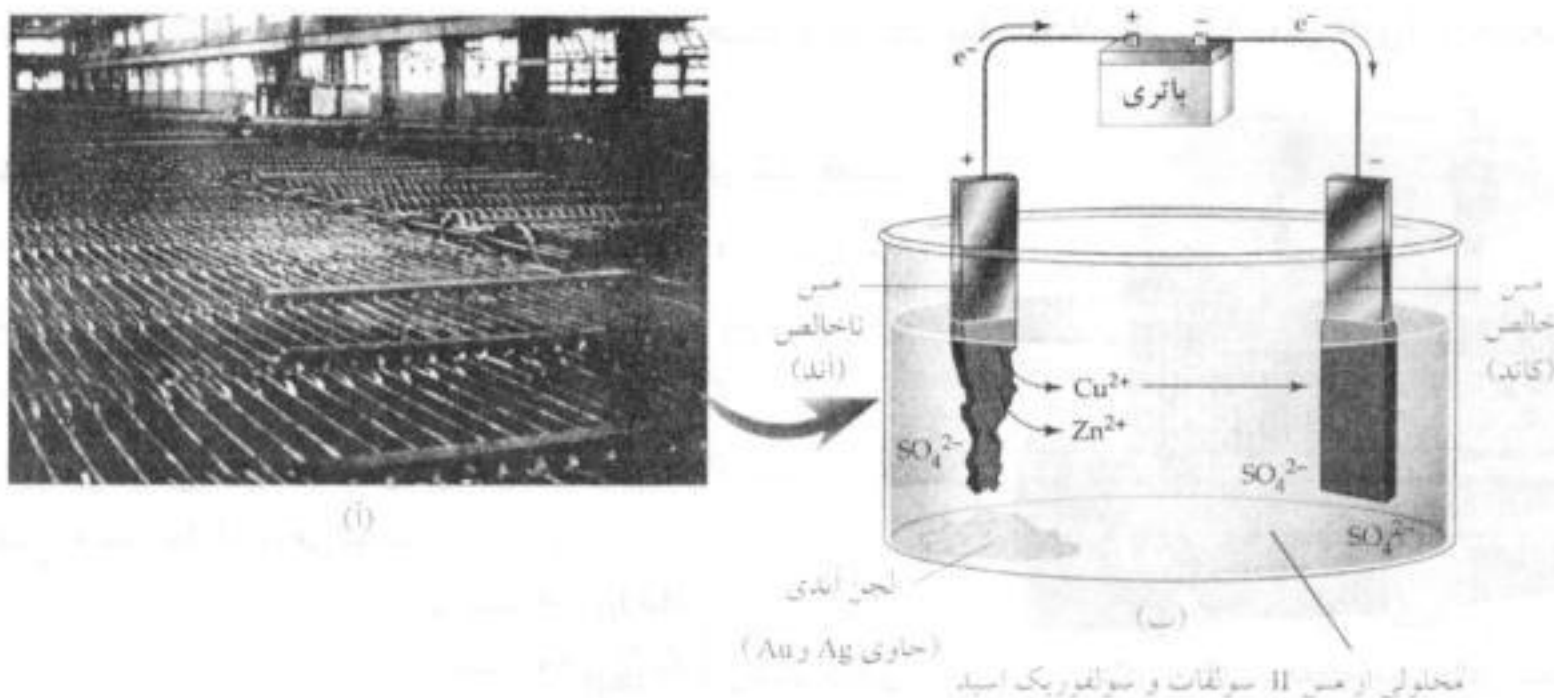


شکل (۴۴) - با فرایند برقکافت می‌توان روکشی از فلز مس را روی یک کفش بچه‌گانه قرار داد. البته سطح این کفش ابتدا باید توسط روکشی از گرافیت پوشیده شود تا رسانای جریان برق شود.

پالایش الکتروشیمیایی مس

به طور کلی منظور از پالایش الکتروشیمیایی فلز، خالص سازی آن فلز طی فرایند برقکافت است. در پالایش الکتروشیمیایی مس باید به موارد زیر توجه نمود:

- ۱- محلول الکترولیت شامل محلولی از مس (II) سولفات و سولفوریک اسید است.

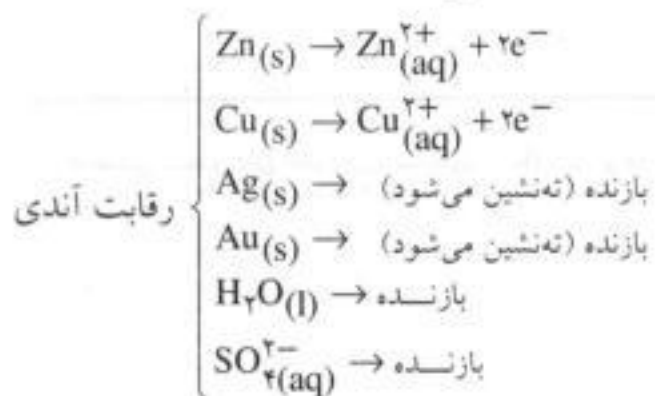


شکل (۴۶) - آ - تصویری از یک کارخانه‌ی پالایش الکتریکی مس، ب - تصویر ساده‌ای از برقکافت مربوط به پالایش الکتریکی مس



نکته: اگر محلول الکترولیت، فقط شامل CuSO_4 باشد، بر اثر آبکافت این نمک، احتمال تشکیل رسوب Cu(OH)_2 وجود دارد. به همین دلیل در عمل، اندکی سولفوریک اسید (H_2SO_4) نیز به محلول CuSO_4 اضافه می‌کنند تا با اسیدی کردن محلول، مانع تشکیل رسوب Cu(OH)_2 شود.

- ۲- **مس ناخالص** را به قطب مثبت باتری متصل می‌کنند تا در نقش قطب مثبت (آند) قرار گیرد. در مس ناخالص، فلزهای روی، طلا و نقره نیز به میزان کمی وجود دارند. با توجه به جدول پتانسیل الکترودی استاندارد (E^\ominus)، می‌دانید که فلزهای روی و مس نسبت به فلزهای طلا و نقره دارای E^\ominus کوچک‌تری (منفی‌تری) هستند، بنابراین ولتاژ باتری را در حدی تنظیم می‌کنند که اتم‌های روی و مس بتوانند اکسایش یابند اما اتم‌های طلا و نقره در رقابت آندی بازنده شوند و به همراه سایر ناخالصی‌ها، زیر آند ته‌نشین شوند که به آن **لجن آندی**^۳ می‌گویند. در ضمن مولکول‌های $\text{H}_2\text{O(l)}$ و یون‌های $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ نیز در رقابت آندی مطرح هستند که البته بازنده می‌شوند.



1. Electro refining

۲- در اغلب معادن (مانند معدن مس سرچشمه‌ی کرمان)، آهن نیز جزو ناخالصی‌های عمده‌ی مس است که البته در کتاب درسی به آن اشاره‌ای نشده است.

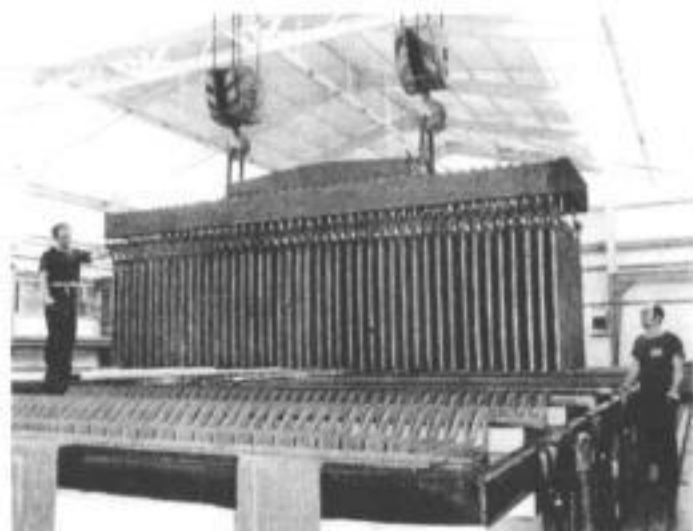
3. Anode mud

۴- در معدن مس سرچشمه‌ی کرمان، به ازای هر ۱۰۰۰۰۰ تن فلز مس خالص، در حدود ۰/۳۵ تن طلا و یک تن نقره‌ی خالص به دست می‌آید، که از فروش آن می‌توان بخش مهمی از هزینه‌های برق مصرفی را تأمین کرد.

پیششید! اگر جدول E° را نداشته باشیم از کجا باید می‌فهمیدیم که در رقابت آن‌دی، مولکول‌های H_2O و یون‌های SO_4^{2-} در برابر اتم‌های $Zn(s)$ و $Cu(s)$ بازنده هستند؟

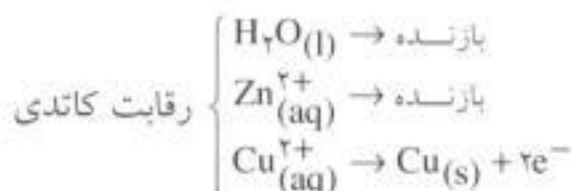


همان‌طور که قبلاً گفته بودم، به طور کلی در رقابت آن‌دی، مولکول‌های H_2O نسبت به بنیان‌های اکسیژن‌دار معروف (مانند SO_4^{2-} و NO_3^-) و نیز یون $F^-(aq)$ و $Cl^-(aq)$ رقیق یا استاندارد برنده هستند و در سایر موارد (مثلاً رقابت با اتم‌های فلزی) مولکول‌های H_2O را بازنده در نظر می‌گیریم.



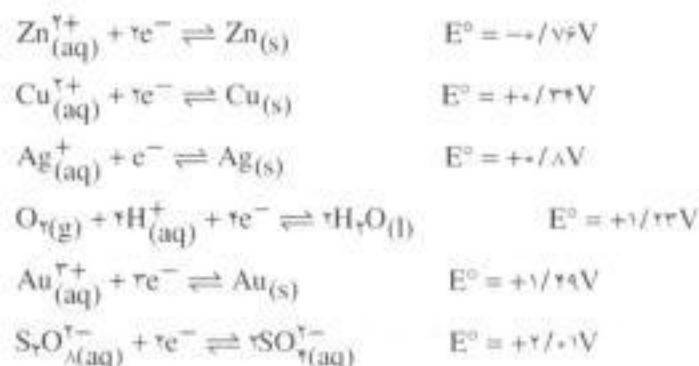
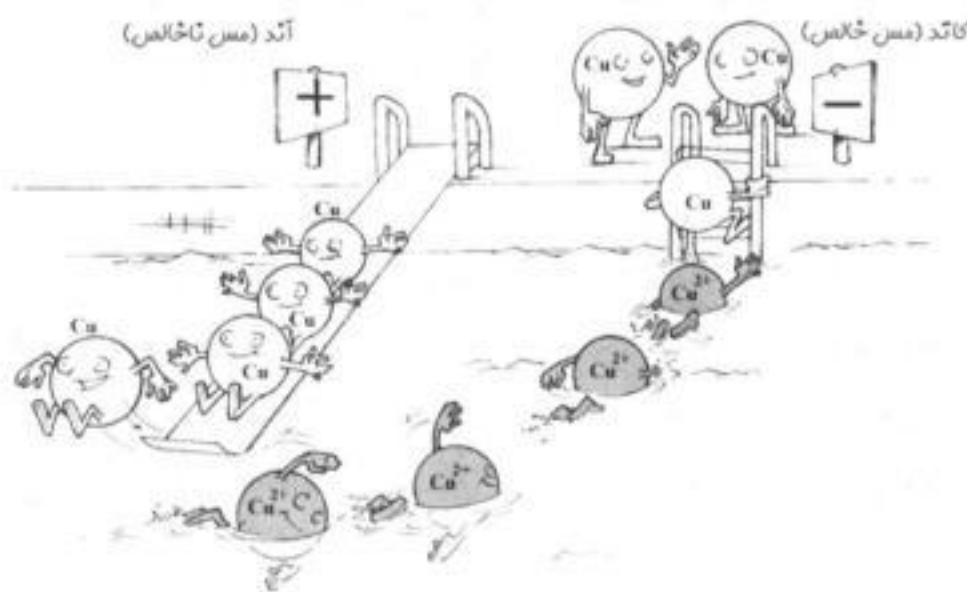
شکل (۴۷) - ورقه‌های مس خالص، محصول فرایند پالایش الکتریکی مس

● ۳- مس خالص را به قطب منفی باتری متصل می‌کنند تا در نقش قطب منفی (کاتد) قرار گیرد. کاتیون‌های $Zn^{2+}(aq)$ و $Cu^{2+}(aq)$ که در آن‌د تولید شده‌اند شناکانان (!! به طرف کاتد مهاجرت نموده و در آن‌جا برای گرفتن الکترون رقابت می‌کنند که البته یون‌های $Cu^{2+}(aq)$ که E° بزرگ‌تری دارند در این رقابت برنده می‌شوند. در ضمن مولکول‌های $H_2O(l)$ نیز در این رقابت مطرح هستند اما بازنده می‌شوند.



با قرار گرفتن اتم‌های $Cu(s)$ به روی تیغه‌ی مس خالص، این تیغه چاق‌تر و چاق‌تر می‌شود و بدین ترتیب مقدار قابل توجهی مس خالص به دست می‌آید.

آدرس تستی: لطفاً تست ۳۳ در پایان این بخش را حل بفرمایید.



۱- به مقادیر پتانسیل‌های الکترودی استاندارد (E°) زیر توجه بفرمایید:

همان‌طور که می‌دانید هر چه مقدار E° کوچک‌تر (منفی‌تر) باشد، گونه‌ی سمت راست کاهنده‌ی قوی‌تری است و در رقابت آن‌دی برنده می‌شود. بدین ترتیب قدرت کاهندگی گونه‌ها به صورت مقابل است:



در پالایش الکتروشیمیایی مس، ولتاژ را تا حدی تنظیم می‌کنند که فقط اتم‌های $Zn(s)$ و $Cu(s)$ در رقابت آن‌دی برنده شوند.

۲- درصد خلوص مس به دست آمده تا ۹۹.۹۹٪ نیز می‌رسد.

مقایسه‌ی سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی و سلول‌های الکترولیتی (برقکافت)

در مقایسه‌ی الکترولیز و سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی باید به موارد زیر توجه نمود:

- ۱- در سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی، انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود یعنی به کمک مصرف مواد شیمیایی جریان برق تولید می‌شود. اما در سلول‌های الکترولیتی (برقکافت)، انرژی الکتریکی به انرژی شیمیایی تبدیل می‌گردد یعنی به کمک مصرف جریان برق، یک واکنش شیمیایی غیر خودبه‌خودی انجام می‌گیرد.
- ۲- در سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی یک واکنش **خودبه‌خودی** صورت می‌گیرد بنابراین سطح انرژی فرآورده‌ها از سطح انرژی واکنش‌دهنده‌ها پایین‌تر است. اما در سلول‌های الکترولیتی (برقکافت) یک واکنش **غیر خودبه‌خودی** انجام می‌گیرد لذا سطح انرژی فرآورده‌ها از سطح انرژی واکنش‌دهنده‌ها بالاتر است. نمودار تغییرات سطح انرژی در سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی و نیز در سلول‌های الکترولیتی (برقکافت) به صورت زیر است:



- ۳- در سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی آند نقش قطب منفی و کاتد نقش قطب مثبت را دارد در حالی که در سلول‌های الکترولیتی (برقکافت) آند نقش قطب مثبت و کاتد نقش قطب منفی را دارا می‌باشد.
- ۴- واکنش‌هایی که در سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی و نیز در برقکافت انجام می‌شوند هر دو از نوع «اکسایش - کاهش» هستند.
- ۵- هم در سلول‌های الکتروشیمیایی گالوانی و هم در برقکافت، همواره الکترون‌دهی و اکسایش در آند و الکترون‌گیری و کاهش در کاتد انجام می‌گیرد.



فکر کنید: برای انجام فرایند برقکافت باید سلول

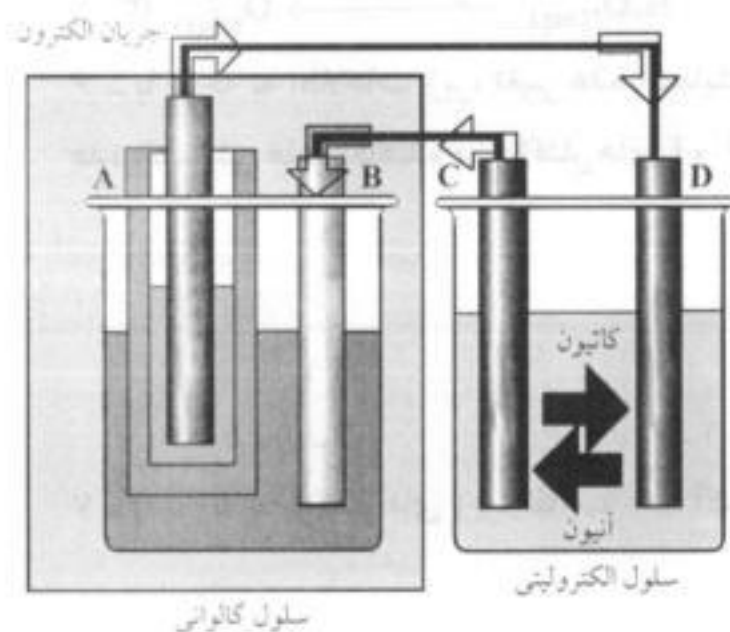
الکتروشیمیایی الکترولیتی را به یک باتری متصل کنیم و باتری نیز در واقع نوعی سلول الکتروشیمیایی گالوانی است. پس ضمن فرایند برقکافت در واقع یک سلول گالوانی (به عنوان تولید کننده‌ی برق) و یک سلول الکترولیتی (به عنوان مصرف کننده‌ی برق) به هم متصل شده‌اند. با توجه به شکل مقابل به سؤالات زیر پاسخ دهید.

۱- آند و کاتد و نیز قطب‌های مثبت و منفی را در هر یک از سلول‌ها مشخص کنید.

۲- فرایندهای انجام شده در کدام سلول خودبه‌خودی و در کدام

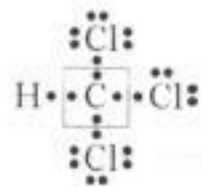
یک غیر خودبه‌خودی است؟

۳- با حذف کردن کدام سلول از مدار الکتریکی، جریان برق قطع می‌شود؟ چرا؟



تست‌های پایانی بخش ۴

۱- در کدام گزینه الکترون‌های والانس نسبت داده شده به اتم کربن درست است؟



۲- اگر بدانیم در ترکیب مقابل عدد اکسایش اتم A برابر ۳+ است، اتم A متعلق به کدام گروه است؟

۱۶ (۲)

۱۷ (۱)

۱۳ (۴)

۱۵ (۳)

۳- در کدام گزینه عدد اکسایش مرکزی درست نوشته شده است؟

-۱: C_۲H_۲ (۴)

-۳: H_۳O⁺ (۳)

+۳: HCOOH (۲)

+۴: CH_۲Cl_۲ (۱)

۴- کدام گزینه درست است؟

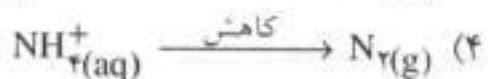
(۱) عدد اکسایش اتم‌های مرکزی در MnO_۴⁻ و Cl_۲O_۷ یکسان است.

(۲) در مولکول اتن، تعداد الکترون‌های والانس نسبت داده شده به هر اتم کربن، برابر ۸ است.

(۳) عدد اکسایش برم در HBrO_۳ برابر عدد اکسایش نیتروژن در N_۲O_۵ است.

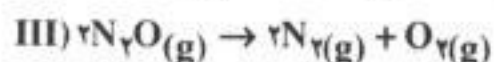
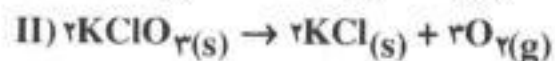
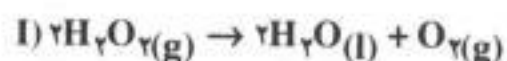
(۴) عدد اکسایش کربن در CHF_۳ بزرگ‌تر از عدد اکسایش کلر در Mg(ClO_۳)_۲ است.

۵- فرایند انجام شده در کدام گزینه درست معرفی شده است؟



۶- با توجه به اطلاعات زیر، تغییر عدد اکسایش عامل اکسنده در واکنش‌های I و II به ترتیب برابر و و تغییر

عدد اکسایش عامل کاهنده در واکنش‌های I و III به ترتیب برابر و است.



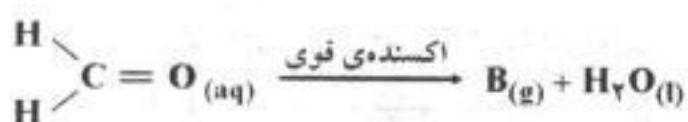
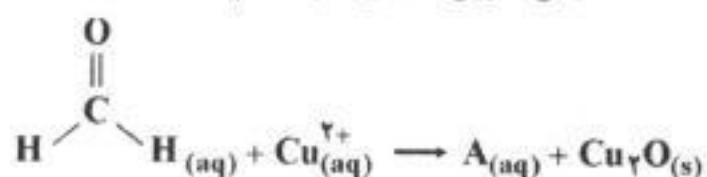
۲-۲-۵-۲ (۴)

۱-۲-۶-۱ (۳)

۲-۱-۶-۱ (۲)

۱-۱-۵-۲ (۱)

۷- با توجه به واکنش‌های زیر، تفاوت عدد اکسایش کربن در ترکیب A با عدد اکسایش کربن در ترکیب B چند است؟



۴ (۴)

۳ (۳)

۲ (۲)

۵ (۱)

۸- کدام گزینه درست است؟

- (۱) مهم‌ترین تفاوت میان آلدئیدها و کتون وجود اتم هیدروژن متصل به گروه هیدروکسیل در آلدئیدهاست.
- (۲) از اکسایش ۲- متیل - پروپانول، یک کتون به می‌آید.
- (۳) متانول را از اکسایش متانال به وسیله‌ی اکسیژن در حضور کاتالیزگر و دمای بالا می‌سازند.
- (۴) کتون‌ها خاصیت کاهندگی ندارند و در برابر اکسایش مقاومت می‌کنند.

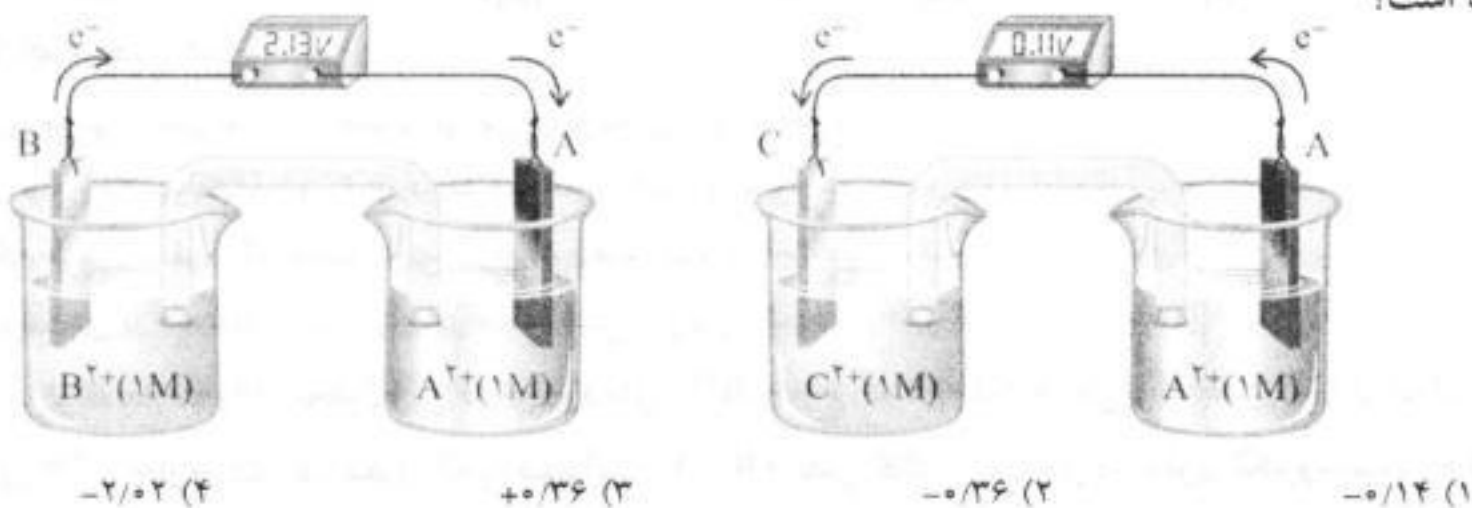
۹- در تشکیل سلول گالوانی «Zn - H₂» اگر نیم‌سلول روی را به قطب ولت‌سنج و SHE را به قطب ولت‌سنج وصل کنیم، صفحه‌ی نمایشگر ولت‌سنج عدد ولت را نشان خواهد داد.

- (۱) منفی - مثبت - ۰/۷۶ (۲) منفی - مثبت - صفر (۳) مثبت - منفی - ۰/۷۶ (۴) مثبت - منفی - ۰/۷۶

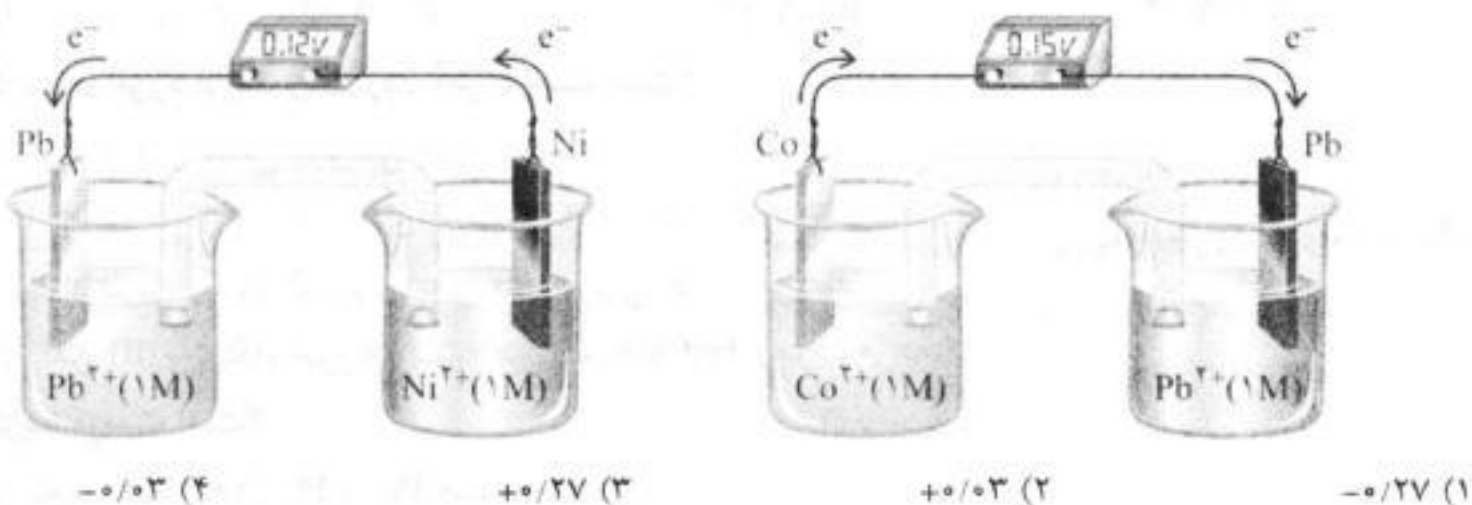
۱۰- کدام گزینه درست است؟

- (۱) با قرار دادن تیغه‌ی روی در محلول روی سولفات، در سطح تیغه‌ی روی بار منفی ایجاد می‌شود.
- (۲) در شرایط استاندارد، قدرت اکسندگی $Zn^{2+}_{(aq)}$ از $Cu^{2+}_{(aq)}$ کم‌تر و از $H^{+}_{(aq)}$ بیش‌تر است.
- (۳) در SHE، pH محلول الکترولیت برابر یک است.
- (۴) در گزارش پتانسیل‌های الکترودی استاندارد، نیم‌واکنش به صورت: «گونه‌ی اکسایش یافته \rightleftharpoons گونه‌ی کاهش یافته + ne^{-} » است.

۱۱- با توجه به شکل‌های زیر، اگر بدانیم E° مربوط به نیم‌سلول B برابر ۲/۳۸- ولت است E° مربوط به نیم‌سلول C چند ولت است؟

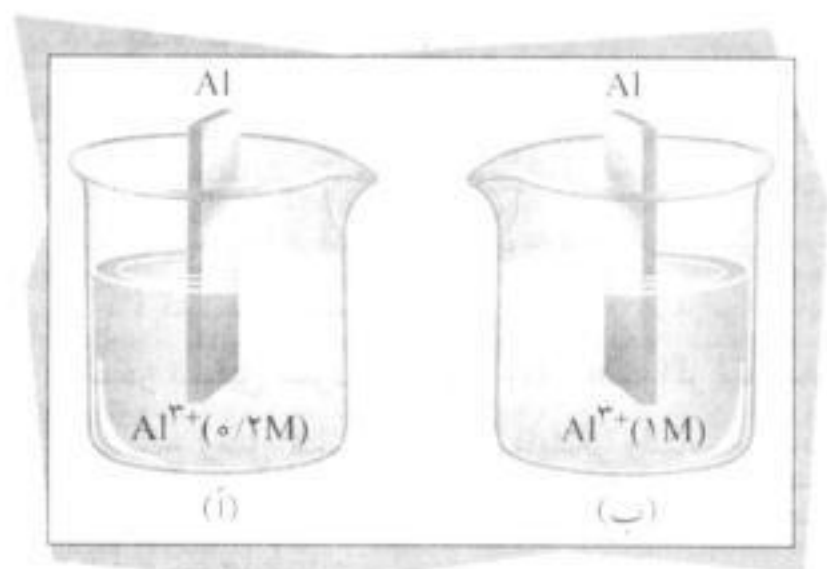


۱۲- با توجه به شکل‌های زیر، emf مربوط به سلول الکتروشیمیایی «Co - Ni» چند ولت است؟



۱۳- کدام گزینه در مورد سلول الکتروشیمیایی «Al - Cu» درست است؟

- (۱) جریان الکترون در مدار بیرونی آن، از الکتروود مس به سوی الکتروود آلومینیم است.
- (۲) واکنش کلی سلول به صورت: $2Al^{3+}_{(aq)} + 3Cu(s) \rightarrow 2Al(s) + 3Cu^{2+}_{(aq)}$ است.
- (۳) در الکتروود آلومینیم، کاتیون‌ها از پل نمکی وارد محلول الکترولیت می‌شوند.
- (۴) به دلیل کم‌تر بودن قدرت اکسندگی $Al^{3+}_{(aq)}$ ، ضمن واکنش در سلول، غلظت آن افزایش می‌یابد.



۱۴ - اگر به کمک دو نیم سلول (آ) و (ب)، یک سلول الکتروشیمیایی گالوانی تشکیل دهیم کدام گزینه درست خواهد بود؟

- ۱) الکترون‌ها از نیم سلول (ب) به سوی نیم سلول (آ) جریان خواهند یافت
- ۲) در نخستین لحظه، emf سلول برابر ۰/۰۱۳۷ ولت است.
- ۳) نیم سلول (آ) نقش قطب مثبت را خواهد داشت.
- ۴) در نیم سلول (ب) کاتیون‌ها از محلول الکترولیت وارد پل نمکی می‌شوند.

۱۵ - کدام گزینه در مورد سلول سوختی درست است؟

- ۱) جزو سلول‌های گالوانی نوع دوم است.
- ۲) در آن به منظور تولید جریان برق یک سوخت گازی شکل به سرعت اکسید می‌شود.
- ۳) در سلول سوختی هیدروژن، کاتد از جنس گرافیت متراکم است.
- ۴) در سلول سوختی هیدروژن، از قسمت فوقانی آند، $H_2O(g)$ و $H_2(g)$ خارج می‌شوند.

۱۶ - واکنش بین کدام دو گونه انجام پذیر است؟

- ۱) $Al(s)$ و $Fe^{2+}(aq)$ ۲) $Mg^{2+}(aq)$ و $Cu(s)$ ۳) $Zn^{2+}(aq)$ و $Sn(s)$ ۴) $Hg(l)$ و $Cu^{2+}(aq)$

۱۷ - کدام گزینه درست است؟

- ۱) فلز روی می‌تواند منیزیم را از محلول آبی دارای یون‌های منیزیم خارج کند.
- ۲) محلول مس (II) سولفات را می‌توان در ظرف آهنی نگهداری نمود.
- ۳) فلز نیکل می‌تواند نقره را از محلول آبی دارای یون‌های نقره خارج کند.
- ۴) محلول اسیدی با $pH = 0$ را نمی‌توان در ظرف مسی نگهداری نمود.

۱۸ - فلز A می‌تواند فلز B را از محلول آبی دارای یون‌های B^{2+} خارج کند. اما فلز A نمی‌تواند فلز C را از محلول آبی دارای یون‌های C^{2+} خارج کند. در سلول الکتروشیمیایی «B - A»، نقش کاتد را و در سلول الکتروشیمیایی «C - B»، نقش قطب منفی را ایفا می‌کند.

- ۱) B - B ۲) C - B ۳) B - A ۴) C - A

۱۹ - کدام گزینه در مورد فرایند زنگ زدن آهن درست است؟

- ۱) نیم‌واکنش کاتدی در محلی روی می‌دهد که غلظت اکسیژن کم باشد.
- ۲) کاتیون‌ها از میان فلز و از پایگاه آندی به سمت پایگاه کاتدی جریان می‌یابند.
- ۳) الکترون‌ها از طریق رسانای الکترونی یعنی مدار بیرونی جریان می‌یابند.
- ۴) یون‌های آهن (II) به هنگام عبور از آب به صورت $Fe(OH)_2$ رسوب می‌دهند.

۲۰ - کدام گزینه درست است؟

- ۱) فلزهای نجیب شامل Au، Pt و Pb هستند.
- ۲) به ترد و خرد شدن و فرو ریختن فلزها بر اثر کاهش، «خوردگی» گفته می‌شود.
- ۳) در تماس یک قطعه آهن با یک قطره آب، یک واکنش اکسایش - کاهش روی می‌دهد.
- ۴) بدون آب، مدار الکتریکی مربوط به زنگ زدن آهن کامل نیست و زنگ زدن روی می‌دهد.

۲۱ - هرگاه خراشی در سطح ایجاد شود در محل خراش یک سلول تشکیل می‌شود که در آن فلز نقش را داشته و فلز آهن در نقش

- (۱) آهن سفید - گالوانی - روی - قطب منفی - کاتد بدون تغییر باقی می ماند.
 (۲) آهن گالوانیزه - الکتروشیمیایی - روی - آند - کاتد کاهش می یابد.
 (۳) حلی - گالوانی - قلع - قطب منفی - آند خورده می شود.
 (۴) حلی - الکتروشیمیایی - قلع - کاتد - قطب مثبت زنگ می زند.

۲۲ - کدام گزینه نادرست است؟

- (۱) با اتصال دو فلز به هم، فلزی که E^\ominus کوچک تری دارد نقش قطب منفی را داشته و دچار خوردگی می شود.
 (۲) برای حفاظت کاتدی آهن، آن را با یک فلز غیرفعال تر مانند Mg یا Zn مجاور می کنند.
 (۳) برخلاف حلی، از آهن گالوانیزه نمی توان برای ساختن ظروف بسته بندی مواد غذایی استفاده کرد.
 (۴) با ایجاد خراش در سطح آهن سفید، در سطح فلز آهن نیم واکنش: $O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq)$ انجام می شود.

۲۳ - محلول آبی کدام ماده (با غلظت های یکسان) سرعت زنگ زدن آهن را بیش تر می کند؟

- NaOH (۱) NH_4Cl (۲) NaCl (۳) $NaCH_3COO$ (۴)

۲۴ - آب باران به دلیل داشتن باعث می شود نیم واکنش در فرایند زنگ زدن آهن در جهت جابه جا شود و بدین ترتیب باعث افزایش سرعت زنگ زدن می شود.

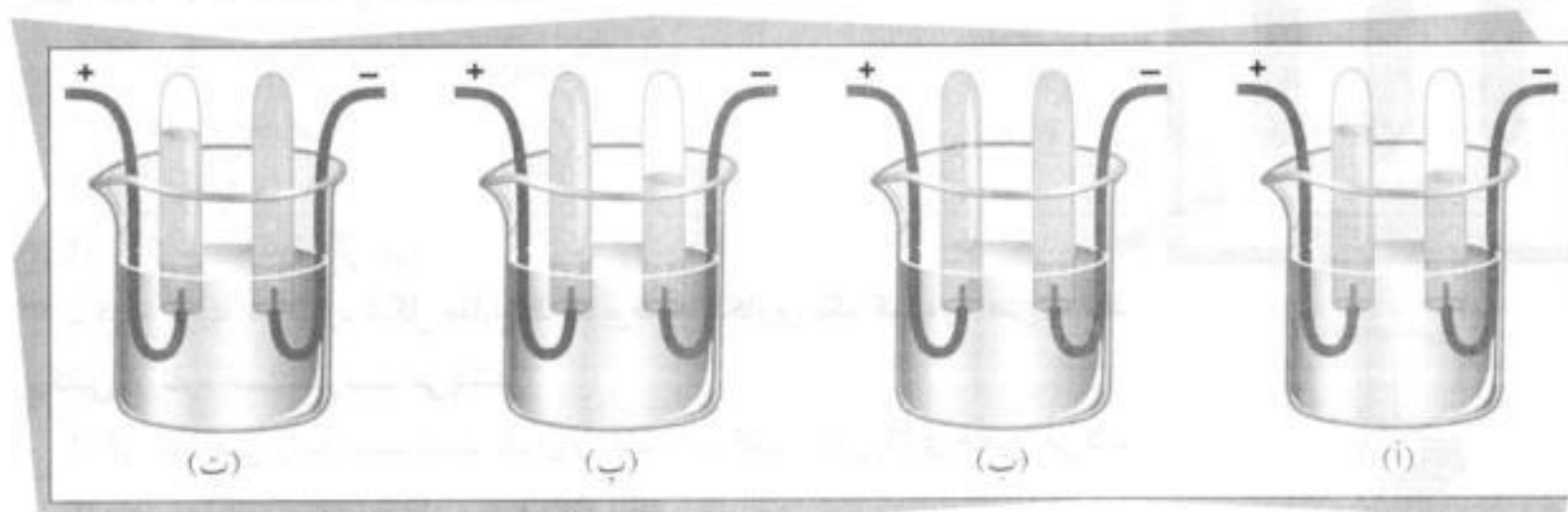
- (۱) $O_2(g)$ - کاتدی - برگشت (۲) $OH^-(aq)$ - آندی - رفت

- (۳) $H_3O^+(aq)$ - کاتدی - رفت (۴) $H_2O(l)$ - آندی - برگشت

۲۵ - در برقکافت محلول آبی کدام ماده، کاتیون نمک در رقابت کاتدی و مولکول های آب در رقابت آندی برنده می شوند؟

- Na_2SO_4 (۱) MgI_2 (۲) $CuBr_2$ (۳) $AgNO_3$ (۴)

۲۶ - اگر بدانیم در هر چهار شکل زیر، در آغاز برقکافت، هر دو لوله ی آزمایش کاملاً توسط محلول پر بوده اند، شکل های آ، ب، پ و ت به ترتیب مربوط به برقکافت محلول آبی کدام مواد می توانند باشند؟



- $CuI_2 - AgNO_3 - KBr - Na_2SO_4$ (۲)

- $CuI_2 - Na_2SO_4 - AgNO_3 - KBr$ (۱)

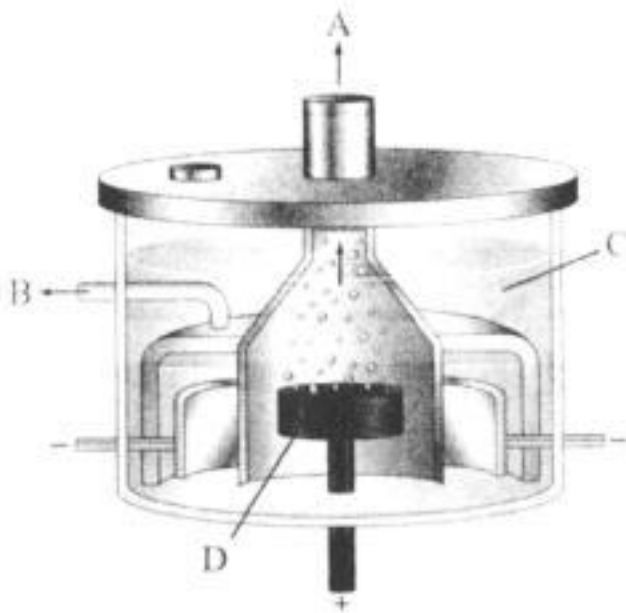
- $AgNO_3 - KBr - CuI_2 - Na_2SO_4$ (۴)

- $AgNO_3 - Na_2SO_4 - CuI_2 - KBr$ (۳)

۲۷ - در جدول مقابل، کدام ردیف درست بیان شده است؟

شماره ی ردیف	ماده ی برقکافت شده	نیم واکنش
۱ (۱)	۱	
۲ (۲)	۲	
۳ (۳)	۳	$2H_2O(l) \rightarrow 2H^+(aq) + O_2(g) + 2e^-$ در کاتد
۴ (۴)	۴	$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$ در قطب مثبت
	۳	$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$ در قطب منفی
	۴	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag(s)$ در آند

۲۸ - با توجه به شکل مقابل که مربوط به سلول دانز در فرایند تولید صنعتی سدیم است، کدام قسمت درست معرفی شده است؟



(۱) خروج بخار آب

(۲) خروج کلر

(۳) مخلوط مذاب NaCl و CaCl₂

(۴) آند از جنس گرافیت متخلخل

۲۹ - در مورد سلول دانز، کدام گزینه درست بیان شده است؟

(۱) واکنش کلی سلول: $2Na^+(l) + 2Cl^-(l) \rightarrow 2Na(l) + Cl_2(g)$ است.

(۲) نیم‌واکنش آندی: $2Cl^-(aq) \rightarrow Cl_2(g) + 2e^-$ است.

(۳) نیم‌واکنش کاتدی: $Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$ است.

(۴) کاتد از جنس گرافیت و آند از جنس آهن است.

۳۰ - کدام گزینه درست است؟

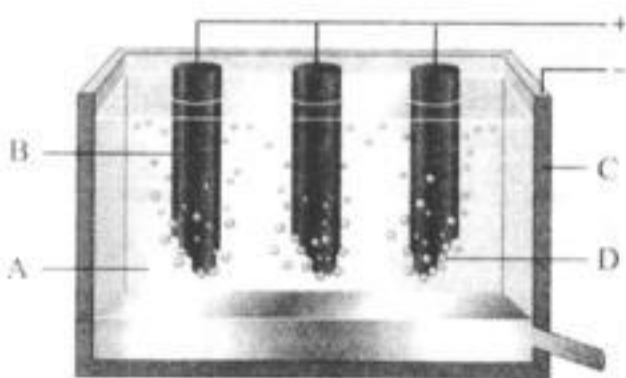
(۱) آلومینا در واقع بوکسیت ناخالص است.

(۲) فرایند هال به علت مصرف مقدار زیادی انرژی الکتریکی، هزینه‌ی بالایی را بردارد.

(۳) آلومینیم سومین فلز فراوان در پوسته‌ی زمین است.

(۴) در فرایند هال، آلومینای ناخالص را در دمایی حدود $960^\circ C$ در کربولیت مذاب حل می‌کنند.

۳۱ - در شکل مقابل که مربوط به فرایند هال برای تولید آلومینیم



است، کدام گزینه درست بیان شده است؟

(۱) A: مخلوط مذاب Al₂O₃ در Na₃AlF₆(aq)

(۲) B: آند آلومینیومی

(۳) D: حباب‌های CO₂

(۴) C: کاتد متخلخل گرافیتی

۳۲ - کدام گزینه در مورد شکل مقابل که مربوط به آبکاری یک کوزه‌ی آهنی توسط

روکشی از نقره است، درست می‌باشد؟

(۱) کوزه‌ی آهنی را به قطب مثبت باتری و نقره را به قطب منفی باتری متصل می‌کنیم.

(۲) محلول الکترولیت می‌تواند AgCl(aq) باشد.

(۳) در سطح کوزه‌ی آهنی واکنش: $Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Fe(s)$ انجام می‌شود.

(۴) در سطح کوزه‌ی آهنی از رسانای الکترونی به رسانای یونی، الکترون داده می‌شود.



۳۳ - در شکل مقابل که مربوط به پالایش الکتریکی مس است، کدام گزینه درست است؟

(۱) ضمن کار کردن دستگاه در محلول الکترولیت یون‌های Cu²⁺(aq) و Zn²⁺(aq)

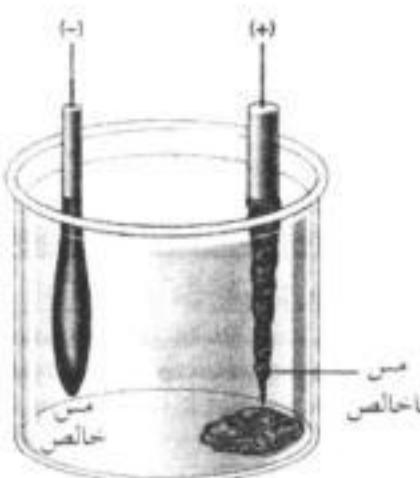
وجود دارند.

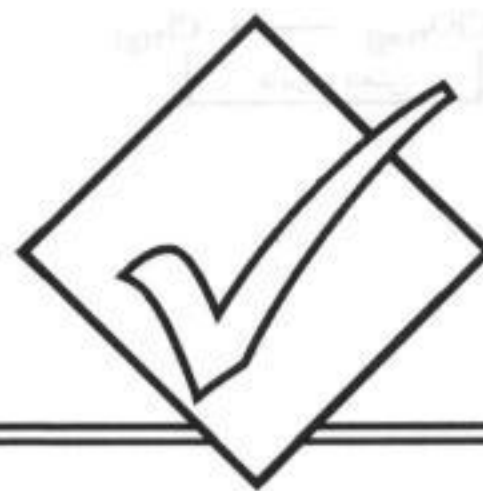
(۲) مس ناخالص نقش آند را داشته و در سطح آن آنیون‌های موجود در محلول

اکسایش می‌یابند.

(۳) جهت حرکت الکترون‌ها در مدار بیرونی، از مس خالص به سمت مس ناخالص است.

(۴) اتم‌های طلا و نقره اکسایش یافته و به همراه لجن آندی ته‌نشین می‌شوند.

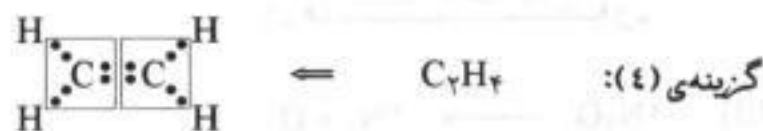
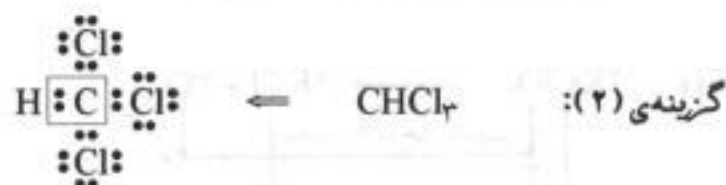
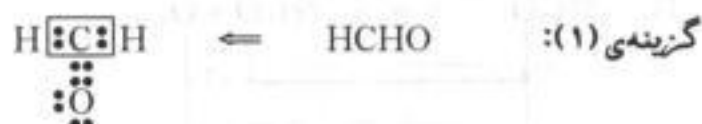




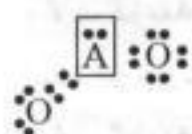
پاسخ‌های تشریحی بخش ۴

الکترو شیمی

۱- گزینه‌ی (۳) با توجه به این که الکترونگاتیوی اکسیژن و نیز کلر از کربن بیشتر است در پیوندهای مشترک بین کربن و اکسیژن و یا کربن و کلر، همه‌ی الکترون‌ها به لایه‌ی والانس اکسیژن و یا کلر نسبت داده می‌شود. الکترون‌های نسبت داده شده به لایه‌ی والانس اتم‌ها در سایر گزینه‌ها باید به صورت زیر است.



۲- گزینه‌ی (۳) الکترونگاتیوی اتم A از اتم اکسیژن کم‌تر است زیرا اکسیژن از همه‌ی اتم‌ها (به جز F) الکترونگاتیوتر است. (توجه داشته باشید که اتم A نمی‌تواند فلئور باشد زیرا فلئور فقط عدد اکسایش -۱ ایجاد می‌کند.) پس الکترون‌های والانس نسبت داده شده به اتم A برابر ۲ است. بدین ترتیب می‌توان نوشت:



تعداد الکترون‌های نسبت داده شده به لایه‌ی والانس اتم A - عدد یکان شماره‌ی گروه A = عدد اکسایش A

$$\Rightarrow +3 = x - 2 \Rightarrow x = 5$$

با توجه به این که عدد یکان شماره‌ی گروه عنصر مورد نظر برابر ۵ است این عنصر متعلق به گروه ۱۵ می‌باشد.

۳- گزینه‌ی (۴) عدد اکسایش کربن در C_4H_4 به صورت زیر محاسبه می‌گردد:

$$\text{C}_4\text{H}_4 \Rightarrow 4x + 4(+1) = 0 \Rightarrow x = -1$$

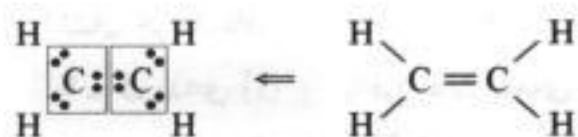
عدد اکسایش اتم مرکزی در CH_2Cl_2 ، HCOOH و H_3O^+ به ترتیب برابر صفر، +۲ و -۲ است.

۴- گزینه‌ی (۳) عدد اکسایش برم در HBrO_3 و نیز عدد اکسایش نیتروژن در N_2O_5 برابر +۵ است.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): عدد اکسایش اتم مرکزی در MnO_4^{2-} و Cl_2O_7 به ترتیب برابر +۶ و +۷ است.

گزینه‌ی (۲): در مولکول اتن (C_2H_2) تعداد الکترون‌های نسبت داده شده به هر اتم کربن برابر ۶ است.



گزینه‌ی (۴): عدد اکسایش کربن و کلر در $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ و CHF_3 به ترتیب برابر +۲ و +۵ است. برای تعیین عدد اکسایش کلر در $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$

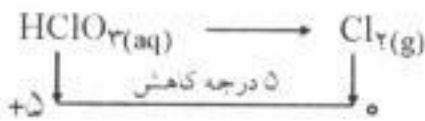
بهرتر است ابتدا این ترکیب را به یون‌های Mg^{2+} و 2ClO_3^- تفکیک کنیم سپس با تشکیل معادله، مشخص می‌شود که عدد اکسایش کلر در ClO_3^-

$$\text{ClO}_3^- \Rightarrow x + 3(-2) = -1 \Rightarrow x = +5$$

برابر +۵ است.

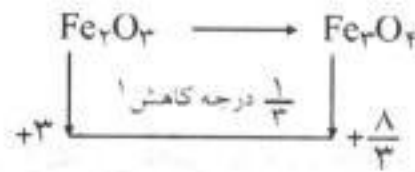
۵- گزینه‌ی (۱)

در گزینه‌ی (۱) عدد اکسایش کلر از +۵ به صفر کاهش یافته است.

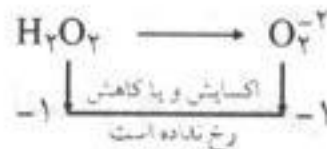


بررسی سایر گزینه‌ها:

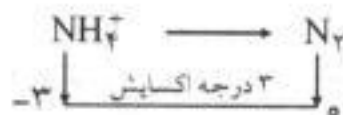
گزینه‌ی (۲):



گزینه‌ی (۳):

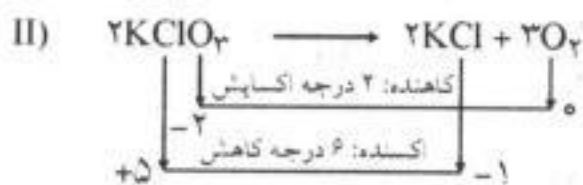
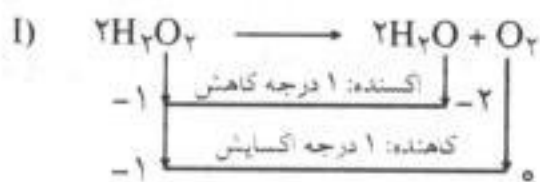


گزینه‌ی (۴):



۶- گزینه‌ی (۲)

تغییر عدد اکسایش اتم‌ها در واکنش‌های مربوط به صورت زیر است:



۷- گزینه‌ی (۲)

مواد A و B به ترتیب متانویک اسید (HCOOH) و CO_۲ هستند که عدد اکسایش کربن در آنها به ترتیب برابر +۲ و +۴ است که تفاوت آنها برابر ۲ می‌باشد.

۸- گزینه‌ی (۴)

کتون‌ها خاصیت کاهندگی ندارند و در برابر اکسایش مقاومت می‌کنند. این مطلب مهم‌ترین تفاوت کتون‌ها با آلدئیدها است.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): کربونیل نه هیدروکسیل!

گزینه‌ی (۲): ۲- متیل ۲- پروپانول یک الکل نوع سوم است و در شرایط معمولی اکسایش نمی‌یابد.

گزینه‌ی (۳): در این گزینه باید جای کلمات «متانول» و «متانال» عوض شود.

۹- گزینه‌ی (۴)

در سلول گالوانی «Zn - H_۲»، نیم‌سلول روی نقش آند (قطب منفی) و SHE نقش کاتد (قطب مثبت) را دارد، پس اگر به اشتباه، نیم‌سلول روی را به قطب مثبت ولت‌سنج و SHE را به قطب منفی ولت‌سنج وصل کنیم، صفحه‌ی نمایشگر ولت‌سنج عددی منفی (-۰/۷۶) را نشان خواهد داد.

۱۰- گزینه‌ی (۱)

با قرار دادن تیغه‌ی روی در محلول روی سولفات، تعدادی از اتم‌های روی الکترون خود را روی تیغه بر جای می‌گذارند و خود به صورت کاتیون (Zn^{۲+}) وارد محلول می‌شوند. بدین ترتیب تیغه‌ی روی دارای بار منفی می‌شود.

۱- Fe_۳O_۴ در واقع مخلوطی از FeO و Fe_۲O_۳ است که در آن عدد اکسایش یکی از اتم‌های آهن برابر +۲ و عدد اکسایش دو اتم آهن برابر +۳ است پس میانگین عدد اکسایش

اتم‌های آهن برابر $+\frac{8}{3}$ است.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۲): با توجه به جدول E° ، قدرت اکسندگی $Zn_{(aq)}^{2+}$ از $Cu_{(aq)}^{2+}$ و نیز از $H_{(aq)}^+$ کم‌تر است.

گزینه‌ی (۳): در SHE، غلظت $H_2O_{(aq)}^+$ برابر ۱ M و در نتیجه $pH = 0$ است.

گزینه‌ی (۴): همان‌طور که در صفحه‌ی ۹۰ کتاب درسی آمده است، در گزارش پتانسیل‌های الکترودی استاندارد، نیم‌واکنش به صورت زیر گزارش می‌شود.

۱۱ - گزینه‌ی (۱): با توجه به جهت حرکت الکترون‌ها می‌توان دریافت که در سلول «B - A»، نیم‌سلول B نقش آند و در سلول «C - A» نیم‌سلول A نقش آند را دارد. پس می‌توان نوشت:

$$E_{B-A}^{\circ} = E_{(A^{2+}/A)}^{\circ} - E_{(B^{2+}/B)}^{\circ} \Rightarrow 2/13 = E_{(A^{2+}/A)}^{\circ} - (-2/38) \Rightarrow E_{(A^{2+}/A)}^{\circ} = -0/25V$$

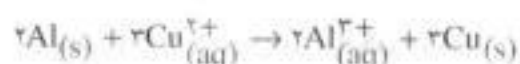
از طرفی در سلول «C - A» می‌توان نوشت:

$$E_{C-A}^{\circ} = E_{(C^{2+}/C)}^{\circ} - E_{(A^{2+}/A)}^{\circ} \Rightarrow 0/11 = E_{(C^{2+}/C)}^{\circ} - (-0/25) \Rightarrow E_{(C^{2+}/C)}^{\circ} = -0/14V$$

۱۲ - گزینه‌ی (۲): با توجه به شکل‌های داده شده، نیم‌سلول Pb، در تشکیل سلول با نیم‌سلول‌های

Ni و نیز Co نقش کاند را داشته است پس نیم‌سلول Pb در سری E° پایین‌تر از همه قرار دارد از طرفی اختلاف پتانسیل نیم‌سلول Ni با نیم‌سلول Pb کم‌تر از اختلاف پتانسیل نیم‌سلول Co با نیم‌سلول Pb است پس موقعیت سه عنصر در جدول E° به صورت مقابل است که با توجه به عددهای داده شده، به راحتی می‌توان اختلاف پتانسیل بین نیم‌سلول‌های Ni و Co را تعیین نمود که برابر ۰/۰۳۷V است.

۱۳ - گزینه‌ی (۴): در سلول الکتروشیمیایی «Al - Cu»، واکنش کلی به صورت زیر است:



همان‌طور که مشاهده می‌شود نیم‌سلول Al که E° کوچک‌تر و قدرت اکسندگی کم‌تری دارد در نقش آند، اکسایش یافته و در نتیجه غلظت $Al^{3+}_{(aq)}$ افزایش یافته است.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): جریان الکترون در مدار بیرونی از آند (الکتروآلومینیم) به سوی کاند (الکتروکوپر) است.

گزینه‌ی (۲): واکنش کلی سلول به صورت: $2Al(s) + 3Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow 2Al^{3+}_{(aq)} + 3Cu(s)$ است.

گزینه‌ی (۳): الکتروآلومینیم نقش آند را دارد و کاتیون‌ها باید از آن دور شوند پس کاتیون‌ها از محلول الکترولیت وارد پل نمکی می‌شوند.

۱۴ - گزینه‌ی (۳): مقدار emf سلول غلظتی مورد نظر به صورت زیر محاسبه می‌گردد:

$$E_{\text{سلول}} = -\frac{0/059}{n} \log \frac{[Al^{3+}_{(aq)}]_{\text{کمتر}}}{[Al^{3+}_{(aq)}]_{\text{بیشتر}}} = -\frac{0/059}{3} \times \log \frac{0/2}{1} = -\frac{0/059}{3} \times \log(2 \times 10^{-1}) = -\frac{0/059}{3} \times (\log 2 + \log 10^{-1}) = -\frac{0/059}{3} \times (0/3 - 1) = 0/0137V$$

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): الکترون‌ها از آند (یعنی نیم‌سلول آ) به سوی کاند (یعنی نیم‌سلول ب) جریان می‌یابند.

گزینه‌ی (۳): نیم‌سلولی که غلظت کم‌تری دارد، یعنی نیم‌سلول (آ)، نقش آند یعنی قطب منفی را دارد.

گزینه‌ی (۴): نیم‌سلول (ب) نقش کاند را دارد پس کاتیون‌ها به آن نزدیک می‌شوند یعنی از پل نمکی وارد الکترولیت می‌شوند.

۱۵ - گزینه‌ی (۴): در سلول سوختی هیدروژن، از قسمت فوقانی آند، $H_2(g)$ اضافی و $H_2O(g)$ خارج می‌شوند.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): سلول سوختی جزو سلول‌های کالوانی نوع اول است زیرا قابل شارژ نیست.

گزینه‌ی (۲): در سلول سوختی، یک سوخت گازی شکل به آرامی (نه به سرعت) اکسید می‌شود.

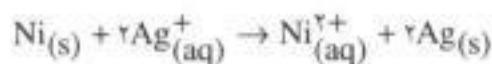
گزینه‌ی (۳): در سلول سوختی هیدروژن، کاند از جنس گرافیت متخلخل (نه متراکم) است.

۱۶ - گزینه‌ی (۱)

واکنش بین کاتیون فلز پایین‌تر (یعنی Fe^{2+}) با فلز خشی بالاتر (Al) انجام‌پذیر است.

۱۷ - گزینه‌ی (۳)

محلول حاوی یون‌های نقره (Ag^+) می‌تواند با فلز نیکل واکنش دهد و بدین ترتیب فلز نقره آزاد می‌شود.



بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): فلز روی (Zn) نمی‌تواند با محلول آبی دارای یون‌های Mg^{2+} واکنش دهد پس فلز Mg نیز آزاد نمی‌شود.

گزینه‌ی (۲): محلول Cu^{2+} با ظرف آهنی (Fe) واکنش می‌دهد پس نمی‌توان محلول $CuSO_4(aq)$ را در ظرف آهنی نگهداری نمود.

گزینه‌ی (۴): در محلول اسیدی با $pH = 0$ ، غلظت $H^+(aq)$ برابر یک مولار است. اما $H^+(aq)$ بر فلز مس بی‌اثر است زیرا فلز مس در جدول E°

پایین‌تر از SHE قرار دارد.

۱۸ - گزینه‌ی (۲)

با توجه به اطلاعات داده شده می‌توان دریافت که موقعیت نیم‌سلول‌های مربوط به فلزهای A، B و C به صورت مقابل است. بنابراین در سلول الکتروشیمیایی «B - A»، نقش کاتد را B و در سلول الکتروشیمیایی «C - B»، نقش قطب منفی (آند) را C ایفا می‌کند.

سری E°
C^{2+}/C
A^{2+}/A
B^{2+}/B

۱۹ - گزینه‌ی (۴)

یون‌های آهن (II) به هنگام عبور از آب، با یون‌های $OH^-(aq)$ واکنش داده و به صورت $Fe(OH)_2$ رسوب می‌کنند.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): نیم‌واکنش کاتدی در محلی روی می‌دهد که غلظت اکسیژن زیاد باشد.

گزینه‌ی (۲): از میان فلز، الکترون‌ها عبور می‌کنند نه یون‌ها.

گزینه‌ی (۳): رسانای الکترونی (یعنی فلز آهن) مدار درونی محسوب می‌شود نه مدار بیرونی.

۲۰ - گزینه‌ی (۳)

فرایند خوردگی آهن یک فرایند اکسایش - کاهش است.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): فلز پالادیم (Pd) جزو فلزهای نجیب است نه فلز سرب (Pb).

گزینه‌ی (۲): اکسایش نه کاهش!

گزینه‌ی (۴): بدون آب زنگ زدن روی نمی‌دهد.

۲۱ - گزینه‌ی (۱)

هرگاه خراشی در سطح آهن سفید ایجاد شود در محل خراش یک سلول الکتروشیمیایی (با گالوانی که نوعی سلول الکتروشیمیایی است) تشکیل می‌شود که در آن فلز روی نقش آند (قطب منفی) را داشته و فلز آهن در نقش کاتد، بدون تغییر باقی می‌ماند. توجه داشته باشید که فلز آهن کاهش نمی‌یابد بلکه اکسیژن و آب، نیم‌واکنش کاتدی را انجام می‌دهند.

۲۲ - گزینه‌ی (۲)

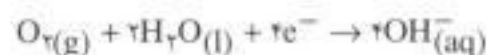
برای حفاظت کاتدی آهن، آن را با یک فلز فعال‌تر (نه غیرفعال‌تر) مانند Mg یا Zn مجاور می‌کنند.

۲۳ - گزینه‌ی (۲)

NH_4Cl یک نمک اسیدی است پس شدت زنگ زدن در محلول آن نسبت به سایر گزینه‌ها بیش‌تر است.

۲۴ - گزینه‌ی (۳)

آب باران با اکسیدهای نافلزی موجود در هوا (مانند CO_2) واکنش داده و خاصیت اسیدی پیدا می‌کند. بنابراین آب باران به دلیل داشتن $H_2O^+(aq)$ باعث می‌شود که یون $OH^-(aq)$ مصرف شده و طبق اصل لوشاتلیه نیم‌واکنش کاتدی در جهت رفت جابه‌جا شود و بدین ترتیب سرعت زنگ زدن زیاد می‌شود.



۲۵ - گزینه‌ی (۴)

در کاتد یون Ag^+ در رقابت با مولکول‌های H_2O برنده می‌شود و در آند یون NO_3^- در رقابت با مولکول‌های H_2O

بازنده می‌شود.

۲۶ - گزینه‌ی (۴)

شکل (آ) نشان می‌دهد که حجم گاز تولید شده در کاتد (-) دو برابر حجم گاز تولید شده در آند است که این ویژگی می‌تواند مربوط به برقکافت Na_2SO_4 باشد.

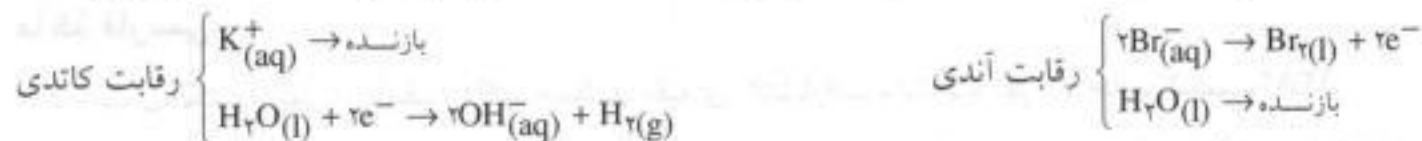


همان‌طور که مشاهده می‌شود ضریب $H_2(g)$ در نیم‌واکنش کاتدی دو برابر ضریب $O_2(g)$ در نیم‌واکنش آندی است.

شکل (ب) نشان می‌دهد که در آند و نیز در کاتد هیچ گازی تولید نشده است که این ویژگی مربوط به برقکافت CuI_2 است.



شکل (ب) نشان می‌دهد که در کاتد (قطب منفی) گاز تولید شده است اما در آند، گاز تولید نشده است که این امر در برقکافت KBr رخ می‌دهد.



شکل (ت) نشان می‌دهد که در آند (قطب مثبت) گاز تولید شده است اما در کاتد، گاز تولید نشده است که این ویژگی مربوط به برقکافت AgNO_3 است.



۲۷ - گزینه‌ی (۳) نیم‌واکنش‌های مربوط به برقکافت محلول MgBr_2 به صورت زیر است:



۲۸ - گزینه‌ی (۳) قسمت A، خروج گاز کلر، قسمت B خروج سدیم مذاب و قسمت D، آند از جنس گرافیت (نه از نوع متخلخل) است.

۲۹ - گزینه‌ی (۱) ایراد گزینه‌های (۲) و (۳) این است که در سلول دانه، آب وجود ندارد پس یونها باید در فاز مذاب یا مایع (l) باشند نه در فاز محلول (aq). در مورد گزینه‌ی (۴) نیز باید گفت که کاتد از جنس آهن و آند از جنس گرافیت است.

۳۰ - گزینه‌ی (۲) عبارت مربوط به گزینه‌ی (۲) را در سطر سوم صفحه‌ی ۱۰۶ کتاب درسی خواهید یافت.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): برعکس! بوکسیت در واقع آلومینای ناخالص است.

گزینه‌ی (۳): آلومینیم فراوان‌ترین فلز و سومین عنصر فراوان (پس از اکسیژن و سیلیسیم) در پوسته‌ی زمین است.

گزینه‌ی (۴): آلومینای خالص نه ناخالص.

۳۱ - گزینه‌ی (۳) در قسمت A، Na_3AlF_6 باید مذاب یا مایع (l) باشد نه محلول (aq)، زیرا فرایند هال بدون حضور آب انجام می‌شود. در قسمت B، آند گرافیتی و در قسمت C کاتد گرافیتی (نه از نوع متخلخل) داریم.

۳۲ - گزینه‌ی (۴) در سطح کوزه‌ی آهنی، یون‌های $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ الکترون‌ها را از سطح کوزه‌ی آهنی می‌گیرند و تبدیل به $\text{Ag}(\text{s})$ می‌شوند. پس می‌توان گفت که الکترون از رسانای الکترونی (یعنی کوزه‌ی آهنی) به رسانای یونی (یعنی یون‌های موجود در محلول) داده می‌شود.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۱): کوزه‌ی آهنی را به قطب منفی باتری متصل می‌کنیم تا در نقش کاتد قرار بگیرد و فلز نقره را به قطب مثبت باتری متصل می‌کنیم تا در نقش آند قرار بگیرد.

گزینه‌ی (۲): AgCl در آب نامحلول است. محلول الکترولیت باید یک نمک محلول در آب مانند AgNO_3 باشد.

گزینه‌ی (۳): در سطح کوزه‌ی آهنی واکنش: $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$ رخ می‌دهد.

۳۳ - گزینه‌ی (۱) در پالایش الکتریکی مس، اتم‌های فلزی Cu و Zn اکسایش می‌یابند و در نتیجه یون‌های $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ و $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ در محلول الکترولیت وارد می‌شوند.

بررسی سایر گزینه‌ها:

گزینه‌ی (۲): در مس ناخالص، اتم‌های فلزی Cu و Zn اکسایش می‌یابند نه آنیون‌های موجود در محلول.

گزینه‌ی (۳): جهت حرکت الکترون‌ها در مدار بیرونی، از مس ناخالص به سمت مس خالص است.

گزینه‌ی (۴): اتم‌های طلا و نقره اکسایش نمی‌یابند.

فهرست منابع و مآخذ

در تهیهی برخی تصاویر، جداول، اعداد و روابط از منابع و مآخذ فارسی و لاتین زیر استفاده شده است:

مآخذ فارسی:

- ۱ - «اصول الکتروشیمی»، تألیف: دکتر جمشید مفیدی، انتشارات دانشگاه تهران، چاپ ششم، ۱۳۸۲.
- ۲ - «حلال‌ها»، تألیف: دکتر گانترداو، دکتر اتوفاکس، دکتر هانس اوربک، ترجمه‌ی: دکتر اردشیر کامکار، چاپ اول، ۱۳۸۱.
- ۳ - «فرهنگ عناصر شیمیایی»، تألیف: سیدآقا رضاپور مقدم، علی‌رضا توکلی صابری، انتشارات فرهنگ ماهرخ، چاپ اول ۱۳۸۵.
- ۴ - «شیمی و اجتماع»، تألیف: دکتر محمدرضا ملاردی، دکتر احمد نصیر احمدی، انتشارات مبتکران، چاپ اول، ۱۳۷۹.
- ۵ - «تاریخ شیمی»، تألیف: جان هودسون، ترجمه‌ی: احمد خواجه نصیر طوسی، مرکز نشر دانشگاهی، چاپ اول، ۱۳۷۲.
- ۶ - «فرهنگ شیمی»، تألیف: دیوید ویلیام آرتور شارپ، ترجمه‌ی: دکتر عیسی یآوری، انتشارات فاطمی، ۱۳۷۸.
- ۷ - «واکنش‌های شیمیایی»، تألیف: مرتضی خلخالی، انتشارات نشر کلمه، چاپ هفتم، ۱۳۷۰.
- ۸ - کتاب درسی شیمی پیش‌دانشگاهی ۱ و ۲، انتشارات مدرسه، ۱۳۸۶.

منابع لاتین:

1. Chris conley, phill Hills; "**Chemistry**", 2th ed. ; Harper Collins publishers, 2002.
2. Andrew Hunt, "**Chemistry**", 8th ed. ; Book point, 2006.
3. Chip Lovett, Raymond chang, "**Understanding Chemistry**", Mc Graw-Hill, 2005.
4. Wink, Donald J. ; **The practice of chemistry** ; W.H. Freeman & Company, 2004.
5. Kotz, John C.; **Chemistry & chemical reactivity**, 5th ed.; Thomson: Brooks/Cole, 2003.
6. Chang, Raymond; **General chemistry, the essential concepts**, 3rd ed. ; McGraw-Hill, 2003.
7. Silberberg, Martin S. ; **Chemistry: The molecular nature of matter and change**, 3rd ed. ; McGraw-Hill, 2003.
8. Moore, Elaine ; **Molecular modelling and bonding**; The Open university, 2002.
9. Moore, John W. ; **Chemistry, the molecular science**, 2nd ed. ; Thomson: Brooks/Cole, 2005.
10. Cann, Peter; **Chemistry for advanced level**; Peter Cann & Peter Hughes, 2002.
11. Burns, Ralph A. ; **Fundamentals of Chemistry**, 4th ed. ; Pearson / Prentice Hall, 2003.
12. Blei, Ira; **General, organic, and biochemistry** ; W.H. Freeman & Company, 2000.
13. Russo, Steve; **Introductory chemistry**; Benjamin / Cummings, 2000.
14. Harris, Daniel C. ; **Exploring chemical analysis**, 3rd ed. ; W.H. Freeman & Company, 2005.
15. Fay, McMurry ; **Chemistry**, 4th ed. ; Pearson/Prentice Hall, 2004.
16. Ryan, Lawrie ; **Science for you: Chemistry** ; Nelson Thornes Ltd., 2002.
17. Holman, John; **Nelsonscience: Chemistry**, 2nd ed. ; Nelson Thornes Ltd., 2001.
18. Ramsden, Eileen; **Key science chemistry**, 3rd ed. ; Nelson Thornes Ltd., 2001.
19. Baird, Colin; **Chemistry in your life**, W.H. Freeman & Company, 2003.

20. Mills, John; *Core chemistry*; Cambridge university press, 2004.
21. Atkins, Peter; *Chemical principles*, 2nd ed. ; W.H. Freeman & Company, 2002.
22. Whitten, Kenneth W. ; *General chemistry*, 7th ed. ; Thomson: Brooks / Cole, 2004.
23. Ryan, Lawrie; *Chemistry for you*, 2nd ed. ; Nelson Thornes Ltd. , 2001.
24. Johnson, David; *Metals and chemical change*; The Open university, 2002.
25. Masterton, William L.; *Chemistry principles and reactions*, 5th ed. ; Thomson: Brooks / Cole, 2004.
26. American Chemical Society: Heikkinen, Henry; *Chemistry in the community*, 4th ed. ; W.H. Freeman & Company, 2002.
27. Buell, Phyllis; *Chemistry fundamentals*, 2nd ed. ; Jones & Bartlett pubs, 2003.
28. Brady, James E. ; *Chemistry: matter & its changes*, 4th ed. ; Wiley, 2004.
29. Gallagher, Rose M. ; *Complete chemistry*; Oxford University Press, 2000.
30. American Chemical Society: Bell, Jerry A. ; *Chemistry* ; W.H.Freeman & Company, 2005.

