

هو العليم

كتاب كلاس شيمي

هاجي سليماني

نام:

نام خانوادگی:



دپارستان دانشگاه صنعتی شریف

"نمی‌توانم بپذیره که سعی نکنم. من در ذهنم می‌دانستم که چه می‌خواهم باشم و چه نوع بازیگنی بشوهرم. من دقیقاً می‌دانستم کجا می‌خواهم بروم و (و) آن نقطه متمرکز شده تا رسیدم.

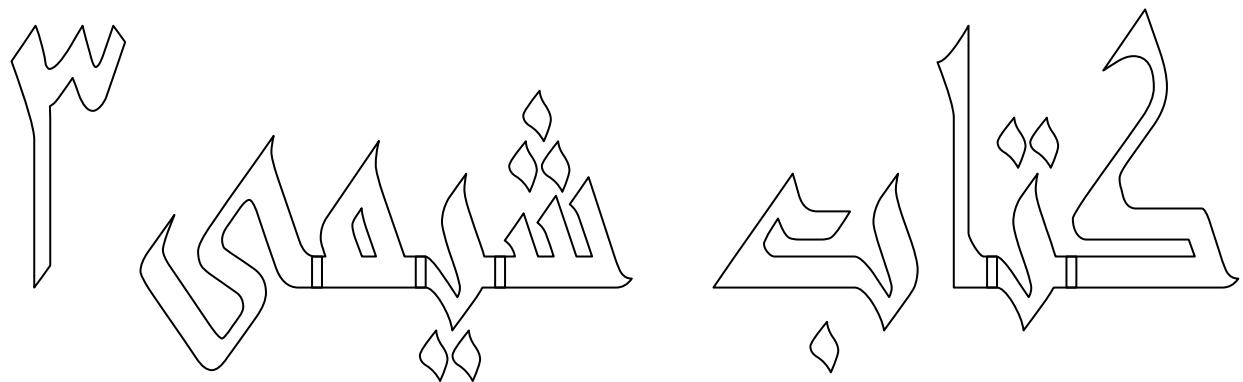
اگر قرار است به چیزی بررسید، بر سر راهتان موافعی خواهید یافت و این موضوع در مورد همه انسانها مصدقه دارد. اگر به یک دیوار رسیدید، برنگردید. سعی کنید از آن بالا بروید و یا به طریقی منفذی در آن ایجاد کنید و یا آن را دور بزنید."

مایکل جوردن

❖ فهرست

شیمی ۲ فصل اوّل	صفحه ۱
شیمی ۲ فصل دوم	صفحه ۳۴
شیمی ۲ فصل سوم	صفحه ۵۱
شیمی ۲ فصل چهارم	صفحه ۶۴
شیمی ۲ فصل پنجم	صفحه ۹۳
شیمی ۳ فصل اوّل	صفحه ۱۰۷
شیمی ۳ فصل دوم	صفحه ۱۲۸
شیمی ۳ فصل سوم	صفحه ۱۴۲
شیمی پیش فصل اوّل	صفحه ۱۵۵
شیمی پیش فصل دوم	صفحه ۱۷۳
شیمی پیش فصل سوم	صفحه ۱۸۵
شیمی پیش فصل چهارم	صفحه ۲۱۱





دپارتمان دانشگاه صنعتی شریف



دپارتمان دانشگاه صنعتی شریف

بخش اول

واکنش‌های شیمیایی و استوکیومتری

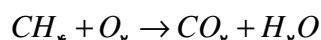
فرآیندها ← فیزیکی (ماده تغییر ماهیت نمی‌دهد)
شیمیایی (ماده تغییر ماهیت می‌دهد)

مثال: فیزیکی یا شیمیایی بودن فرآیندهای زیر را تعیین کنید:

- | | | | |
|---------------|------------------|--------------------------|-----------------|
| الف) تبخیر آب | ب) سفت شدن سیمان | ج) زردشدن برگ درختان | د) فاسد شدن غذا |
| ه) شکستن شیشه | | و) سوختن متان (گاز شهری) | |



معادله نوشتنی واکنش:



معادله نمادی واکنش:

نکته: در معادله نمادی واکنش می‌توان موارد زیر را نشان داد:
الف) گرمگیر یا گرماده بودن واکنش

ب) حالت فیزیکی مواد: گاز (g)، مایع (l)، جامد (s)، محلول در آب (aq)

ج) شرایط لازم برای انجام واکنش (روی فلش نوشته می‌شود):

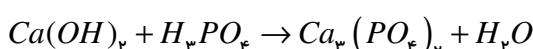
→^Δ: حرارت دادن مواد اولیه →^{500°C}: دمای انجام واکنش

→^{Pt}: کاتالیزور مناسب واکنش →^{150 atm}: فشار انجام واکنش

نکته: طبق قانون بقای ماده، باید تعداد اتم‌های هر عنصر در دو طرف معادله با هم برابر باشد، در صورت نیاز با قرار دادن ضرایبی برای مواد واکنش این کار را انجام می‌دهیم به این کار موازن نه گفته می‌شود.

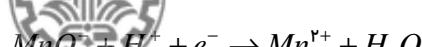
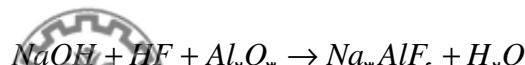
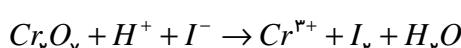
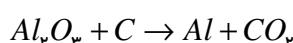
موازن نه به روش وارسی: در این روش، موازن نه را از ترکیبی آغاز می‌کنیم که بیشترین تعداد اتم را داشته باشد و در بین عناصر آن از عنصری آغاز می‌کنیم که بیشترین تعداد را داشته باشد به جز O و H (هیدروژن و اکسیژن را در آخر موازن نه می‌کنیم)

مثال: در واکنش زیر برای موازن نه به روش وارسی موازن نه را از عنصر در ترکیب آغاز می‌کنیم.



نکته: در موازن نه باید هم به جرم (تعداد اتم) و هم به بار الکتریکی توجه کرد. بار الکتریکی در دو طرف معادله باید یکسان باشد.

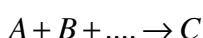
مثال: معادله واکنشهای زیر را موازن نه کنید:



پیش‌بینی طرف دوھ و اکنش

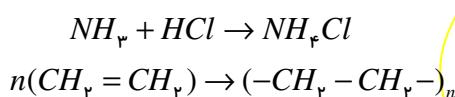
انواع واکنش‌ها:

- ۱- ترکیب (سترن)
- ۲- تجزیه (آنالیز)
- ۳- جانشینی (جایه‌جایی) ساده (یگانه)
- ۴- جانشینی (جایه‌جایی) دوگانه
- ۵- سوختن



الف] ترکیب: واکنش دو یا چند ماده و تشکیل ماده‌ای با ساختار پیچیده‌تر.

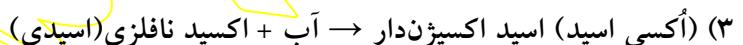
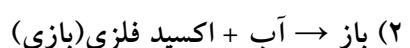
مثال:



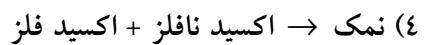
پلیمر شدن (بسپارش):



نکته: زندارها دواتمی هستند: اکسیژن (O_2), هیدروژن (H_2), نیتروژن (N_2), هالوژن‌ها (F_2, Cl_2, Br_2, I_2) و بقیه عناصر تک اتمی بجز O_3, S_8, P_4 .

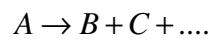


نکته: برای تشخیص اسید حاصل از واکنش اکسید نافلزی با آب کافی است عناصر موجود در مواد اوّلیه را به ترتیب $H_x A_y O_z$ بنویسیم اگر زیروند‌ها ساده شدند آن‌ها را ساده می‌کنیم. فقط در مورد اکسیدهای فسفر برای H_3O ضریب می‌گذاریم به نحوی که تعداد H سه برابر P شود.



نکته: برای تشخیص بنیان نمک حاصل باید اکسید نافلز را به اضافه H_3O کنیم.





ب) تجزیه: تبدیل شدن یک ماده به دو یا چند ماده دیگر:

مثال: آزمایش کوه آتشفشنان:

(۵) عنصر + عنصر → ترکیب دو عنصر

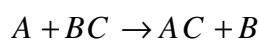
(۶) نیتریت فلز → نیترات فلز + O_2

(۷) کلرید فلز → کلرات فلز + O_2

(۸) اکسید فلز → کربنات فلز + CO_2

(۹) کربنات فلز → هیدروژن کربنات فلز + $CO_2 + H_2O$

(۱۰) آب + نمک بی آب → نمک متبلور (آبدار)



ج) جانشینی ساده: جانشین شدن یک عنصر به جای عنصری در یک ماده مركب:

نکته: در واکنش‌های جانشینی موارد هم صفت جای خود را باهم عرض می‌کنند.

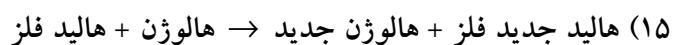
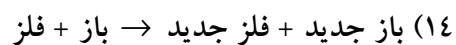
صنف کاتیون‌ها	صنف آنیون‌ها
فلزها	نافلزها
NH_4^+	بنیان‌ها
هیدروژن	—

(۱۱) نمک + H_2 → اسید + فلز

(۱۲) $H_2 +$ باز → آب + فلز فعال (گروه ۱ و ۲)

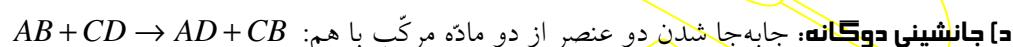
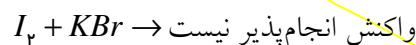
(۱۳) نمک جدید + فلز جدید → نمک + فلز



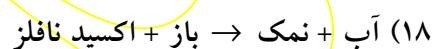
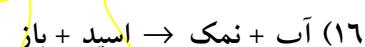


هالید(هالوژنید): F^- , Cl^- , Br^- , I^-

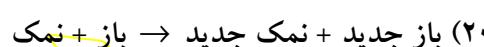
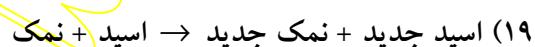
نکته: هالوژنی می‌تواند جانشین یون هالید شود که از آن فعال‌تر باشد. (از نظر فعالیت: $I < Br < Cl < F$) مثلاً در واکنش زیر:



(باز هم موارد هم‌صنف جای خود را با هم عوض می‌کنند)



نکته: برای تشخیص بنان نمک حاصل، اکسید نافلز را باید با H_2O جمع کنیم.



نکته: در واکنشهای ۱۹، ۲۰، ۲۱ مواد اولیه باید محلول باشند و در مواد محصول باید لاقل یک ماده نامحلول وجود داشته باشد تا واکنش انجام شود.



نکات رسویهای مهم کتاب :

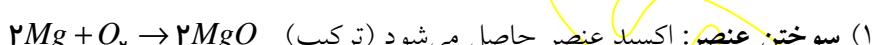
- (۱) نیتراتها، کلراتها، نمکهای فلزهای قلیایی و نمکهای آمونیوم همگی محلول هستند.
- (۲) سولفاتها همگی محلول هستند بجز سولفات عناصر کاسب جن: کلسیم، استرانسیم، سرب، باریم، جیوه، نقره.
- (۳) هالیدها همگی محلول هستند بجز هالید عناصر سرم: سرب، مس، جیوه، نقره.
- (۴) فسفاتها و کربناتها همگی نامحلول هستند بجز در فلزهای قلیایی و آمونیوم.
- (۵) اکسیدها و هیدروکسیدها همگی نامحلول هستند بجز در فلزهای قلیایی، آمونیوم و کلسیم، استرانسیم و باریم.
- (۶) سولفیدها همگی نامحلول هستند بجز در فلزهای قلیایی، آمونیوم و فلزهای قلیایی خاکی.

تست: محلول حاوی یون‌های سرب را با کدامیک از محلولهای زیر می‌توان شناسایی کرد؟

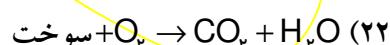
- د) $KClO_3$ ج) HNO_3 ب) NaI الف) H_2SO_4
 ۴) ج و د ۳) ب و ج ۲) الف و ج ۱) الف و ب

ه) سوختن: واکنش دادن سریع با اکسیژن که با تولید نور و گرما همراه است را سوختن گویند.

(ترکیب شدن آهسته با اکسیژن، اکسایش نامیده می‌شود.)



۲) سوختن سوخت: کربن دی اکسید و بخار آب حاصل می‌شود.



تست: محصولات تجزیهی حرارتی پتاسیم کلرات در کدام گزینه به درستی نشان داده شده است؟

- ۴) $K_2O + Cl_2O_5$ ۳) $KClO_3 + Cl_2$ ۲) $KCl + O_2$ ۱) $KClO_3 + O_2$

تست: در کدام گزینه بین مواد داده شده در حالت محلول واکنش انجام نمی‌شود؟

- ۲) $KCl + AgNO_3$ ۱) $Cd(NO_3)_2 + H_2S$
 ۴) $K_2SO_4 + FeCl_3$ ۳) $Na_2CO_3 + CaCl_2$



استوکیومتری

مقدمات:

مول (mol): به $۶/۰۲ \times ۱۰^{-۳}$ (عدد آوغادرو) عدد ذره، یک مول گفته می‌شود.

جرم مولی (M): به جرم یک مول ماده گفته می‌شود.

حجم مولی (V_n): به حجم یک مول ماده گفته می‌شود.

نکته: حجم مولی در جامدات و مایعات به جنس ماده بستگی دارد، اما در گازها به جنس گاز وابسته نیست، بلکه به شرایط دما و فشار بستگی دارد.

قانون آوغادرو:

در شرایط یکسان دما و فشار، تعداد مول‌های مساوی از گازهای مختلف حجم‌های یکسانی را اشغال می‌کنند.

$$PV = nRT \rightarrow V = \frac{nRT}{P} \xrightarrow{n=1} V_n = \frac{RT}{P}$$

* به شرایط دمای ۰°C و فشار ۱ اتمسفر شرایط استاندارد، متعارفی یا STP گفته می‌شود.

قانون گیلوساک:

در دما و فشار یکسان نسبت حجم دو گاز مختلف برابر با نسبت مولی آنها است.

نکته: حجم مولی گازها در شرایط STP برابر با $۲۲/۴$ لیتر یا ۲۲۴۰۰ میلی لیتر است.

$$mol = \frac{n}{۶/۰۲ \times ۱۰^{-۳}} = \frac{m}{M} = \frac{V}{V_n} \quad \text{نتیجه کلی: (خط طلایی)}$$

مثال: ۰/۲۵ مول کربن دی اکسید چند گرم است؟ ($O=16, C=12$)

مثال: ۴ گرم اکسیژن در شرایط متعارفی چند میلی لیتر حجم خواهد داشت؟ ($O=16$)

مثال: ۷ گرم نیتروژن چه تعداد مولکول را در بر می‌گیرد؟ ($N=14$)

مثال: ۱۷ گرم سدیم نیтрат چند مول است؟ ($O=16, N=14, Na=23$)



مثال: ۱۱۲ میلی لیتر گاز آرگون در شرایط متعارفی چند اتم را دربرمی گیرد؟

مثال: هر میخ آهنی $2/8$ گرم جرم دارد. چند میخ یک مول آهن را تشکیل می دهد؟ $(Fe = 56 \text{ g/mol})$

مثال: هر متر از یک سیم مسی $1/6$ گرم جرم دارد. چند متر از این سیم یک مول مس را دربرمی گیرد؟ $(Cu = 64)$

مثال: چگالی گاز نیتروژن در شرایط STP چند گرم بر لیتر است؟ $(N = 14)$

مثال: چگالی گاز اکسیژن را نسبت به آرگون بدست آورید. $(Ar = 40, O = 16)$

مثال: تعداد اتمهای $0/46$ گرم سدیم با تعداد اتمهای چند گرم کلسیم برابر است؟ $(Ca = 40, Na = 23)$

تست: یک گرم از کدام گزینه تعداد اتم کمتری را دربرمی گیرد؟

$$Mg = 24$$

$$Ar = 40$$

$$He = 4$$

$$H = 1$$



مثال: ۱/۲۶ گرم نیتریک اسید چه تعداد اتم اکسیژن را دربرمی‌گیرد؟ ($HNO_3 = 63$)

شرط غیر STP :

۱- حجم مولی را می‌دهند (به جای $22/4$ از عدد داده شده استفاده می‌کنیم)

$$d = \frac{M}{V_n} \rightarrow V_n = \frac{M}{d}$$

مثال: ۱۲/۵ میلی لیتر گاز نئون چند اتم را دربر می‌گیرد؟ (در شرایط مسئله، حجم مولی گاز را ۲۵ لیتر در نظر بگیرید)

(O=۱۶)

استوکیومتری فرمولی:

زیروندها در فرمول نویسی نسبت مولی میان اتمها را نشان می‌دهند. بنابراین با داشتن نسبت مولی میان اتم‌ها در یک ماده می‌توان فرمول تجربی آن را بدست آورد.

مثال: در ترکیبی از نیتروژن به ازای ۸ مول نیتروژن، ۱۲ مول اکسیژن وجود دارد، فرمول تجربی این اکسید را به دست آورید. (O=۱۶, N=۱۴)

مثال: در اکسیدی از فسفر به ازای ۱/۲۴ گرم فسفر، ۰/۹۶ گرم اکسیژن وجود دارد. فرمول تجربی این اکسید را به دست آورید. (O=۱۶, P=۳۱)



در مثال قبل، اگر جرم مولکولی اکسید مورد نظر، برابر با ۲۰ باشد، فرمول مولکولی این ماده چیست؟

$$n = \frac{\text{جرم فرمول مولکولی}}{\text{جرم فرمول تجربی}}$$

نکته: فرمول مولکولی = n (فرمول تجربی) و

مثال: $\frac{1}{7}$ جرم هیدروکربنی را هیدروژن تشکیل داده است. اگر جرم مولکولی این هیدروکربن ۵۶ باشد فرمول مولکولی آن را به دست آورید؟ ($H=1, C=12$)

مثال: ۶۰٪ جرم اکسیدی از گوگرد را اکسیژن تشکیل داده است. فرمول تجربی این اکسید چیست؟ ($S=32, O=16$)

مثال: ۱۰٪ جرم هیدروکربنی را هیدروژن تشکیل داده است. فرمول تجربی این هیدروکربن چیست؟ ($H=1, C=12$)

مثال: $\frac{1}{15}$ جرم یک ترکیب آلی را هیدروژن و $\frac{2}{5}$ آن را کربن و مابقی را اکسیژن تشکیل داده است. اگر جرم مولکولی این ماده ۱۸۰ باشد، فرمول تجربی آن چیست؟ ($H=1, O=16, C=12$)

تست: ۲۸٪ جرم ترکیبی را آهن، ۴٪ را گوگرد و مابقی را اکسیژن تشکیل داده است. فرمول این ترکیب کدام است؟ ($Fe=56, S=32, O=16$)



استوکیومتری در واکنش:

ضرایب موازن نسبت مولی میان مواد را در واکنش نشان می‌دهد از این‌رو به ضرایب موازن، ضرایب استوکیومتری نیز گفته می‌شود.

مثال: برای تهیه‌ی ۵ گرم منیزیم نیترید به چند میلی‌لیتر گاز نیتروژن در شرایط STP نیاز است؟ ($Mg = 24$ و $N = 14$)

مثال: از حرارت دادن کامل ۱۷ گرم سدیم نیترات چند لیتر گاز در شرایط STP حاصل می‌شود؟ ($NaNO_3 = 85$)

مثال: از واکنش $1/6$ گرم فلز مس با مقدار اضافی محلول نقره نیترات چند گرم نقره رسوب می‌کند؟ ($Cu = 64$ و $Ag = 108$)

مثال: برای تهیه‌ی ۳۳۶ میلی‌لیتر گاز اکسیژن در شرایط STP ، چند مول پتاسیم کلرات را باید حرارت دهیم؟

مثال: برای تهیه‌ی 1120 mL گاز هیدروژن چند گرم آلومنیوم را باید در مقدار کافی سولفوریک اسید بیندازیم؟ ($Al = 27$)

مثال: برای تهیه‌ی 125 mL گاز کلر بر اساس معادله‌ی واکنش داده شده چند گرم MnO_2 احتیاج است؟ (در شرایط مسئله $MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_4 + Cl_2 + 2H_2O$ حجم مولی گازها را 25 L در نظر بگیرید، $O = 16$ ، $Mn = 55$)



مثال: برای تهیه‌ی ۲ لیتر گاز کربن دی اکسید چند گرم کلسیم کربنات را باید به طور کامل حرارت دهیم؟ (در شرایط مسئله

$$\text{چگالی کربن دی اکسید را } \frac{1}{L} \text{ در نظر بگیرید، } (\text{Ca} = 40, \text{C} = 12, \text{O} = 16)$$

نکته: روال کلی حل مسائل همین است، هر کمیتی که مجهول بود به جای آن پارامتر می‌گذاریم و با پارامتر مثل معلوم برخورد می‌کنیم.

مثال: از واکنش $\frac{9}{75}$ گرم از یک فلز قلیایی با آب 2800 میلی لیتر گاز در شرایط STP حاصل شده است. جرم اتمی فلز قلیایی چقدر بوده است؟

مثال: 0.01 مول از فلزی با $\frac{2}{4}$ گرم بُرم به طور کامل واکنش می‌دهد. فرمول بُرمید حاصل چیست؟ ($Br = 80$)

تست: از واکنش یک گرم از کدام فلز زیر با محلول هیدروکلریک اسید، هیدروژن بیشتری تولید می‌شود؟

$$Zn = 65$$

$$Na = 23$$

$$Al = 27$$

$$Ca = 40$$



درصد خلوص (P)

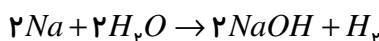
در برخی از مواقع ماده‌ی اوئلیه با مقداری ناخالصی همراه است. درصد خلوص میزان ماده‌ی خالص موجود در ماده‌ی اوئلیه را نشان می‌دهد.

$$P = \frac{\text{مقدار خالص ماده}}{\text{مقدار کل (ناخالص)}} \times 100$$

در واقنش فقط مقدار خالص ماده شرکت می‌کند و فرض برآن است که ناخالصی‌ها در مسأله تأثیری ندارند.

$$\frac{P}{100} \times \text{مقدار کل (ناخالص)} = \text{مقدار خالص ماده}$$

مثال: یک گرم سدیم با درصد خلوص ۹۲٪ با مقدار اضافی آب چند میلی‌لیتر گاز در شرایط متعارفی تولید می‌کند؟

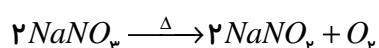


$$(Na = 23)$$

مثال: پنج گرم کلسیم با درصد خلوص ۸۰٪ را در مقداری فسفریک اسید می‌اندازیم. چند میلی‌لیتر گاز در شرایط متعارفی حاصل می‌گردد؟ (Ca = 40)

مثال: یک گرم فلز روی ناخالص را در مقداری اضافی سولفوریک اسید می‌اندازیم. ۲۲۴ mL گاز در شرایط متعارفی حاصل می‌شود، درصد خلوص فلز روی چقدر بوده است؟ (Zn = 65)

مثال: مقداری سدیم نیترات ناخالص با درصد خلوص ۸۵٪ را به‌طور کامل حرارت می‌دهیم. حجم گاز تولید شده در شرایط STP ۱۱۲ mL است. مقدار سدیم نیترات ناخالص اوئلیه چند گرم بوده است؟ (Na = 23, N = 14, O = 16)



بازده واکنش (R)

در برخی از واکنشها ، مقدار محصولی که در عمل تولید می شود کمتر از مقدار محصولی است که با محاسبات استوکیومتری توقع تولید آن را داریم. مقدار محصولی که با محاسبات توقع تولید آن می رود را، بازده نظری و مقدار محصولی که در عمل تولید می شود را، بازده عملی می نامند.

$$\frac{\text{بازده عملی}}{\text{بازده نظری}} \leq \text{بازده عملی} , \quad 100 \times \frac{\text{بازده عملی}}{\text{بازده نظری}} = \text{بازده درصدی (راندمان)}$$

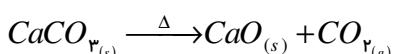
برخی از علل ۱۰۰٪ نبودن راندمان عبارتند از:

- ۱) ناخالص بودن مواد اوّلیه
- ۲) تعادلی بودن واکنش
- ۳) انجام واکنش های جانی

نکته: با توجه به اینکه در محاسبات، بازده نظری منظور می شود:

$$100 \times \frac{\text{بازده عملی}}{R} = \text{بازده نظری}$$

مثال : ۵ گرم کلسیم کربنات را به طور کامل حرارت می دهیم $1/1$ گرم گاز حاصل می شود. راندمان واکنش چند درصد بوده است؟
 $(Ca = 40, C = 12, O = 16)$



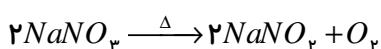
مثال : از واکنش دادن ۵ گرم منیزیم با مقدار اضافی هیدروکلریک اسید $4/48$ لیتر گاز در شرایط STP تولید شده است.
 $Mg + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2$ راندمان واکنش چند درصد است؟ $(Mg = 24)$

مثال : بر اساس واکنش داده شده اگر راندمان واکنش ۶۵٪ باشد، برای تهیه ۳۳۶۰ میلی لیتر گاز نیتروژن در شرایط STP چند گرم سدیم آزید احتیاج است؟ $(N = 14, Na = 23)$



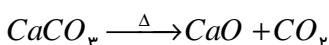
مثال : برای تهیه‌ی ۴ لیتر اکسیژن چند گرم سدیم نیترات را باید به طور کامل حرارات دهیم به شرط اینکه بدانیم راندمان

واکنش ۸۵٪ است. (در شرایط آزمایش چگالی گاز اکسیژن را $\frac{g}{L} = 16, Na = 23, N = 14$ در نظر بگیرید.)



مثال : از حرارت دادن ۱۰ گرم کلسیم کربنات چند گرم گاز کربن دی اکسید حاصل می‌شود. اگر راندمان واکنش ۷۵٪ باشد.

(O = 16, C = 12, Ca = 40)



مثال : در یک کارخانه استخراج آهن از سنگ معدن هماتیت (Fe_2O_3) از هر یک تن آن ۵۶۰ کیلوگرم آهن استخراج می‌شود.

راندمان واکنش چند است؟ (Fe = 56, O = 16)

تست: در یک کارخانه استخراج الومینیوم از سنگ معدن بوکسیت ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) از هر یک تن آن ۲۷۰ کیلوگرم

الومینیوم استخراج می‌شود. راندمان این کارخانه چند درصد است؟ (Al = 27, H = 1, O = 16)

۰.۵۴(۴)

۰.۶۰(۳)

۰.۷۵(۲)

۰.۸۰(۱)

مثال: از تجزیه ۴۰ گرم سدیم آزید ۶۵٪ خالص چند لیتر گاز نیتروژن حاصل می‌شود اگر چگالی گاز نیتروژن، ۰/۷ گرم در

لیتر و راندمان واکنش ۷۵٪ باشد؟ (Na = 23, N = 14)



واکنش دهنده محدود کننده و اضافی

اگر نسبت مولی میان مواد اوّلیه به دقّت رعایت نشود حداقل یکی از مواد اوّلیه اضافه خواهد آمد به این ماده واکنش دهنده اضافی و به ماده‌ای که به طور کامل مصرف می‌شود واکنش دهنده محدود کننده گفته می‌شود.

نکته: در واکنش $aA + bB \rightarrow C$ اگر دو کسر $\frac{mol_B}{b}$ و $\frac{mol_A}{a}$ با هم برابر باشند، یعنی نسبت مولی میان مواد اوّلیه به درستی رعایت شده است و این دو ماده به طور کامل با یکدیگر واکنش می‌دهند. اما اگر حاصل این دو کسر برابر نباشد کسر کوچکتر را محدود کننده و کسر بزرگتر را اضافی در نظر می‌گیریم. مسأله همیشه با محدود کننده حل می‌گردد زیرا تنها این واکنش دهنده است که به طور کامل در واکنش شرکت می‌کند.

نکته: در صنعت ماده گرانقیمت تر را محدود کننده و ماده ارزانقیمت تر را واکنش دهنده اضافی قرار می‌دهند تا ماده گرانقیمت به طور کامل مصرف شود.

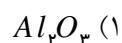
مثال: از واکنش $5/4$ گرم آلومینیوم با 17 گرم سیلیسیم تتراکلرید چند گرم سیلیسیم حاصل می‌شود؟



مثال: از واکنش 18 گرم پودر منیزیم با 18 گرم گاز نیتروژن چند گرم منیزیم نیترید حاصل می‌شود؟ ($Mg = 24, N = 14$)



تست: 12 گرم از هریک از مواد اوّلیه واکنش زیر را برهم اثر می‌دهیم، محدود کننده کدام است؟



مثال: از واکنش 10 گرم کلسیم کربنات $75/3$ % خالص با HCl بر اساس واکنش داده شده چند گرم گاز حاصل می‌شود؟



استوکیومتری محلول‌ها

در استوکیومتری محلول‌ها فرض بر آن است که فقط حل شونده در واکنش شرکت می‌کند و حلال در واکنش شرکت نمی‌کند، بنابراین مقدار حل شونده موجود در محلول‌ها برای ما اهمیت دارد. با یکی از انواع غلظت مقدار حل شونده موجود در یک محلول را بدست می‌آوریم.

انواع غلظت

۱- غلظت معمولی (C) یا گرم بر لیتر :

$$C = \frac{m}{V}$$

مقدار گرم حل شونده‌ی موجود در یک لیتر محلول را نشان می‌دهد.

مثال : ۱۰ گرم نمک را در مقداری آب حل کرده با افزودن آب مقطر حجم محلول را به ۲۵۰ میلی لیتر می‌رسانیم غلظت

$$\text{محلول حاصل چند } \frac{g}{L} \text{ است ؟}$$

مثال : در $150mL$ محلول $\frac{g}{L}$ ۶ نمک طعام چند گرم نمک وجود دارد ؟

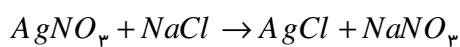
مثال : اگر به 100 میلی لیتر محلول پتابسیم نیترات 15 گرم در لیتر 150 میلی لیتر آب مقطر اضافه کنیم غلظت محلول حاصل چند گرم در لیتر خواهد بود ؟

مثال : 15 میلی لیتر محلول 60 گرم در لیتر نمک طعام را با 10 میلی لیتر محلول 10 گرم در لیتر آن مخلوط می‌کنیم غلظت محلول حاصل چند گرم در لیتر است ؟

مثال : $100mL$ محلول سدیم هیدروکسید $\frac{g}{L}$ 20 توان ختنی کردن چند گرم H_2SO_4 را دارد ؟
 $(NaOH = 40, H_2SO_4 = 98)$



مثال : اگر 200mL محلول $\frac{g}{L} 17$ نقره نیترات با مقدار کافی محلول نمک طعام مخلوط شود، چند گرم رسوب تشکیل می شود؟ ($\text{Ag} = 108, \text{N} = 14, \text{O} = 16, \text{Cl} = 35/5$)



$$(Ag = 108, N = 14, O = 16, Cl = 35/5)$$

مثال : ۰/۹ گرم آلومینیوم توانسته است 100 میلی لیتر محلول سولفوریک اسید را به طور کامل خشی کند. غلظت اسید چند بوده است؟ ($\text{H}_2\text{SO}_4 = 98, \text{Al} = 27$)

$$C_M = \frac{\text{mol}}{V(L)}$$

- غلظت مولی (مولاریته) C_M یا M

تعداد مول های حل شونده موجود در یک لیتر محلول را بیان می کند.

مثال : ۲ گرم NaOH در مقداری آب حل می کنیم و حجم محلول را با افزودن آب مقطر به 250mL می رسانیم. مولاریته حاصل چه قدر است؟ ($\text{NaOH} = 40$)

مثال : در 150mL محلول $4/0$ مولار نیتریک اسید، چند مول اسید وجود دارد؟

مثال : در 400mL محلول $40/0$ مولار پتاس چند گرم از آن وجود دارد؟ ($\text{KOH} = 56$)

$$(\text{NaCl} = 58/5)$$

$$C_M = \frac{C \rightarrow}{M \rightarrow}$$

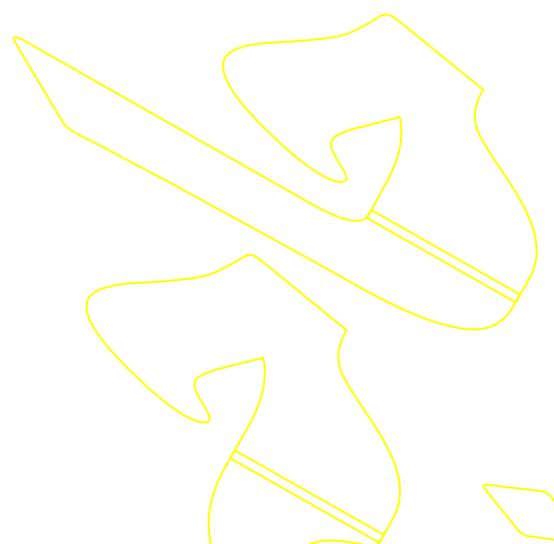
غلظت مولی (مولاریته)
جرم مولی



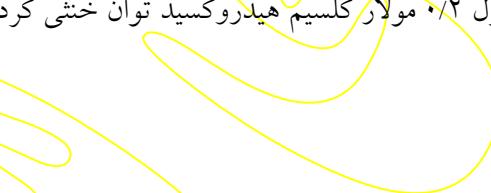
مثال: ۱۰۰ میلی لیتر محلول سولفوریک اسید دسی مولار چند گرم سدیم هیدروکسید را به طور کامل خشی می کند؟

$$(NaOH = 40)$$

نکته:



مثال: ۱۵۰ میلی لیتر محلول ۰/۲ مولار کلسیم هیدروکسید توان خشی کردن چند میلی لیتر محلول ۰/۰ مولار فسفوکلریک اسید را دارد؟



مثال: ۹ گرم آلومینیوم با ۲۰۰ میلی لیتر سولفوریک اسید به طور کامل واکنش داده است. غلظت محلول سولفوریک اسید چند مولار بوده است؟ ($Al = 27$)



مثال: ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۸ گرم بر لیتر آهن (III) سولفات با چند میلی لیتر محلول دسی مولار آمونیاک به طور کامل واکنش می دهد؟ ($O = 16$, $S = 32$, $Fe = 56$)



مثال: ۲۵ میلی لیتر محلول ۰/۲ مولار نیتریک اسید توان خشی کردن چند میلی لیتر محلول ۰/۰۱ مولار سدیم هیدروکسید دارد؟



مثال: ۱۰۰ میلی لیتر محلول دسی مولار هیدرولکلریک اسید، با چند گرم کلسیم کربنات به طور کامل واکنش می دهد؟ ($CaCO_3 = 100$)



مثال: ۴/۹ گرم فسفریک اسید توان خنثی کردن کامل چند میلی لیتر محلول ۰/۵ مولار پتاس را دارد؟ ($H_3PO_4 = 98$)

مثال: ۰/۰ مول باریم هیدروکسید با چند میلی لیتر محلول ۰/۷۳ گرم بر لیتر هیدروکلریک اسید به طور کامل واکنش می دهد؟

$$(HCl = 36/5)$$

۳- درصد جرمی یا درصد وزنی (a)

جرم حل شونده موجود در ۱۰۰ گرم محلول را بیان می کند. (درصد جرم حل شونده در محلول)

$$a = \frac{\text{جرم حل شونده}}{\text{جرم محلول}} \times 100$$

مثال: ۲۰ گرم نمک را در ۶۰ گرم آب حل می کنیم. درصد وزنی محلول حاصل چقدر است؟

مثال: در ۱۵۰ گرم محلول ۶٪ شکر چند گرم شکر وجود دارد؟

مثال: در محلول ۱۰٪ جرمی از نمکی اگر چگالی محلول ۱/۱ گرم در میلی لیتر باشد غلظت محلول چند گرم در لیتر است؟

مثال: در محلول ۰/۵٪ جرمی از نیتریک اسید اگر چگالی محلول ۱/۲۶ گرم در میلی لیتر باشد، محلول چند مولار است؟

$$(HNO_3 = 63)$$



۴- درصد حجمی (V/V):

$$V/V = \frac{V}{V} \times 100$$

درصد حجم حل شونده را در محلول نشان می‌دهد.

نکته: معمولاً درصد حجمی در محلول‌های استفاده می‌شود که حلال و حل شونده حالت فیزیکی یکسانی داشته باشند. مانند آب و الکل.

مثال: ۱۰۰ mL الکل را در ۱۵۰ mL آب می‌ریزیم. درصد حجمی محلول چقدر است؟

۵- قسمت در میلیون (ppm):

گرم حل شونده موجود در یک میلیون گرم محلول (یا حلال).

$$ppm = \frac{m}{m'} \times 10^6$$

نکته: ppm در مواردی استفاده می‌شود که غلظت بسیار کم است، به همین خاطر به جای جرم محلول می‌توان جرم حلال را در نظر گرفت.

مثال: ۵ میلی‌گرم اکسیژن در ۱ کیلوگرم آب حل شده است. غلظت اکسیژن در این محلول چند ppm است؟

مثال: غلظت یون کلسیم در نمونه‌ای از آب رودخانه ppm ۴۰ است. در نیم کیلوگرم از آب این رودخانه چند گرم یون کلسیم وجود دارد؟

۶- مولالیته (m):

تعداد مول حل شونده موجود در ۱۰۰۰ گرم حلّ را بیان می‌کند.

$$مول حل شونده = \frac{مول حل شونده}{گرم حلّ} \times 1000$$

مثال: ۲ گرم سدیم هیدروکسید را در ۵۰۰ گرم آب حل می‌کنیم. مولالیته محلول حاصل چقدر است? ($NaOH = 40$)

مثال: ۱/۱۷ گرم نمک طعام را در ۲۵۰ گرم آب حل کرده‌ایم. مولالیته محلول حاصل چقدر است? ($NaCl = 58/5$)



مثال: در ۲۶۰ گرم محلول مولال سدیم هیدروکسید چند گرم سدیم هیدروکسید وجود دارد؟ ($NaOH = 40$)

مثال: در ۲۹۹ گرم محلول ۲ مولال سولفوریک اسید چند گرم اسید وجود دارد؟ ($H_2SO_4 = 98$)

مثال: ۱۰۰ mL محلول مولار پتاسیم کلرید سنتگین تر است یا ۱۰۰ mL محلول مولال آن؟



فصل دوم

گرماسیمی (ترموشیمی)

مقدمه‌مات:

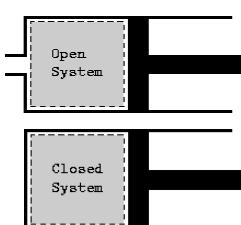
ترمودینامیک: علم مطالعه گرما و راه‌های انتقال آن است.

ترموشیمی: زیرشاخه‌ای از ترمودینامیک است که جریانات گرما را در واکنش‌های شیمیایی بررسی می‌کند.

سیستم (سامانه): بخشی است که در مورد آن مطالعات ترمودینامیکی انجام می‌گیرد.

محیط: محیط پیرامون یک سامانه را گویند.

مرز سیستم: خط فرضی جداکننده محیط از سیستم.



باز: هم تبادل ماده دارد هم تبادل انرژی. مثل لیوان

بسنته: تبادل ماده ندارد ولی تبادل انرژی دارد. مثل لیوان در بسته.

منزروی (ایزوله): نه تبادل ماده دارد نه انرژی. مثل فلاسک.

انرژی درونی (E): مجموع انرژی‌های پتانسیل و جنبشی یک سامانه.

انرژی گرمایی (Q): مجموع انرژی‌های جنبشی در یک سامانه.

نکته: به حرکات نامنظم ذرات یک ماده حرکات گرمایی گفته می‌شود. که این حرکات عبارتند از:



ارتعاشی: مثال بارز: جامد اما در گازها و مایعات نیز وجود دارد.



چرخشی: مثال بارز: مایع اما در گازها هم وجود دارد.

انتقالی: مثال بارز: فقط گازها

نکته: گرما به مقدار ماده وابسته است ولی دما به مقدار ماده وابسته نیست.

$$Q = mC\Delta T$$

ظرفیت گرمایی ویژه (C): مقدار گرمایی است که دمای یک گرم از یک جسم را $1^{\circ}C$ افزایش می‌دهد. ($J/g^{\circ}C$)

ظرفیت گرمایی (mC): مقدار گرمایی است که دمای یک جسم را $1^{\circ}C$ افزایش می‌دهد. (J/C)

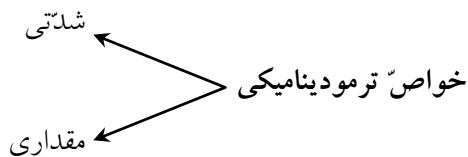
ظرفیت گرمایی مولی (Cm): مقدار گرمایی است که دمای یک مول از ماده‌ای را $1^{\circ}C$ افزایش می‌دهد. ($J/mol^{\circ}C$)

$$Cm = C \times M$$

مثال: برای آنکه یک قطعه‌ی آهنی به جرم 20 g گرم را از دمای $30^{\circ}C$ به $70^{\circ}C$ برسانیم، 360 جول گرما نیاز است. ظرفیت

گرمایی مولی آهن چقدر است؟ ($Fe = 56$)





خواص مقداری: خواصی را گویند که به مقدار ماده وابسته است.

مثال:

خواص شدتی: خواصی را گویند که به مقدار ماده وابسته نیست.

مثال:

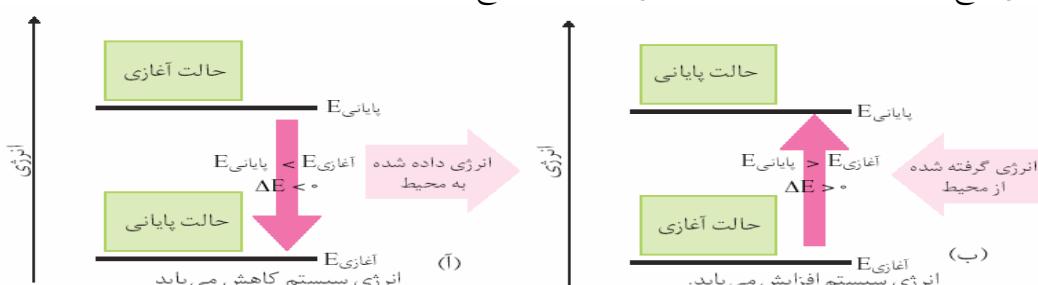
بررسی جوابات انرژی در یک سامانه

قانون اول ترمودینامیک:

$$\Delta E = Q + W$$

$$W = -P\Delta V \Rightarrow \Delta E = Q + (-P\Delta V) \Rightarrow Q = \Delta E + P\Delta V$$

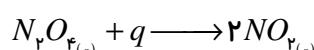
نکته: انرژی درونی تابع حالت است و به مسیر بستگی ندارد. (کار تابع مسیر است.)



اگر سیستم بر روی محیط کار انجام دهد.

اگر محیط بر روی سیستم کار انجام دهد.

System



۴) منفی - منفی

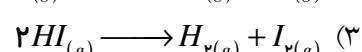
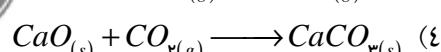
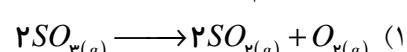
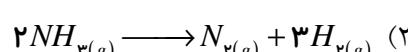
تست: در واکنش داده شده علامت کار و گرما به ترتیب کدام است؟

۳) منفی - مثبت

۲) مثبت - منفی

۱) مثبت - مثبت

تست: در کدام واکنش علامت کار مثبت است؟



$$Q_V = \Delta E \quad (\text{گرمای در حجم ثابت})$$

حجم ثابت باشد.

نکته: اگر

$$Q_P = \Delta E + P\Delta V \quad (\text{گرمای در فشار ثابت})$$

فشار ثابت باشد.

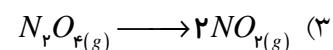
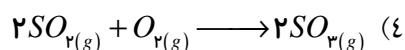
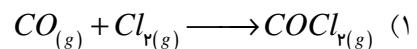
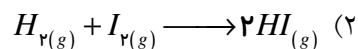
نکته: به گرمای در فشار ثابت، آنتالپی (H) گفته می‌شود.

$$Q_P = \Delta H \Rightarrow \boxed{\Delta H = \Delta E + P\Delta V} \quad (\text{تغییرات آنتالپی})$$

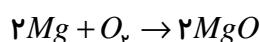
نکته: آنتالپی نیز تابع حالت است و به مسیر بستگی ندارد.

نکته: اگر آنتالپی یک واکنش منفی باشد واکنش، گرماده و اگر مثبت باشد، گرمایگر است.

تست: در کدام واکنش تغییرات آنتالپی واکنش برابر با تغییرات انرژی درونی آن است؟



تست: اگر از سوختن $\frac{1}{2}$ گرم منیزیم $30/0.9$ کیلوژول گرمای آزاد شود، آنتالپی واکنش زیر بر حسب کیلوژول کدام



$$(Mg = 24)$$

$$60.1/8(4)$$

$$-60.1/8(3)$$

$$120.3/6(2)$$

$$-120.3/6(1)$$

نکته: آنتالپی همان گرمایست فقط در فشار ثابت، بنابراین خصوصیات گرمای را دارد، یعنی به مقدار ماده، دما و فشار وابسته است. از این رو به جهت استانداردسازی آنتالپی واکنش‌ها را در شرایط ویژه‌ای موسوم به شرایط استاندارد ترمودینامیکی محاسبه می‌کنند و در این شرایط آنتالپی را آنتالپی استاندارد نامیده و با ΔH° نمایش می‌دهند.



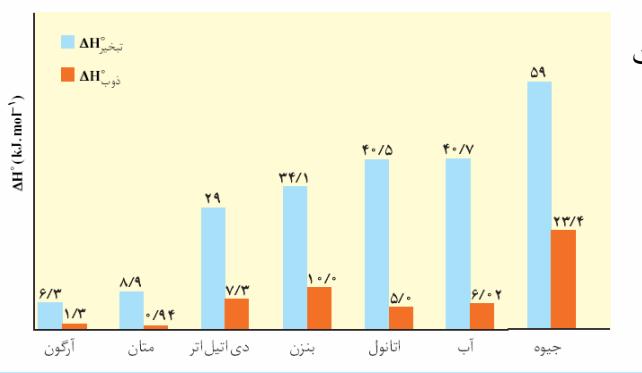
$$P = 1 \text{ atm} \quad t = 25^\circ C \quad \text{و (دمای اتاق)} \quad \begin{cases} n = 1 \text{ mol} \\ C_M = 1 M \end{cases} \Rightarrow \text{شرایط استاندارد ترمودینامیکی}$$

آنالپی استاندارد سوختن: به آنتالپی فرآیند سوختن یک مول ماده در شرایط استاندارد ترمودینامیکی گفته می‌شود.

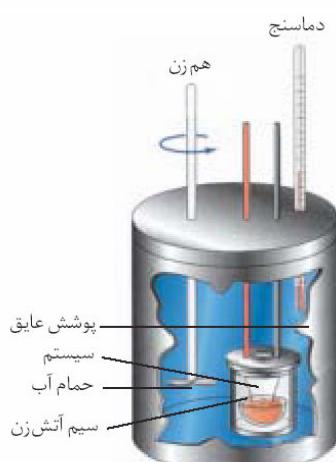
آنالپی استاندارد تبخیر: به آنتالپی فرآیند تبخیر یک مول ماده در شرایط استاندارد ترمودینامیکی گفته می‌شود.

آنالپی استاندارد ذوب: به آنتالپی فرآیند ذوب یک مول ماده در شرایط استاندارد ترمودینامیکی گفته می‌شود.

و....



نکته: آنتالپی تبخیر یک ماده همواره از آنتالپی ذوب آن بیشتر است زیرا در تبخیر نیروهای بین ذرات به طور کامل از بین می‌رود.



محاسبه‌ی آنتالپی

الف) محاسبه‌ی آنتالپی به روش مستقیم: $(Q_V = \Delta E)$ بمبی: حجم ثابت

با استفاده از گرماسنج صورت می‌گیرد. گرماسنج

لیوانی: فشار ثابت $(Q_p = \Delta H)$

نکته: برای محاسبه‌ی گرمای سوختن از گرماسنج بمبی استفاده می‌شود.

مثال: در یک گرماسنج لیوانی ۵۰ میلی لیتر محلول ۱۰ مولار هیدروکلریک اسید را با ۵۰ میلی لیتر محلول ۱۰ مولار سدیم هیدروکسید مخلوط می‌کنیم پس از اتمام واکنش ۳ درجه سلسیوس دمای محلول حاصل افزایش پیدا کرده است. آنتالپی این واکنش چند کیلوژول بر مول است؟ (چگالی محلول را ۱ گرم بر سانتیمترمکعب و ظرفیت گرمایی ویژه محلول را ۴/۲ ژول بر گرم درجه سلسیوس در نظر بگیرید.)

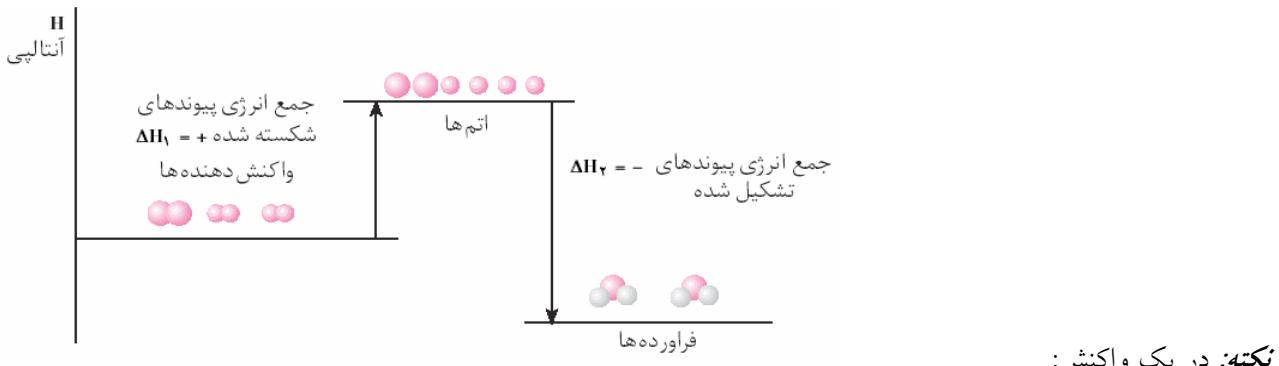
ب) محاسبه‌ی آنتالپی به روش غیرمستقیم:

ب-۱) محاسبه‌ی آنتالپی با استفاده از انرژی پیوند:

(انرژی پیوند: انرژی لازم برای شکستن یک مول پیوند را گویند.)

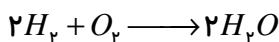
نکته: همواره شکستن پیوند انرژی‌گیر و تشکیل پیوند انرژی‌زا است.





نکته: در یک واکنش:

(انرژی‌های پیوند مواد اولیه و EP_1 انرژی‌های پیوند مواد محصول)

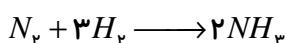


مثال: با استفاده از اطلاعات داده شده، ΔH واکنش مقابل را به دست آورید:

$$(H-H: 436 \text{ KJ} , O=O: 496 \text{ KJ} , O-H: 463 \text{ KJ})$$

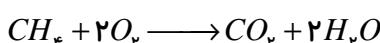
نکته: برای محاسبه آنتالپی واکنش به کمک انرژی پیوند حالت‌های فیزیکی مواد باید همگی گاز باشد.

نکته: انرژی‌های یک پیوند در مواد گوناگون متفاوت است حتی در یک ماده ممکن است انرژی یک پیوند مقادیر متفاوتی داشته باشد مثلاً در متان انرژی هر چهار پیوند $C-H$ یکسان نیست. از این‌رو انرژی پیوندها به طور متوسط محاسبه می‌شود و همین امر باعث اختلاف ناچیز مقدار آنتالپی محاسبه شده به کمک انرژی پیوند با مقدار واقعی آن در گرماسنج می‌شود.



مثال: با استفاده از اطلاعات داده شده، آنتالپی واکنش مقابل را به دست آورید:

$$(N-H: 391 \text{ KJ/mol} , H-H: 436 \text{ KJ/mol} , N \equiv N: 944 \text{ KJ/mol})$$



مثال: با استفاده از اطلاعات داده شده، آنتالپی واکنش مقابل را به دست آورید:

$$(C-H: 412 \text{ KJ/mol} , O=O: 496 \text{ KJ/mol} , C=O: 805 \text{ KJ/mol} , O-H: 463 \text{ KJ/mol})$$

مثال: در واکنش $H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl + 184 \text{ KJ}$ با توجه به اطلاعات داده شده انرژی پیوند HCl را به دست آورید.

$$(H-H: 436 \text{ KJ/mol} , Cl-Cl: 242 \text{ KJ/mol})$$



تست: در واکنش $A_p + B_p \longrightarrow 2AB + 400 \text{ KJ}$ اگر نسبت انرژی‌های پیوند A_p و B_p به ترتیب ۱، ۲ و ۴ باشد،

انرژی پیوند B_p کدام است؟

۴۰ KJ/mol (۴) ۳۲۰ KJ/mol (۳) ۱۶۰ KJ/mol (۲) ۸۰ KJ/mol (۱)

نکات:

۱- یکی از واحدهای انرژی، کالری (cal) است که هر کالری معادل $4/18$ ژول است.

۲- هر کالری معادل گرمایی است که برای افزایش دمای یک گرم آب به اندازه یک درجه سلسیوس احتیاج است.

۳- کالری غذایی (Cal) واحدی برای اندازه گیری انرژی مواد غذایی است و هر کالری غذایی معادل یک کیلوکالری است.

۴- هر تپش قلب انسان به یک ژول انرژی احتیاج دارد.

واکنش تشکیل (Formation)

واکنشی است که در آن یک ماده از عناصر سازنده خود در حالت طبیعی آنها تولید می‌شود.

H_2O :

NH_3 :

$NaCl$:

$NaHCO_3$:

نکته: برای حالت طبیعی عنصر، دو موضوع اهمیت دارد:

الف) زیروند (اندیس): ژن‌دارها دو اتمی‌اند بقیه تکاتمی به جزء O_2 ، P_2 و S_8 .

(۱) عناصر گاز: H_2 , O_2 , F_2 , Cl_2 , N_2 (به همراه گازهای نجیب)

(۲) عناصر مایع: برم و جیوه (به همراه فرانسیم)

(۳) سایر عناصر همگی جامد هستند.

ب) حالت فیزیکی عنصر

نکته: اشکال مختلف یک عنصر را در طبیعت آلوتروپ (دگرشکل) می‌گویند. مثل: O_2 و O_3 یا گرافیت و الماس.

نکته: در آلوتروپ‌های یک عنصر پایدارترین و فراوان‌ترین آنها را به عنوان حالت طبیعی در نظر می‌گیریم.



آنالپی استاندارد تشکیل: (تشکیل ΔH°)

به آنالپی واکنش تشکیل یک مول ماده در شرایط استاندارد ترمودینامیکی، آنالپی استاندارد تشکیل آن گفته می‌شود.



$$\Delta H_f^\circ [NH_{(g)}] = -\frac{92}{2} = -46 \text{ KJ/mol}$$

نکته: گرمای تشکیل عناصر در حالت طبیعی (استاندارد) آنها صفر است.

$$\Delta H_f^\circ [Br_{(l)}] = 0$$

فرآیندی صورت نگرفته است.

$$\Delta H_f^\circ [Br_{(g)}] \neq 0$$

تبخیر $\longrightarrow \Delta H > 0$

$$\Delta H_f^\circ [Br_{(s)}] \neq 0$$

انجماد $\longrightarrow \Delta H < 0$

$$\Delta H_f^\circ [Br_{(g)}] \neq 0$$

هم تبخیر و هم شکستن پیوند $\longrightarrow \Delta H > 0$

$$\Delta H_f^\circ [O_{(g)}] \neq 0$$

شکستن پیوند $\longrightarrow \Delta H > 0$

$$\Delta H_f^\circ [O_{(g)}] \neq 0$$

$3O_{(g)} \longrightarrow 2O_{(g)}$ $\longrightarrow \Delta H > 0$

زیرا O_p پایدارتر از O_s است پس سطح انرژی آن پایین‌تر است.

نکته: سطح انرژی همواره با پایداری نسبت عکس دارد.



$$\Delta H_f^\circ [\text{کرافیت}] = 0$$

گرافیت پایدارتر از الماس است، پس سطح انرژی آن کمتر است.

$$\Delta H_f^\circ [\text{الماس}] \neq 0 \quad \Delta H > 0$$

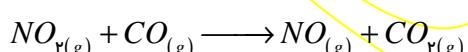
ب-۲) محاسبه آنالپی (ΔH) با استفاده از آنالپی تشکیل مولی مواد:

$$\Delta H = \Delta H_f^\circ (2) - \Delta H_f^\circ (1)$$

ΔH_f° گرمای تشکیل مواد اولیه و ΔH_f° گرمای تشکیل محصولات

مثال: با استفاده از اطلاعات داده شده، آنالپی واکنش مقابل را به دست آورید:

$$CH_{(g)} + 2O_{(g)} \longrightarrow CO_{(g)} + 2H_2O_{(l)} \quad (\Delta H_f^\circ [CH_{(g)}] = -75 \text{ KJ/mol}, \Delta H_f^\circ [H_2O_{(l)}] = -286 \text{ KJ/mol}, \Delta H_f^\circ [CO_{(g)}] = -394 \text{ KJ/mol})$$



مثال: به کمک اطلاعات داده شده آنالپی واکنش مقابل را به دست آورید.

$$\Delta H_f^\circ [CO_{(g)}] = -111 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ [NO_{(g)}] = 90 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ [CO_{(g)}] = -394 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ [NO_{(g)}] = 34 \text{ KJ/mol}$$

نکته: در اغلب مواد مرکب، گرمای تشکیل منفی است، زیرا مواد مرکب معمولاً از عناصر سازنده خود، پایدارترند، بنابراین سطح انرژی کمتری داشته و واکنش تشکیل یک ماده مرکب غالباً گرمایش است.

مثال: با توجه به اطلاعات داده شده، گرمای تشکیل کربن مونوکسید را به دست آورید.

$$\Delta H_f^\circ [CO_{(g)}] = -394 \text{ KJ/mol} \quad , \quad \Delta H^\circ = -566 \text{ KJ}$$

مثال: با توجه به این که گرمای سوختن استاندارد مولی اتیلن 141.0 KJ/mol است، به کمک اطلاعات داده شده گرمای تشکیل استاندارد مولی اتیلن را به دست آورید.

$$C_2H_{(g)} + 3O_{(g)} \longrightarrow 2CO_{(g)} + 2H_2O_{(l)}$$

$$\Delta H_f^\circ [CO_{(g)}] = -394 \text{ KJ/mol} \quad , \quad \Delta H_f^\circ [H_2O_{(l)}] = -286 \text{ KJ/mol}$$

تسنی: اگر گرمای تشکیل گازهای بخار آب، کربن دی اکسید و استیلن به ترتیب برابر با -242 ، $-393/5$ و $+227$ کیلوژول بر مول باشد، از سوختن کامل $0/2$ مول گاز استیلن چند کیلوژول گرمای آزاد می‌شود؟

۲۵۱/۲۴

۲۵۲/۱۳

۱۲۴/۲۲

۱۲۵/۱۱

ب-۳) با استفاده از قانون هس:

قانون هس: اگر جمع دو یا چند واکنش، واکنش دیگری را نتیجه دهد آنتالپی واکنش حاصل برابر است با جمع جبری (با علامت) آنتالپی‌های آن چند واکنش. مثلاً:

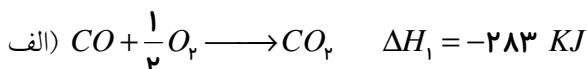
$$\begin{array}{rcl} A + B \rightarrow C & \Delta H_1 \\ 2C \rightarrow B + D & \Delta H_2 \\ \hline A + C \rightarrow D & \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 \end{array}$$

نکته: واکنشی که قصد محاسبه‌ی ΔH آن را داریم، واکنش هدف می‌نامیم. برای تعیین ضرایب واکنش‌های داده شده مواد واکنش هدف را با واکنش‌های داده شده مقایسه می‌کنیم. از دو جنبه:

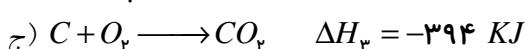
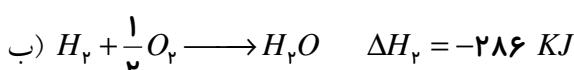
۱- جهت (سمت راست یا چپ بودن ماده)

واکنش‌های داده شده را در ضرایب لازم ضرب می‌کنیم. سپس همین ضرایب را در آنتالپی‌ها ضرب کرده، آنتالپی‌های جدید آنها را با هم جمع جبری می‌کنیم.

مثال: با استفاده از واکنش‌های الف و ب، آنتالپی واکنش مقابل را به دست آورید:

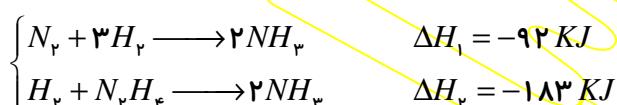


مثال: با استفاده از واکنش‌های الف، ب و ج، آنتالپی واکنش مقابل را به دست آورید:

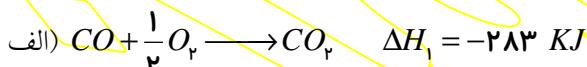


نکته: به کمک قانون هس می‌توان آنتالپی واکنشهایی را بدست آورد که در عمل انجام نمی‌شوند و یا انجام عملی آنها بسیار دشوار است.

به عنوان مثال واکنش تشکیل هیدرازین (N_2H_4) به طور مستقیم قابل انجام نیست، بنابراین با استفاده از قانون هس ΔH آنرا به کمک واکنشهای زیر به دست می‌آورند. این محاسبه را انجام دهید:



مثال: واکنش $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ را نمی‌توان به طور تجربی انجام داد، با استفاده از اطلاعات زیر، ΔH این واکنش را حساب کنید.



تست: با توجه به دو واکنش زیر آنتالپی تبخیر مولی آب چند کیلوژول بر مول است؟



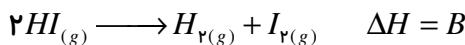
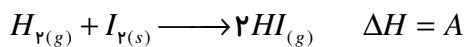
۴۱(۳)

۸۲(۲)

۱۶۴(۱)



تست: با توجه به داده‌های زیر کدام رابطه صحیح است؟



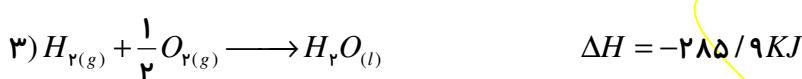
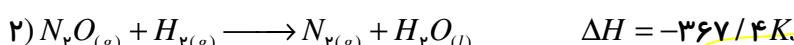
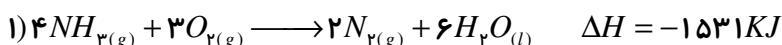
$$A - B - C = \cdot \quad (4)$$

$$A + B + C = \cdot \quad (3)$$

$$A - B + C = \cdot \quad (2)$$

$$A + B - C = \cdot \quad (1)$$

تست: با توجه به واکنشهای زیر:



آنتالپی واکنش $2NH_{\text{r}(g)} + 3N_{\text{r}}O_{(g)} \longrightarrow 4N_{\text{r}(g)} + 3H_{\text{r}}O_{(l)}$ برابر با چند کیلو ژول است؟

$$-1110 \quad (4)$$

$$-1010 \quad (3)$$

$$-992/8 \quad (2)$$

$$-984/2 \quad (1)$$

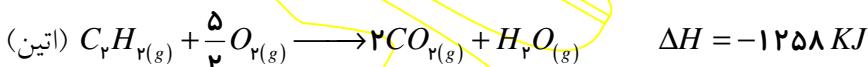
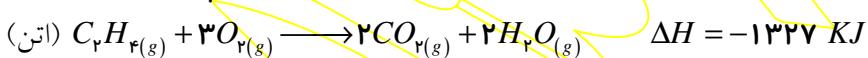
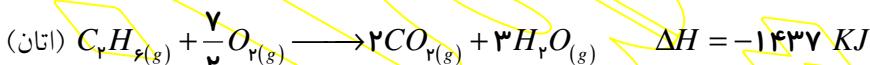
جمع بندی:

اگر انرژی پیوند دادند: $\Delta H = E_{\text{p}_f} - E_{\text{p}_i}$

اگر گرمای تشکیل دادند: $\Delta H = \Delta H_f^{(2)} - \Delta H_f^{(1)}$

اگر چند واکنش دادند: قانون هس

تمرین: با توجه به واکنشهای داده شده و مقادیر ΔH آنها، انتظار دارید که دمای شعله‌ی سوختن کدام ماده داغ‌تر باشد؟

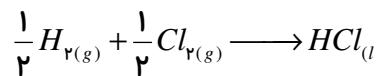
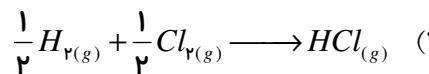


نکته: در سوختن هیدروکربن‌ها هر چقدر تعداد کربن بیش‌تر باشد، گرمای سوختن بیش‌تر است.



تمرین: از سوختن یک گرم هیدروژن اتمی گرمای بیشتری حاصل می‌شود یا از سوختن یک گرم هیدروژن مولکولی؟

تست: گرمای حاصل از کدام گزینه بیش از سایر گزینه‌ها است؟

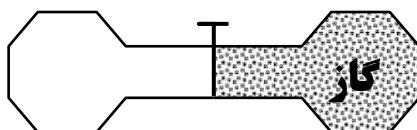


آنتروپی:

بی نظمی ذرات یک سیستم را گویند.



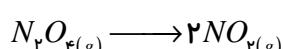
$$\Delta S = S_2 - S_1, \text{ بی نظمی مواد اولیه و } S_2, \text{ بی نظمی مواد محصول است}$$



مثال: در شکل مقابل با باز کردن پیچ آنتروپی افزایش می‌یابد یا کاهش؟

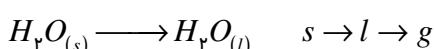
اگر $S_2 > S_1$ ($\Delta S > 0$) واکنش با افزایش بی نظمی همراه است.

اگر $S_2 < S_1$ ($\Delta S < 0$) واکنش با کاهش بی نظمی همراه است.



۱- افزایش تعداد مول مواد. (بالاخص گاز)

اگر $\Delta S > 0$



$s \rightarrow l \rightarrow g$

۲- تغییر فیزیکی در جهت افزایش بی نظمی.

اگر $\Delta S < 0$

اگر بر عکس موارد بالا رخ دهد.

نکات:

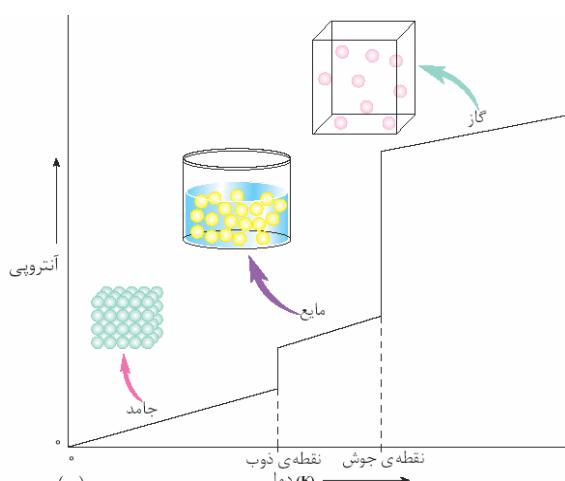
۱) با افزایش دما آنتروپی افزایش پیدا می کند.

۲) آنتروپی در دمای صفر کلوین صفر است.

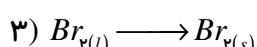
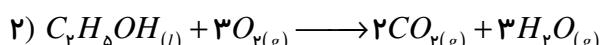
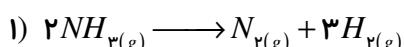
۳) آنتروپی در قانون دوم ترمودینامیک بررسی می شود.

۴) آنتروپی نخستین بار توسط دانشمندی به نام کلазیوس ارایه شد.

۵) آنتروپی یک سامانه منزوع طی یک فرایند خودبخودی افزایش می یابد.



مثال: علامت ΔS را تعیین کنید:



نکته: مواد تمایل دارند که به پایداری و بی نظمی بیشتری برسند. پایداری بیشتر یعنی سطح انرژی کمتر، بنابراین تمایل

مواد به شرکت در فرآیندهایی است که در آنها سطح انرژی کاهش یابد. یعنی فرآیند گرمایش باشد ($\Delta H < 0$) و همچنین

مواد تمایل دارند در فرآیندهایی شرکت کنند که بی نظمی در آنها افزایش می یابد ($\Delta S > 0$).

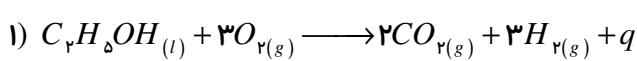


بنابراین می توان فرآیندها را به چهار دسته زیر تقسیم کرد:

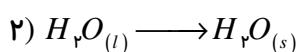
- ۱ $\Delta H < 0$ (مساعد) و $\Delta S > 0$ (نامساعد)، فرآیند انجام پذیر است. (خودبه خودی است)
- ۲ $\Delta H < 0$ (مساعد) و $\Delta S < 0$ (نامساعد)، در دمای پایین خودبه خودی است.
- ۳ $\Delta H > 0$ (نامساعد) و $\Delta S > 0$ (مساعد)، در دماهای بالا خودبه خودی است.
- ۴ $\Delta H > 0$ (نامساعد) و $\Delta S < 0$ (نامساعد)، فرآیند انجام پذیر نیست. (خودبه خودی نیست)

نکته: فرآیندهای ۲ و ۳ برگشت پذیر هستند.

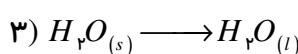
مثال:



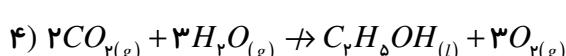
$\begin{cases} \Delta H < 0 \\ \Delta S > 0 \end{cases}$ فرآیند همواره خودبه خودی است



$\begin{cases} \Delta H < 0 \\ \Delta S < 0 \end{cases}$ فرآیند در دمای پایین خودبه خودی است. (برگشت پذیر)



$\begin{cases} \Delta H > 0 \\ \Delta S > 0 \end{cases}$ فرآیند در دمای بالا خودبه خودی است. (برگشت پذیر)



$\begin{cases} \Delta H > 0 \\ \Delta S < 0 \end{cases}$ فرآیند همواره غیر خودبه خودی است

انرژی آزاد (گیبس): G

میزان انرژی در دسترس برای انجام یک فرآیند را گویند.

در فرآیند $A \longrightarrow B$

G_1 : انرژی آزاد (در دسترس) برای انجام واکنش رفت. (تبديل B به A)

G_2 : انرژی آزاد (در دسترس) برای انجام واکنش برگشت. (تبديل A به B)

اگر $G_1 < G_2$: فرآیند صورت می گیرد. (A به B تبدیل می شود)

اگر $G_2 < G_1$: فرآیند صورت نمی گیرد. (B به A تبدیل نمی شود) بنابراین می توان گفت:

$(G_2 > G_1) \leftarrow \xrightarrow{\quad} \Delta G = G_2 - G_1$ فرآیند خودبه خودی نیست.

$(G_1 > G_2) \leftarrow \xrightarrow{\quad} \Delta G = 0$ فرآیند خودبه خودی است.

صفر ($\Delta G = 0$) واکنش در حال تعادل است.

انرژی گیبس از رابطه زیر بدست می آید:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

(دما بر حسب کلوین) T

به کمک این رابطه می توان خودبه خودی بودن فرآیندها را پیش بینی کرد:

ΔH	ΔS	$-T\Delta S$	ΔG	فرآیند
-	+	-	-	همواره خودبه خودی است.
+	-	+	?	$ \Delta H > T\Delta S $ فقط در دماهای پایین خودبه خودی است.
+	+	-	?	$ \Delta H < T\Delta S $ فقط در دماهای بالا خودبه خودی است.
+	-	+	+	همواره غیر خودبه خودی است.

مثال: در هر یک از موارد زیر معین کنید فرآیند خودبهخودی است یا غیر خودبهخودی است؟

$T(K)$	$\Delta S(KJ/K)$	$\Delta H(KJ)$
۳۰۰	-۵	+۲۰۰۰
۴۰۰	-۲	-۷۰۰
۳۰۰	-۲	-۷۰۰
۳۰۰	+۳	-۸۰۰
۳۵۰	+۲۰	+۴۰۰

تست: در واکنشی که در آن $\Delta S = -۲.0 \frac{KJ}{K}$ و $\Delta H = -۸۰۰ \frac{KJ}{K}$ است. محدوده‌ی دمایی که واکنش در آن خودبهخودی است، کدام است؟

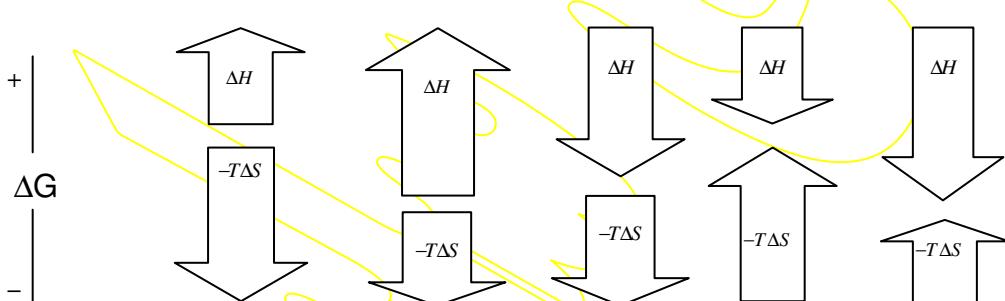
۱) $T < 200 K$

۲) $T > 200 K$

۳) $T < 400 K$

۴) $T > 400 K$

مثال: در هر یک از فرآیندهای داده شده معین کنید فرآیند، خودبهخودی است یا غیر خودبهخودی؟



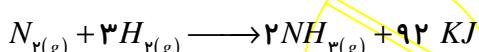
۱) واکنش فقط در دماهای بالا خودبهخودی است.

۲) واکنش در هر دمایی غیر خودبهخودی است.

تست: در واکنش مقابل کدام گزینه صحیح است؟

۱) واکنش فقط در دماهای پایین خودبهخودی است.

۲) واکنش در هر دمایی خودبهخودی است.



۱) واکنش برگشت پذیر است.

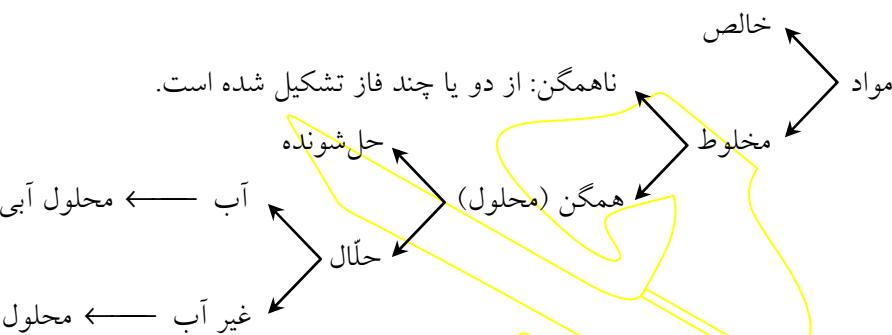
۲) در این واکنش آنتروپی کاهش یافته است.

تست: با توجه به واکنش مقابل، کدام گزینه غلط است؟

۱) واکنش فقط در دماهای پایین خودبهخودی است.

۲) واکنش در هر شرایطی داری ΔG منفی است.





نکته: فاز بخشی از ماده است که خواص شدّتی در همه جای آن یکسان باشد.

۱- الکل معمولی (اتانول): مهم‌ترین حلال صنعتی بعد از آب C_2H_5OH ← قطبی (پیوند هیدروژنی)

۲- استون (پروپیون): CH_3COCH_3 ← قطبی

۳- هگزان (تیتر): C_6H_{14} ← ناقطبی

۴- کربن تتراکلرید: CCl_4 ← ناقطبی

۵- کربن دی‌سولفید: CS_2 ← ناقطبی

۶- کلروفرم: $CHCl_3$ ← قطبی

۷- تولوئن: $CH_3C_6H_5$ ← ناقطبی

حلال‌های
غیرآبی
معروف

نکات:

۱- هیدروکربن‌ها ناقطبی هستند. (فقط کربن و هیدروژن دارند).

۲- مولکولی که لااقل سه نوع اتم داشته باشد، قطبی است.

۳- در هر مولکولی که H به یکی از سه عنصر O , N و F متصل باشد، توان برقراری پیوند هیدروژنی وجود دارد.

۴- در مولکولهای چند اتمی هر مولکولی که اتم‌های جانی یکسان دارد و اتم مرکزی آن جفت الکترون تنها ندارد، ناقطبی است (در غیر هر یک از این دو صورت قطبی است)

۵- در مولکولهای دو اتمی اگر دو اتم متفاوت باشند، قطبی است (HCl) و اگر دو اتم یکسان باشند، ناقطبی (H_2) است.

۶- مواد قطبی در حلال‌های قطبی و مواد ناقطبی در حلال‌های ناقطبی بهتر حل می‌شوند. (شیوه، شبیه را در خود حل می‌کند).

مکانیسم انحلال

یک انحلال را می‌توان به سه مرحله تقسیم نمود:

۱- جدا شدن ذرات حل شونده ← انرژی گیر (q_1)

۲- جدا شدن ذرات حلال ← انرژی گیر (q_2)

۳- احاطه شدن ذرات حل شونده توسط ذرات حلال ← انرژی زا (q_3)



نکته: همواره برهم زدن هر نیروی جاذبه‌ای انرژی‌گیر و تشکیل آن انرژی‌زا است.

$q_1 + q_2 > q_3 \leftarrow$ انحلال گرم‌گیر است. (محلول سرد می‌شود)

اگر

$q_1 + q_2 < q_3 \leftarrow$ انحلال گرم‌زا است. (محلول گرم می‌شود)

آنالپی انحلال (انحلال ΔH)

آنالپی فرآیند انحلال یک مول حل شونده در مقدار زیادی حلّال را گویند.

$$\Delta H = (q_1 + q_2) - q_3$$

انحلال

گرم‌گیر (+)

گرم‌زا (-)

نکته: در انحلال یک ماده‌ی جامد در آب، مرحله‌ی ۱ را مرحله‌ی فروپاشی شبکه و q_1 را انرژی فروپاشی شبکه می‌نامند و مرحله‌ی دوم و سوم را مرحله‌ی آب‌پوشی و $q_2 - q_3$ را انرژی آب‌پوشی می‌نامند.

نکته: آبپوشی همواره گرماده است و با کاهش آنتروپی همراه است.

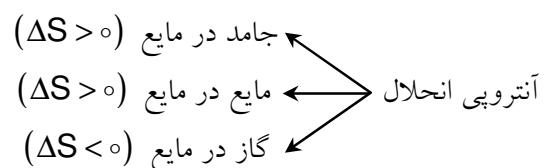
نکته: هر چه انرژی آب‌پوشی بیشتر باشد، اصطلاحاً می‌گویند آب‌پوشی شدیدتر صورت گرفته است.

$$(\text{انرژی آب‌پوشی}) - (\text{انرژی فروپاشی شبکه}) = \text{انحلال } \Delta H$$

مثال: اگر در انحلال نمک طعام در آب، انرژی لازم برای فروپاشی شبکه‌ی یک مول نمک طعام ۷۸۶ کیلوژول و انرژی حاصل از آبپوشی یون‌های این مقدار نمک ۷۸۳ کیلوژول باشد، آنالپی انحلال نمک طعام را به دست آورید.

انحلال‌های گرم‌گیر مهم کتاب: نیترات‌ها، نمک‌های آمونیوم، نمک‌های فلزهای قلیایی، شکر.

انحلال‌های گرماده مهم کتاب: اسیدهای و بازهای قوی: کلسیم کلرید، الکل.



انحلال پذیری

حداکثر گرم حل شونده که در 100 g حلّال حل می‌شود. (محلول سیرشده یا اشباع حاصل می‌شود)

$$\text{انحلال پذیری} = \frac{\text{جرم حل شونده}}{\text{جرم حلّال}} \times 100$$





نکته: در محلول فراسیرشده در اثر ضربه محلول اصطلاحاً هوشیار شده، مقدار اضافی حل شوندۀ را به صورت رسوب تهشیں می کند. (محلول به اشباع تبدیل می شود)

مثال: در 330°C گرم محلول سیرشده پتاسیم نیترات 80 g نمک وجود دارد. انحلالپذیری نمک چند گرم است؟

مثال: در محلول 20% جرمی از نمک طعام اگر محلول سیرشده باشد، انحلالپذیری چند گرم است؟

نکته: در انحلالهای گرمگیر، انحلالپذیری با افزایش دما، افزایش پیدا می کند و در انحلالهای گرماده، کاهش پیدا می کند.

نکته: در انحلال گازها با افزایش دما انحلالپذیری کم شده با افزایش فشار (طبق قانون هنری) به صورت خطی افزایش پیدا می کند.



انحلال پذیری (g/100gH ₂ O)	ترکیب
حد معینی ندارد	CH ₃ OH متانول
۲۰۵	C ₆ H ₁₂ O ₆ شکر
۱/۹×۱۰ ^{-۴}	AgCl نقره کلرید
۰/۵۹	C ₆ H ₁₂ OH هگزانول
۶۳	HCl هیدروژن کلرید
۰/۲۱	CaSO ₄ کلسیم سولفات
حد معینی ندارد	C ₂ H ₅ OH اتانول
۲/۴×۱۰ ^{-۴}	BaSO ₄ باریم سولفات
۳۴	KNO ₃ پتاسیم نیترات

محلول: ۱ گرم > انحلال پذیری

کم محلول: ۰/۰۱ گرم > انحلال پذیری > ۱ گرم

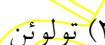
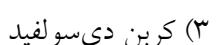
نامحلول: انحلال پذیری < ۰/۰۱ گرم

نکته: هر چه نیروی بین ذرات در حلّال و حل شونده به هم نزدیک‌تر باشد، انحلال بهتر صورت می‌گیرد، بنابراین مواد قطبی در حلّال‌های قطبی و مواد ناقطبی در حلّال‌های ناقطبی بهتر حل می‌شوند. (شبیه، شبیه را در خود حل می‌کند)

تست: کدام ماده در کربن تراکلرید بهتر حل می‌شود؟



تست: کدام ماده در آب بهتر حل می‌شود؟



نکته: الكل به علت توان برقراری پیوند هیدروژنی در آب به خوبی حل می‌شود. اگر تعداد کربن‌های الكل زیاد شود (بیش از ۴ کربن) انحلال پذیری کم می‌شود، زیرا زنجیره‌ی هیدروکربنی کربنی ناقطبی است و با طولانی‌تر شدن آن بخش ناقطبی بر قطبی غلبه می‌کند. (در مورد اسیدهای کربوکسیلیک هم این نکته صادق است)

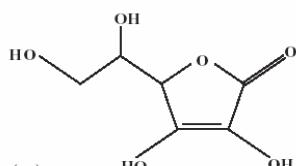
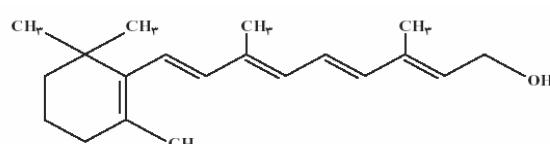
اسیدهای کربوکسیلیک: قطبی R-COOH ناقطبی

الكل‌ها: قطبی R-OH ناقطبی



مثال: انحلال پذیری کدام الكل در آب بیشتر است؟

مثال: در زیر ساختار دو ویتامین C (آسکوربیک اسید) و A (ریتینول) داده شده است. با توجه به ساختار این دو ماده، پیش‌بینی کنید کدامیک در آب و کدامیک در چربی بهتر حل می‌شود؟



آ. ساختار ویتامین A (ریتینول)

ب. ساختار ویتامین C



نیروهای بین ذرات در یک محلول: (به ترتیب قدرت)

۱) یون-دوقطی

۲) پیوند هیدروژنی

۳) دوقطی-دوقطی

۴) یون-دوقطی القایی

۵) دوقطی-دوقطی القایی

۶) دوقطی القایی-دوقطی القایی

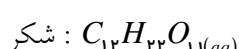
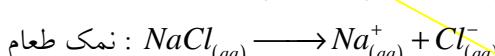
نکته: نیروی جاذبی بین یک جفت یون از نیروی جاذبی یون - دوقطی قویتر است.

انحلال را می‌توان به دو دسته زیر تقسیم نمود:

یونی: ماده یونیزه می‌شود (به یون تبدیل می‌شود) ← نمک‌ها، اسیدها و بازها

مولکولی: ماده به صورت مولکولی حل می‌شود (یونیزه نمی‌شود) → انحلال

هرچه به جز نمک‌ها، اسیدها و بازها



مثال: معادله تفکیک یونی هر یک از مواد زیر را بنویسید:



نکته: در برخی از موارد، انحلال به صورت دوگانه صورت می‌گیرد (مولکولی - یونی) یعنی تعدادی از مولکول‌ها، یونیزه شده و تعدادی از مولکول‌ها، به صورت مولکولی حل می‌شوند.

$$\frac{\text{تعداد مول‌های یونیزه شده}}{\text{تعداد مول‌های حل شده (کل)}} = \text{درجه تفکیک یونی} (\alpha) \quad 0 \leq \alpha \leq 1 \quad 0^\circ \leq \theta \leq 100^\circ$$



مثال: در محلول مolar هیدروفلوئوریک اسید، اگر هر 1000 مولکول فقط 24 عدد از آنها یونیزه شود، درصد تفکیک یونی چقدر است؟

مثال: اگر در محلول 0.1 مolar استیک اسید، $\alpha = 1\%$ باشد، غلظت یون H^+ چند مolar است؟

مثال: اگر در محلول آمونیوم هیدروکسید دسی مolar، غلظت یون آمونیوم 0.1 مolar باشد، α چقدر است؟

مواد را از نظر میزان یونیزه شدن می‌توان به سه دستهٔ زیر تقسیم نمود:

الکترولیت قوی \leftarrow خوب یونیزه می‌شوند. مثل: نمک‌ها + اسیدها و بازهای قوی

مواد الکترولیت ضعیف \leftarrow خوب یونیزه نمی‌شوند. مثل: اسیدها و بازهای ضعیف: $R-COOH$, NH_4OH , HF و $BaSO_4$

غیرالکترولیت \leftarrow اصلًاً یونیزه نمی‌شوند. (۰) مثل: هر چه بجز اسید، باز و نمک

نکته: برخی از مواد با این‌که الکترولیت قوی هستند، رسانای خوبی برای جریان برق نیستند، زیرا در آب به خوبی حل نمی‌شوند.

(مقدار ناچیزی حل می‌شود اما همان مقدار ناچیز 100% یونیزه می‌شود) مثل تمامی رسوب‌های یونی مانند $AgCl$ و $BaSO_4$

۱) ماده خوب حل شود.

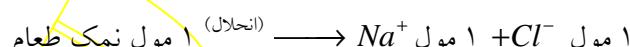
جمع‌بندی نکته‌ی قبل: پس برای رسانای خوب بودن یک محلول، دو شرط لازم است که عبارتند از:

۲) ماده خوب یونیزه شود.

نکته: درجهٔ تفکیک یونی به غلظت و دما بستگی دارد.

ضریب و انتها (i)

تعداد مول ذراتی که از انحلال یک مول ماده در آب حاصل می‌شود.



نکته: α و i هر چه محلول رقیق‌تر باشد، بیش‌تر می‌شوند.

0.001^m	0.01^m	0.1^m	$NaCl$
۱/۹۷	۱/۹۴	۱/۸۷	i

i به مقدار حدی 2 نزدیک می‌شود

نکته: اگر دو ماده هم خوب حل شوند و هم خوب یونیزه شوند، ماده‌ای رسانای بهتر خواهد بود که « i » بیش‌تری داشته باشد.

تست: محلول آبی کدام ماده با مولاریته یکسان رسانای بهتری برای جریان برق است؟



خواص کولیگاتیو (تجمیعی) محلول‌ها

خواصی از محلول را گویند که به تعداد ذرات موجود در محلول بستگی دارد نه به جنس آن.

نکته: خواص کولیگاتیو به $m \times i$ وابسته است. (مولالیته در ضریب و انتهوف)

تعداد ذرات موجود در محلول متناسب است با: $m \times i$

الف) افزایش نقطه‌ی جوش:

نخالصی غیرفرار، نقطه‌ی جوش آب را افزایش می‌دهد. میزان این افزایش خاصیتی کولیگاتیو است.

(ماده‌ی فرار: ماده‌ای است که نقطه‌ی جوش آن کمتر از $100^\circ C$ است).

ب) کاهش نقطه‌ی انجماد:

نخالصی باعث کاهش نقطه‌ی انجماد مایع می‌شود و میزان این کاهش خاصیتی کولیگاتیو است.

نکته: نخالصی تغییر فاز را مشکل‌تر می‌کند. (جوشیدن در دمای بالاتر و انجماد در دمای پایین‌تر)

مثال:

نقطه‌ی شروع انجماد	نقطه‌ی شروع جوشیدن	غلظت مولال	نوع حل شونده
$0^\circ C$	$100^\circ C$	-	آب خالص
$-1 / 85^\circ C$	$100 / 52^\circ C$	1	شکر
$-3 / 7^\circ C$	$101 / 04^\circ C$	2	شکر
$-3 / 7^\circ C$	$101 / 04^\circ C$	1	$NaCl$
$-5 / 55^\circ C$	$101 / 56^\circ C$	1	$CaCl_2$
		1	KNO_3
		2	$Fe_2(SO_4)_3$

جمع‌بندی

میزان افزایش نقطه‌ی جوش: $+0 / 52 \times m \times i$

میزان نزول نقطه‌ی انجماد: $-1 / 85 \times m \times i$

مثال: چرا در زمستان روی یخ نمک می‌ریزند؟



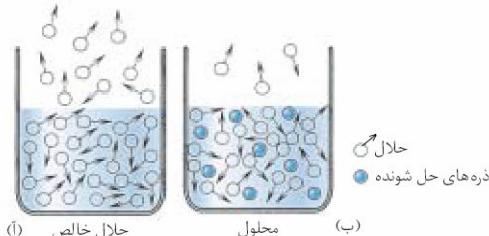
ج) کاهش فشار بخار:

فشار بخار: فشاریست که بخار یک مایع به محیط وارد می‌کند.

نکته: فشار بخار به عوامل زیر بستگی دارد:

- ۱- هر چه نیروی بین ذرات قوی‌تر باشد، فشار بخار کمتر است. (تبخیر کمتر صورت می‌گیرد)
- ۲- هر چه دما بالاتر باشد، فشار بخار بیش‌تر است. (تبخیر بیش‌تر صورت می‌گیرد)
- ۳- هر چه سطح تماس مایع بیش‌تر باشد، فشار بخار بیش‌تر است. (تبخیر بیش‌تر صورت می‌گیرد)

نکته: انحلال یک ناچالصی غیرفرار در آب سطح تماس را کاهش داده، باعث کاهش فشار بخار می‌شود. (غیرفرار یعنی دیرتر از آب بخار شود)

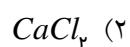
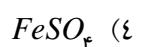


نکته: میزان کاهش فشار نیز به تعداد ذرات حل شونده‌ی موجود در محلول بستگی دارد، بنابراین خاصیتی کولیگاتیو است.

نکته: با افزایش دما، فشار بخار زیاد می‌شود، تا جایی که فشار بخار با فشار محیط برابر می‌شود. در این نقطه است که عمل جوشیدن رخ می‌دهد. (به همین خاطر در نقاط کم فشار نقطه‌ی جوش کمتر است و بر عکس)

نکته: وجود ناچالصی، باعث افت فشار بخار می‌شود، بنابراین در دمای بالاتری عمل جوشیدن رخ می‌دهد.

تست: فشار بخار محلول یک مولال کدامیک از مواد زیر کمتر از بقیه است؟



کلویید‌ها و سوسپانسیون‌ها:

مخلوط‌هایی ناهمگن هستند که برخی خواص آن‌ها با محلول‌ها شباهت دارد. سوسپانسیون مثل آب گل‌الود یا خاک شیر - کلویید مثل خون یا شیر.

> اندازه‌ی ذرات محلول‌ها < 1nm > اندازه‌ی ذرات کلوییدها < 10000nm > اندازه‌ی ذرات سوسپانسیون‌ها
(جداوی صفحه‌ی ۱۰۰ کتاب مطالعه شود)

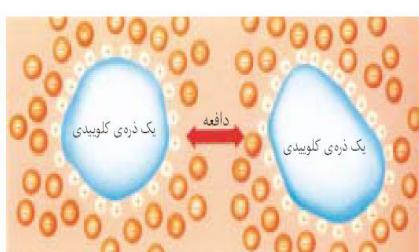
برای مقایسه محلول‌ها، کلویید‌ها و سوسپانسیون‌ها به جدول زیر توجه کنید:

پایداری	عبور دادن نور	عبور از کاغذ صافی	محلول‌ها
پایدارند	عبور می‌دهند	عبور می‌کنند	کلویید‌ها
عبور داده و مسیر عبور را معین می‌کنند	عبور می‌کنند	عبور نمی‌دهند	سوسپانسیون‌ها
ناپایدارند و در اثر سکون ذرات آنها تهشیش می‌شود.	عبور نمی‌دهند	عبور نمی‌کنند	

نکته: کلویید‌های شفاف نور را از خود عبور می‌دهند و مسیر عبور نور را معین می‌کنند. مانند: گرد و غبار هوا.
این پدیده را اثر تنیداًل یا پخش نور می‌نامند.

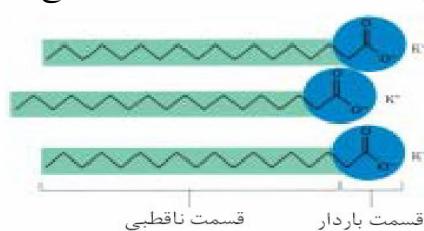
نکته: در ذرات کلوییدی در اثر الکتریسیته مالشی بین ذرات پخش‌شونده و پخش‌کننده بار الکتریکی نابرابر همنامی به وجود می‌آید که این بار الکتریکی باعث می‌شود که ذرات کلوییدی دائماً معلق باشند (علت پایداری موقت ذرات کلوییدی) و حرکت ارتعاشی نامنظمی موسوم به حرکت براونی داشته باشند.

نکته: در اثر افزودن یک الکترولیت به کلویید بار الکتریکی ذرات آن خنثی شده، به هم پیوسته، ذرات درشت‌تری را بوجود آورده، اصطلاحاً لخته تشکیل می‌دهند.



نکته: کلویید مایع را امولسیون می‌نامند. دو مایعی که امولسیون را تشکیل می‌دهند در هم حل نشده و حتماً یکی از آن‌ها قطبی و دیگری ناقطبی است، به همین خاطر برای تشکیل امولسیون، ماده‌ی سومی احتیاج است که به آن امولسیون کننده گفته می‌شود.

در امولسیون‌کننده‌ها یک قسمت قطبی و یک قسمت ناقطبی وجود دارد. به همین خاطر این مواد به صورت پلی میان دو مایع عمل می‌کنند. مثل: لسیتین تخم مرغ در سُس مایونز (سرکه و روغن مایع) یا صابون در امولسیون چربی در آب.

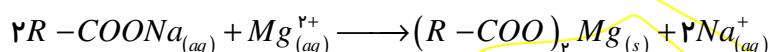


صابون پتانسیم: $R-COO-K^+$

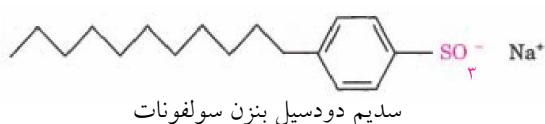


نکات صابون:

- ۱) صابون سدیم، جامد است و صابون پتاسیم و آمونیوم مایع است.
- ۲) اسیدهای کربوکسیلیک سنگین را در کل اسید چرب می‌نامند. (۱۶ تا ۲۲ اتم کربن) نمک اسیدهای چرب را صابون می‌نامند.
- ۳) صابون، کشش سطحی آب را افزایش داده، هوا نمی‌تواند جداره آنرا بشکافد بنابراین کف تشکیل می‌شود.
- ۴) صابون کلسیم، منیزیم و آهن در آب نا محلول است. به همین خاطر صابون در آب سخت عمل نمی‌کند (کف نمی‌کند).
- آب سخت: حاوی مقدار قابل توجهی یون‌های کلسیم، آهن و منیزیم است.

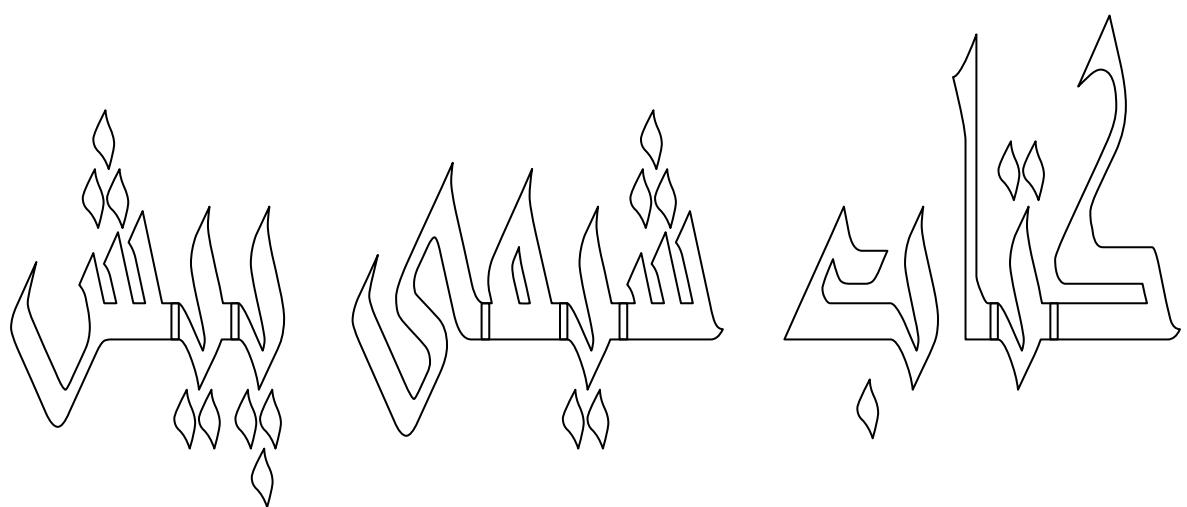


از این‌رو در آب سخت از پاک‌کننده‌های غیرصابونی استفاده می‌شود. در این پاک‌کننده‌ها به جای گروه کربوکسیلات ($-COO^-$) از گروه دیگری مثل سولفونات ($-SO_3^-$) استفاده می‌شود که این گروه با کاتیونهای موجود در آب سخت، رسوب تشکیل نمی‌دهد.





دپارتمان دانشگاه صنعتی شریف



دیرستان دانشگاه صنعتی شریف

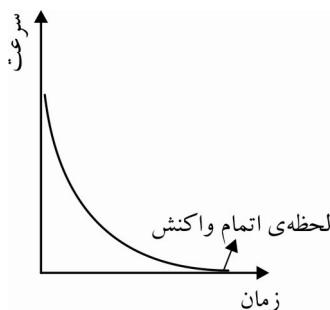


دیروزه دانشگاه صنعتی شریف

در سینتیک شیمیایی دو بحث مورد بررسی قرار می‌گیرد:

- ۱- سرعت واکنش‌ها
- ۲- چگونگی انجام واکنش‌ها (چگونگی انجام واکنش یا سازکار)

نکته: در ترمودینامیک امکان وقوع یک واکنش بررسی می‌شود اما در سینتیک شرایط لازم برای انجام شدن واکنش.



سرعت واکنش: (R – Rate)

تعداد مول تولید شده یا مصرف شده در واحد زمان.

نکته: در اغلب واکنش‌ها سرعت واکنش با گذشت زمان کاهش می‌یابد.

سرعت متوسط واکنش: (\bar{R})

تعداد مول تولید شده یا مصرف شده در کل زمان انجام واکنش.

$$\bar{R} = \frac{\text{تعداد مول تولیدی یا مصرفی}}{\text{کل زمان انجام واکنش}} \Rightarrow \text{mol/s - min - h, ...}$$

مثال: در مدت ۳۰ ثانیه ۰/۲۳ گرم سدیم در مقداری آب به طور کامل حل شده است. سرعت متوسط مصرف سدیم در این واکنش چند است؟ ($\text{Na} = ۲۳ \text{ mol/min}$)

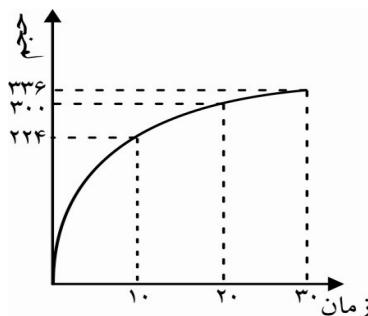
مثال: در واکنش مقداری فلز منیزیم با هیدروکلریک اسید پس از گذشت ۲۰ ثانیه، ۴۴۸ میلی لیتر گاز در شرایط متعارفی حاصل شده است. سرعت متوسط تولید گاز چند مول در ثانیه است؟

مثال: ۹ میلی گرم آلومینیوم در مدت ۱۰ ثانیه در مقداری نیتریک اسید به طور کامل حل شده است. سرعت متوسط مصرف آلومینیوم چند مول در دقیقه است؟ ($\text{Al} = ۲۷$)



مثال: در نمودار زیر حجم گاز تولید شده از واکنش مقداری فلز پتاسیم با آب در شرایط متعارفی داده شده است. سرعت

متوجه تولید این گاز چند مول در ثانیه است؟



مثال: در نمودار فوق سرعت تولید گاز در فاصله زمانی ۱۰ تا ۳۰ ثانیه وصفر تا ۱۰ ثانیه را نیز بدست آورید.

نکته: می‌توان سرعت متوسط یک واکنش را در بازه‌های زمانی مختلف محاسبه کرد:

در واکنش $A \rightarrow B$ در یک بازه زمانی معین:

$$\bar{R}_A = -\frac{\Delta n_A}{\Delta t} > 0$$

↑ تغییر مول
↓ تغییر زمان

$$\Delta n_A = n_{\text{۲}A} - n_{\text{۱}A} > 0 \rightarrow n_{\text{۲}A} > n_{\text{۱}A}$$

$$\bar{R}_B = \frac{n_B}{\Delta t} > 0 \rightarrow n_{\text{۲}B} > n_{\text{۱}B}$$

مثال: تعداد مول یکی از مواد اوئلیه واکنش پس از گذشت ۵ min ۰/۰۴ mol و پس از ۰/۰۲۵ mol ۰/۰۲۵ است.

سرعت متوسط مصرف این ماده چند mol/min است؟

نکته: هر چه بازه‌ی زمانی به لحظه شروع واکنش نزدیکتر باشد سرعت متوسط واکنش بیشتر است.

نکته: برای محاسبه سرعت متوسط واکنش بهترین بازه‌ی زمانی کل زمان انجام واکنش است.

تست: سرعت متوسط یک واکنش که ۳۰ ثانیه به طول می‌انجامد، در کدام بازه‌ی زمانی بیشتر است؟

$$(1) ۰ - ۱۰^{\text{s}} \quad (2) ۱۰^{\text{s}} - ۲۰^{\text{s}} \quad (3) ۰ - ۳۰^{\text{s}} \quad (4) ۲۰^{\text{s}} - ۳۰^{\text{s}}$$



تست: در یک واکنش که در ۱۰ دقیقه صورت می‌گیرد اگر سرعت متوسط واکنش را در پنج دقیقه دوم R_2 و در کل ۱۰ دقیقه R بنامیم کدام رابطه صحیح است؟

$$R_1 = R_2 = R \quad (4) \quad R > R_1 > R_2 \quad (3) \quad R_1 > R > R_2 \quad (2) \quad R_1 > R_2 > R \quad (1)$$

مثال: تعداد مول یکی از محصولات واکنشی در زمانهای مختلف به صورت زیر ثبت شده است. سرعت متوسط تولید این ماده را بر حسب مول در دقیقه به دست آورید.

زمان	۱۰	۲۰	۳۰	۴۰
مول	۰/۲۵	۰/۱۴	۰/۱۴۵	۰/۱۴۵

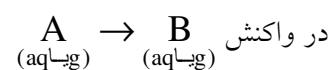
بیان سرعت واکنش از روی غلظت مولی:

$$\text{غلظت مولی (مولاریته)} = \frac{\text{مول حل شونده}}{\text{لیتر محلول}}$$

[A]: غلظت مولی A

نکته: غلظت فقط برای گازها و محلول‌ها کاربرد دارد و در جامدات و مایعات خالص، مقداری ثابت است.

نکته: در گازها حجم محلول همان حجم ظرف است.



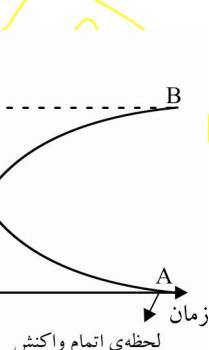
$$\rightarrow R_x = \left| \frac{\Delta[x]}{\Delta t} \right|$$

$$\begin{aligned} \bar{R}_A &= -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} > 0 \\ \bar{R}_B &= \frac{\Delta[B]}{\Delta t} > 0 \end{aligned}$$

واحد $\rightarrow M/s$

نمودار غلظت - زمان:

سرعت واکنش = شیب نمودار

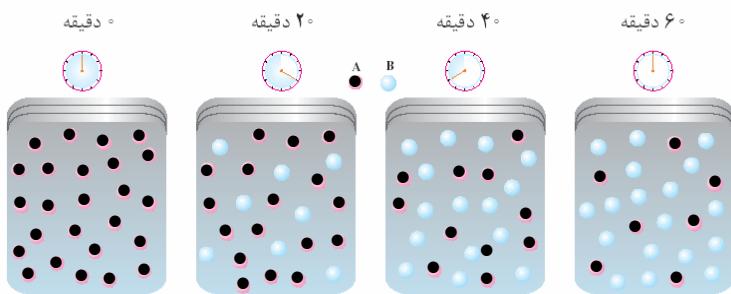


لحظه‌ی اتمام واکنش

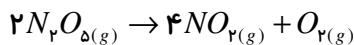


مثال: در شکل زیر هر گوی را معادل 4 مول در نظر بگیرید. اگر حجم ظرف یک لیتر باشد سرعت متوسط مصرف

A چند مولار در دقیقه است؟

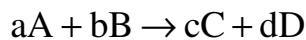


مثال: در واکنش زیر که در یک ظرف پنج لیتری در حال انجام است، اگر پس از گذشت ۴ دقیقه $\frac{1}{8} \text{ مول}$ گاز اکسیژن



حاصل شود، سرعت متوسط تولید این گاز چند مولار در دقیقه است؟

* می‌دانیم نسبت مولی دو ماده در یک واکنش نسبت ضرایب آنها است.



$$\frac{\text{mol A}}{\text{mol B}} = \frac{a}{b}$$

$$\text{در یک } \Delta t \text{ معین} \quad \Rightarrow \frac{\Delta n_A}{\Delta n_B} = \frac{a}{b}$$

$$\frac{\Delta n_A}{a} = \frac{\Delta n_B}{b} \xrightarrow{\div \Delta t} \bar{R}_A = \frac{\bar{R}_B}{a} \rightarrow \frac{\bar{R}_A}{\bar{R}_B} = \frac{a}{b}$$

نسبت سرعت دو ماده در یک واکنش به نسبت ضرایب آنها است.

$$\Rightarrow \frac{\bar{R}_A}{a} = \frac{\bar{R}_B}{b} = \frac{\bar{R}_C}{c} = \frac{\bar{R}_D}{d} = \bar{R}_{\text{واکنش}}$$

تست: در واکنش $A + 2B \rightarrow 2C + 4D$ سرعت متوسط واکنش بر حسب کدام ماده بیشتر است؟

D (۴)

C (۳)

B (۲)

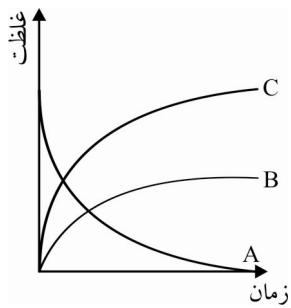
A (۱)

تست: در واکنش $3BrO^- \rightarrow 2Br^- + BrO_3^-$ اگر سرعت تولید یون برمید برابر 0.3 M.s^{-1} باشد،

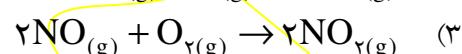
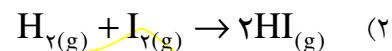
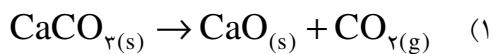
سرعت متوسط تولید یون برمات و مصرف یون هیپو برمیت به ترتیب چند مولار در ثانیه است؟

(۱) 0.06 و 0.015 (۲) 0.03 و 0.045 (۳) 0.015 و 0.03 (۴) 0.03 و 0.015

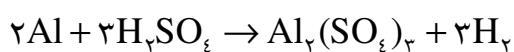




تست: نمودار غلظت زمان مقابله کدام واکنش می‌توان نسبت داد؟

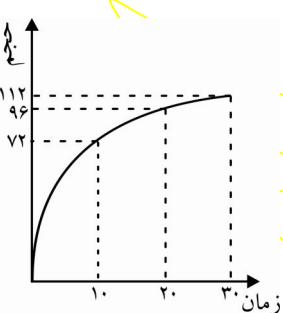


مثال: ۹ گرم آلمینیوم در مدت ۱۰۰ S در مقداری سولفوریک اسید به طور کامل حل می‌شود. سرعت متوسط تولید گاز



در این واکنش چند mol/mol S است؟

مثال: نمودار زیر مربوط به حجم گاز هیدروژن تولید شده در شرایط STP در واکنش زیر است. سرعت متوسط مصرف اسید در این واکنش چند مول در دقیقه است؟



تست: ۸/۳۴ گرم PCl₅ را تجزیه کردایم، اگر پس از گذشت ۲۰ ثانیه، ۲۵٪ این ماده تجزیه شده باشد سرعت

تولید گاز کلر چند مول در دقیقه خواهد بود؟ (P=۳۱ و Cl=۳۵/۵)

$$0/0.2 \quad (1)$$

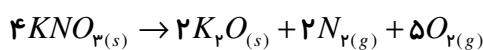
$$0/0.3 \quad (2)$$

$$0/0.4 \quad (3)$$

$$0/0.5 \quad (4)$$



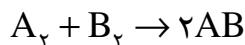
مثال: پتاسیم نیترات در دماهای بالای $500^{\circ}C$ بصورت زیر تجزیه می شود، اگر این واکنش در یک ظرف ۵ لیتری انجام شود و پس از گذشت ۲ دقیقه، ۶/۰۶ گرم پتاسیم نیترات تجزیه شده باشد، سرعت متوسط تولید گاز اکسیژن در این واکنش چند مولار در ثانیه خواهد بود؟ ($KNO_3 = 101$)



مثال: در واکنش مقداری فلز منیزیم با ۲۵۰ میلی لیتر محلول هیدروکلریک اسید پس از گذشت ۷۵ ثانیه، ۳۳۶ میلی لیتر گاز در شرایط متعارفی تولید شده است. سرعت متوسط مصرف اسید چند مولار در دقیقه است؟



پیگونگی انجام واکنش های شیمیایی



* برای انجام یک واکنش، مولکولهای مواد اوّلیه باید با هم برخورد داشته باشند. هر برخوردی میان مولکول های مواد اوّلیه باعث انجام واکشن نمی شود، برخوردی که موجب تولید محصول می شود را برخورد مؤثر یا کارا می نامند.

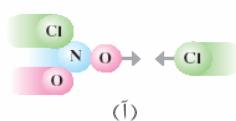
یک برخورد، برای مؤثر بودن دو شرط زیر را باید داشته باشد:

۱) راستای برخورد مناسب باشد.

۲) انرژی برخورد برای انجام واکشن کافی باشد.

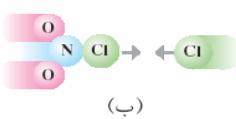
نکته: پس از رخدادن برخورد مؤثر حالت واسطه‌ای بوجود می آید که به آن **کمپلکس فعال** یا **پیچیده فعال** و یا **حالت گذار گفته** می شود، در کمپلکس فعال پیوندهای مواد اوّلیه در حال شکستن و پیوندهای جدید در حال تشکیل است.

نکته: برای تشخیص راستای مناسب برخورد ساختار مواد اوّلیه و محصول را با هم مقایسه می کنیم و از روی پیوندهای در حال شکست و پیوندهای در حال تشکیل، راستای مناسب برخورد را تشخیص می دهیم. فقط اتمهایی که با هم پیوند جدید تشکیل می دهند، باید با هم برخورد داشته باشند.

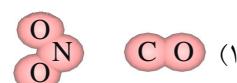


مثال: در واکنش $NO_2Cl_{(g)} + Cl_{(g)} \rightarrow NO_{2(g)} + Cl_{2(g)}$ کدامیک از شکلهای

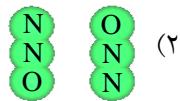
مقابل راستای مناسب برخورد میان مواد اوّلیه را نشان می دهد؟



تست: در واکنش مقابله کدام گزینه راستای مناسب برخورد بین مولکول های مواد اوّلیه را بدرستی نشان می دهد؟



تست: در واکنش $2N_2O_{(g)} \rightarrow 2N_{2(g)} + O_{2(g)}$ راستای مناسب برخورد کدام گزینه می‌باشد؟



نکته: در مدل ساختاری کمپلکس فعال، پیوندهای در حال شکست و پیوندهای در حال تشکیل را با نقطه چین نمایش می‌دهیم و پیوندهایی که سالم مانده اند را دست نمی‌زنیم.

تست: در واکنش $2NO + Cl \rightarrow 2NOCl$ کدام گزینه ساختار درست کمپلکس فعال را درست نشان می‌دهد؟



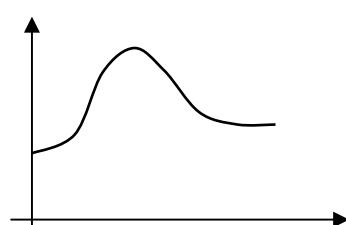
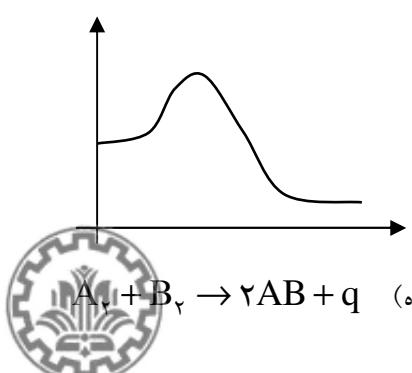
می‌توان یک واکنش را در دو مرحله تصویر کرد:



۱- مرحله اول: تبدیل مواد اوئیه به کمپلکس (تضعیف پیوندهای اوئیه): «انرژی گیر است»

۲- مرحله دوم: تبدیل کمپلکس به مواد محصول (تشکیل پیوندهای جدید): «انرژی زا است»

* همواره شکستن پیوند انرژی گیر و تشکیل پیوند انرژی زا است.

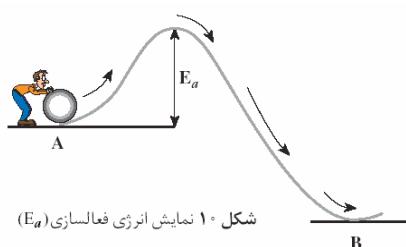


نمودار سطح انرژی :

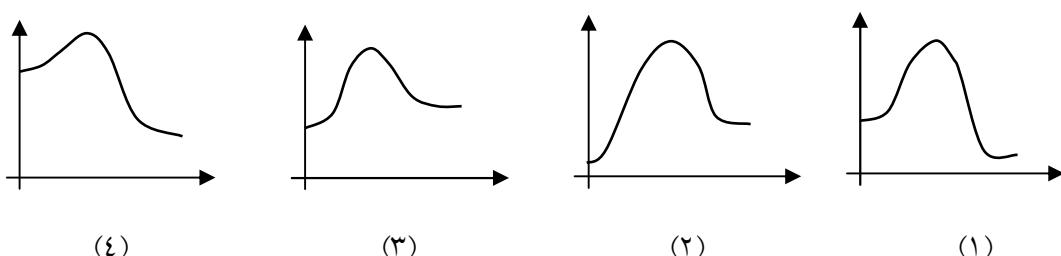
Ea : ائر ڙي فعالسازی (اکتیو اسیون)

انرژی لازم برای تشکیل یک مول کمپلکس فعال از مواد اوکلیه را گویند. (انرژی لازم برای شروع واکنش)

نکته: هرچه انرژی فعالسازی کمتر باشد واکنش سریع تر صورت می‌گیرد.



تست: در کدام نمودار، سطح انرژی واکنش گرمادهی نمایش داده شده است که سریعتر انجام می‌شود؟



نکته:

Ea: انرژی فعالسازی واکنش رفت یا مستقیم.

Ea_۲: انرژی فعالسازی واکنش برگشت یا معکوس

$$\Delta H = E_{a_f} - E_{a_i} < 0$$

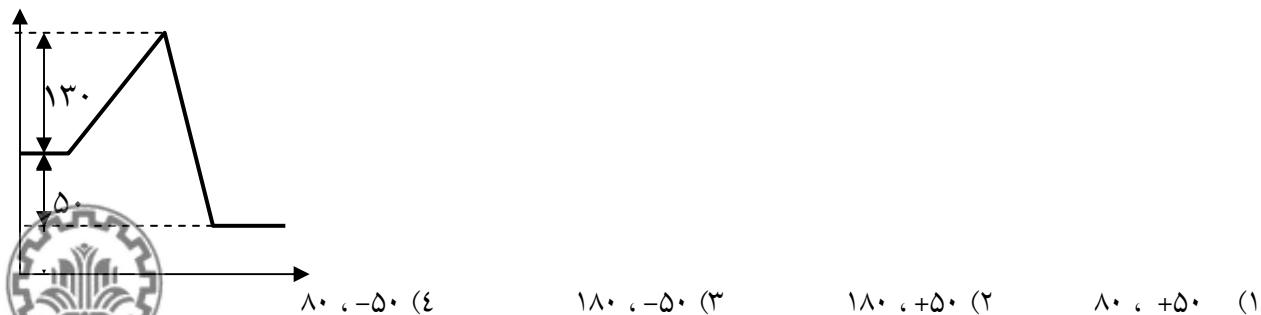
$$E_{a_1} < E_{a_2}$$

$$\Delta H = E_{a_1} - E_{a_2} > 0$$

$$Ea_{\gamma} > Ea_{\gamma'}$$

$$\Delta H = E_{a_1} - E_{a_2} \Rightarrow \text{نتیجه کلی} \quad \begin{array}{l} \xrightarrow{(-) \rightarrow \text{رماده}} \\ \xrightarrow{(+) \rightarrow \text{گ ماقم}} \end{array}$$

تست: با توجه به نمودار مقابل آنالیپی واکنش مستقیم و انرژی فعالسازی واکنش معکوس به ترتیب کدام است؟



تست: در واکنش $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB + 20\text{Kcal}$ اگر انرژی فعالسازی واکنش ۹۰ Kcal باشد، انرژی

فعالسازی واکنش معکوس چند کیلوکالری است؟

(۴) ۳۵

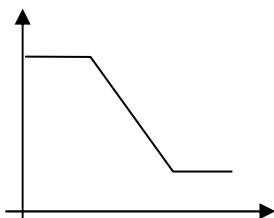
(۳) ۵۵

(۲) ۷۰

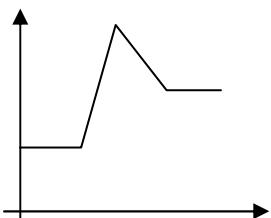
(۱) ۱۱۰

نکته: فرآیند شکستن یا تشکیل پیوند کمپلکس فعال ندارد.

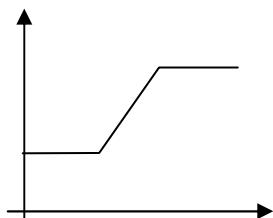
تست: در فرآیند $Cl_2 \rightarrow 2Cl$ نمودار سطح انرژی به کدام صورت است؟



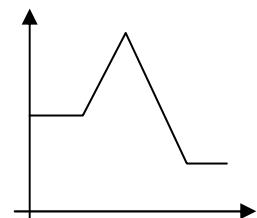
(۴)



(۳)



(۲)



(۱)

نکته: اگر مجموع انرژی پیوندهای مواد اوئیه $E_a < E_i$ بنمایم، همواره است زیرا در انرژی پیوند، پیوند به طور کامل شکسته می شود، اما در انرژی فعالسازی، پیوندهای اوئیه فقط تضعیف می شوند.

تست: در واکنش $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ اگر انرژی پیوندهای B_2, A_2 به ترتیب ۴۳۵ و ۳۹۱ کیلوژول بر مول

باشد، کدام گزینه صحیح است؟

$E_a = 826$ (۴)

$E_a = 413$ (۳)

$E_a > 826$ (۲)

$E_a < 826$ (۱)

نظریه های سینتیکی

الف) نظریه برخورد: هر چه در واحد زمان و واحد حجم تعداد برخورد مؤثر بیشتری صورت گیرد، واکنش سریعتر انجام می شود.

ب) نظریه حالت گذار: هر چه در واحد زمان و واحد حجم تعداد حالت گذار بیشتری تشکیل شود، واکنش سریعتر انجام می شود.



نکته: نظریه برخورد مقایصی دارد که نظریه حالت گذار این مقایص را ندارد:

- ۱) در نظریه برخورد فقط حرکت انتقالی مولکول‌ها دیده شده است در حالیکه آن‌ها حرکات ارتعاشی و چرخشی نیز دارند که در انجام واکنش اثرگذار است.
- ۲) نظریه برخورد فقط در توجیه واکنش‌هایی کاربرد دارد که مواد اولیه آنها به حالت گاز باشند.
- ۳) در نظریه برخورد فقط مفهوم انرژی فعالسازی را می‌توان بیان کرد و مقدار آن قابل محاسبه نیست.
- ۴) در نظریه برخورد، برخورد میان مولکول‌ها برخوردي کشسان (مثل برخورد دو توپ بیلیارد) در نظر گرفته شده است، در حالیکه آنها روی هم تأثیر می‌گذارند.

عوامل مؤثر در سرعت واکنش:

۱- دما:

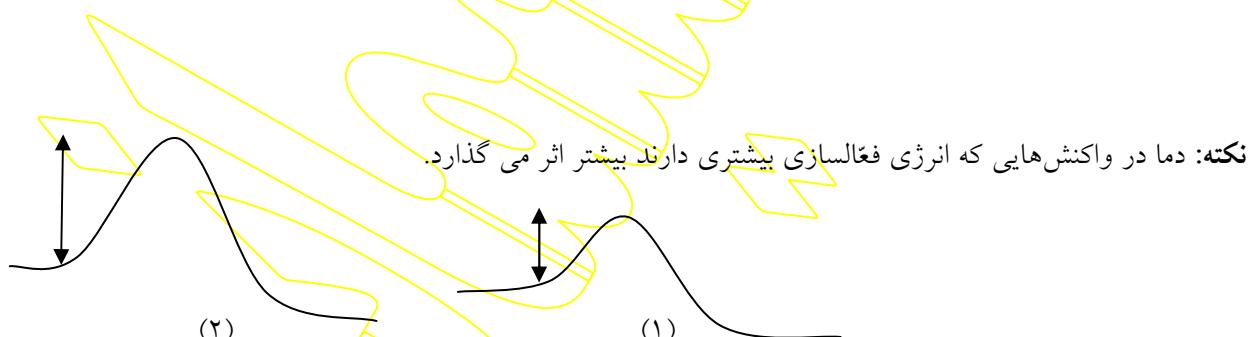
با افزایش دما جنبش مولکول‌ها شدیدتر شده، تعداد برخورد افزایش یافته، تعداد برخورد در راستای مناسب زیاد می‌شود. همچنین افزایش دما باعث افزایش انرژی برخورد نیز می‌شود، بنابراین افزایش دما به شدت سرعت واکنش را افزایش می‌دهد.

تست: اگر دمای انجام واکنش را از 20°C به 50°C برسانیم سرعت واکنش چند برابر می‌شود؟ (به ازای هر 10°C افزایش دما سرعت واکنش ۲ برابر می‌شود).

(۱) ۲

(۲) ۶

(۳) ۸



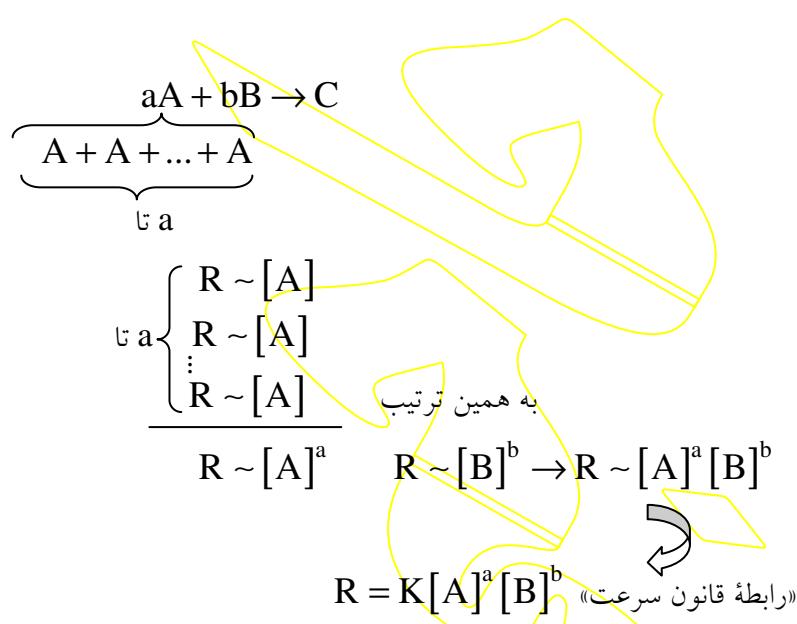
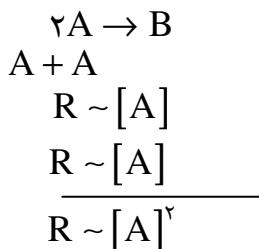
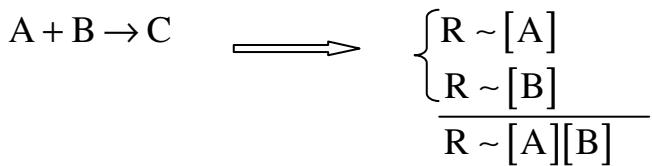
واکنش (۱) سریع‌تر است، اما تأثیر دما در واکنش (۲) شدیدتر است.

۲- غلظت:

با افزایش غلظت تراکم مولکول‌ها زیاد شده، تعداد برخورد آن‌ها افزایش می‌یابد در نتیجه تعداد برخورد در راستای مناسب زیاد شده، سرعت واکنش افزایش می‌یابد.

نکته: با دو برابر شدن غلظت یک ماده تعداد مولکول‌های آن در واحد حجم دو برابر شده، تعداد برخورد در راستای مناسب دو برابر می‌شود در نتیجه سرعت واکنش دو برابر می‌شود.





ثابت سرعت (به دما و واکنش وابسته است).

مثال: با توجه به عبارت قانون سرعت $R = K[A][B]^2$ با دو برابر کردن غلظت A و سه برابر کردن غلظت B سرعت واکنش چند برابر می شود؟

نکته: در رابطه $R = K[A]^m[B]^n$; m را مرتبه واکنش نسبت به A و n را مرتبه واکنش نسبت به B می نامند؛ در برخی مواقع مرتبه یک ماده در یک واکنش ضریب موازن آن نیست و این مرتبه به صورت تجربی محاسبه می شود.

نکته: واکنش هایی که در یک مرحله و از تأثیر مستقیم مولکول های مواد اولیه انجام می شوند را واکنش های بنیادی می نامند. فقط در واکنش های بنیادی مرتبه هر ماده ضریب موازن آن است.

تست: در واکنش بنیادی $2A_{(aq)} + B_{(aq)} \rightarrow C_{(aq)}$ اگر با ریختن آب مقطور حجم محلول را دو برابر کنیم سرعت واکنش چند برابر می شود؟

(۱) ۲ برابر (۲) $\frac{1}{2}$ برابر

(۳) ۸ برابر (۴) $\frac{1}{8}$ برابر



[A]	[B]	R(M.s ⁻¹)
·/₁	·/₁	₂×₁₀ ^{-₃}
·/₂	·/₁	₄×₁₀ ^{-₃}
·/₁	·/₂	₈×₁₀ ^{-₃}

مثال: در واکنش $3A + B \rightarrow C$ با توجه به اطلاعات داده

شده رابطه قانون سرعت را بنویسید:

[A]	R
a _₁	R _₁
a _₂	R _₂

نکته:

$$m^? = n$$

مثال: با توجه به اطلاعات داده شده رابطه قانون سرعت را بنویسید.

[A]	[B]	R(M.s ⁻¹)
·/₁	·/₁	₂×₁₀ ^{-₄}
·/₃	·/₂	₃₆×₁₀ ^{-₄}
·/₂	·/₁	₈×₁₀ ^{-₄}

مثال: با توجه به واکنش $aA + bB \rightarrow C$ و اطلاعات داده شده رابطه قانون سرعت را بنویسید:

[A]	[B]	R
·/₁	·/₂	₄×₁₀ ^{-₂}
·/₂	·/₂	₄×₁₀ ^{-₂}
·/₁	·/₈	₈×₁₀ ^{-₂}



۳- فشار :

فشار تنها در گازها اثر گذار است و تأثیر آن دقیقاً مانند غلظت است.

تست: در واکنش بنیادی $3A_{(g)} + B_{(g)} \rightarrow 2C_{(g)}$ با دو برابر کردن فشار ظرف سرعت واکنش چند برابر

می شود؟

۴) برابر

۳) ۸ برابر

۲) ۴ برابر

۱) ۲ برابر

۴- کاتالیزور (کاتالیزگر) :

ماده ای است که سرعت واکنش را تغییر داده در نهایت بدون تغییر باقی می ماند.

نکته: کاتالیزور با مواد اویلیه کمپلکس فعالی تشکیل می دهد که سطح انرژی آن پایین تر است بنابراین با کاهش انرژی فعالسازی سرعت واکنش را افزایش می دهد؛ در واکنش کاتالیز شده مسیر انجام واکنش تغییر می کند اما سطح انرژی مواد اویلیه و مواد محصول ثابت می ماند بنابراین ΔH ثابت می ماند.

Ea_2, Ea_1 به یک میزان کم می شود.

کاتالیزورها را می توان به دو دسته زیر تقسیم نمود:

کاتالیزور همگن: با مواد اویلیه در یک فاز هستند:

کاتالیزور ناهمگن: با مواد اویلیه در یک فاز نیستند:

نکته: اگر حالت های فیزیکی را ندارند:

(۱) فلزها جامدند به جز جبوه (مایع) $\xleftarrow{(s)}$...Au, Pt, Ni

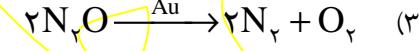
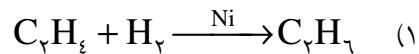
(۲) یون ها محلول در آب اند $\xleftarrow{(aq)}$... I^- , Fe^{2+}

(۳) ترکیبات یونی جامدند (مگر آنکه در آب محلول باشند) $\xleftarrow{(s)}$... $KClO_4$, MnO_2

(۴) ترکیب نافلز و نافلز عمدها گاز است $\xleftarrow{(g)}$... SO_2 , CO_2



مثال: در هر مورد مشخص کنید کاتالیزور همگن است یا ناهمگن؟



نکته: مخلوط دو جامد یک فاز نمی شود **مگر** در آلیاژ فلزی.

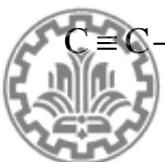
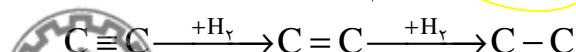
نکته: در کاتالیزور ناهمگن سطح تماس فقط فصل مشترک میان کاتالیزور و مواد اوّلیه است اما در کاتالیزور همگن سطح تماس بیشتر است بنابراین با فرض یکسان بودن تأثیر در انرژی فعالسازی کاتالیزور همگن تأثیر بیشتری نسبت به کاتالیزور ناهمگن دارد.



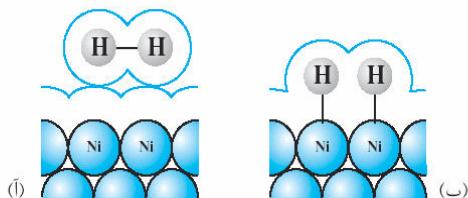
$$\text{C}_x\text{H}_y + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_x\text{H}_{y+2} \quad (\text{اتان (اتيل:)})$$



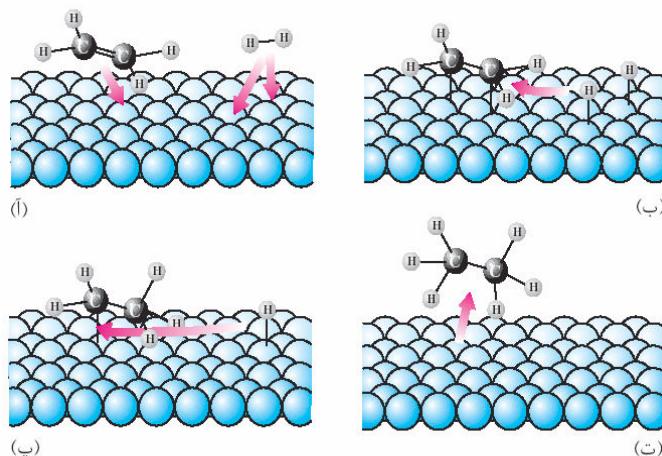
* یعنوان کاتالیزور در این فرآیند از یکی از سه فلز Pd, Pt, Ni (نیکا، پلاتین، بالادیم) میتوان استفاده نمود. (مثال تیدیا)



مراحل کاتالیز شدن هیدروژن دار کردن اتیلن :



شکل ۱۵ انواع جذب سطحی.(ا) جذب فیزیکی و (ب) جذب شیمیابی



راحتی هیدروژن (H₂) تشكیل می شود. سپس رادیکال های آزاد تشکیل شده با هم پیوند داده، مولکول اتان تشکیل می شود. (پ)

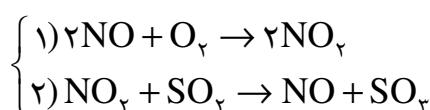
(رادیکال آزاد : ذراتی را گویند که هنوز آمادگی تشكیل پیوند کووالانسی دارند. (تک الکترون دارند)
مثل : .NO₂, .Cl, .CH₃

۴ - انتشار محصولات در محیط : در این مرحله اتان از سطح کاتالیزور جدا شده در محیط انتشار می یابد. (ت)

نکته: در برخی مواقع کاتالیزور واکنش را در یک مکانیسم دو مرحله‌ای کاتالیز می کند.



سازوکار دو مرحله‌ای این واکنش به صورت مقابل است:



* در این واکنش دو مرحله‌ای :

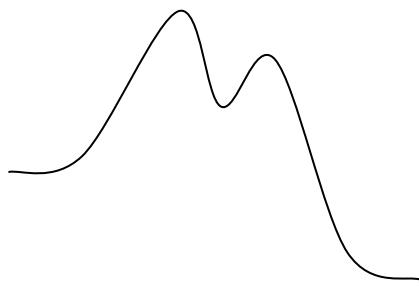
۱) هدف تهیه SO₃ بوده است.

۲) کاتالیزور است (ابتدا مصرف می شود سپس مجلدآ تولید می شود)

۳) NO₂ ذره حدواتسط است (ابتدا تولید می شود سپس مجلدآ مصرف می شود)



* در نمودارهای چند مرحله‌ای :



۱) فاصله مواداًولیه تا بالاترین قله E_a است.

۲) مرحله آهسته‌تر مرحله‌ای است که انرژی فعالسازی بیشتری دارد. این مرحله در تعیین سرعت واکنش نقش تعیین کننده تری دارد. (رابطه قانون سرعت از روی این مرحله نوشته می‌شود.)

به عنوان مثال: با توجه به اینکه در سازوکار دو مرحله ای فوق مرحله (۱) در سرعت کلی واکنش نقش تعیین کننده تری دارد و از مواد اولیه فقط O_2 آن هم با ضریب ۱ در این مرحله آمده است رابطه قانون سرعت به صورت $R = K[O_2]$ خواهد بود و تغییر غلظت SO_2 باعث تغییر سرعت کلی واکنش نمی شود. (مرتبه SO_2 صفر است.).

مثال: سازوکار دو مرحله ای واکنش مقابله را نوشته به سؤالات زیر پاسخ دهید:



الف) کدام ماده در این سازوکار نقش کاتالیزور را دارد؟

ب) کدام مرحله نقش تعیین کننده‌تری در سرعت واکنش کلی دارد؟

ج) رابطه قانون سرعت به چه صورت نوشته می‌شود؟

د) کدام ماده ذره حدّواسط است؟



الف) کدام ماده در این سازوکار نقش کاتالیزور را دارد؟

ب) کدام مرحله نقش تعیین کننده‌تری در سرعت واکنش کلی دارد؟

ج) رابطه قانون سرعت به چه صورت نوشته می‌شود؟

د) کدام ماده ذره حدّواسط است؟

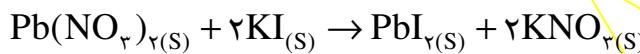
۵- سطح تماس ذرات (اندازه ذرات، حالت فیزیکی مواداًولیه):

هر چه سطح تماس مواد اولیه بیشتر باشد واکنش سریع‌تر صورت می‌گیرد. (زیرا تعداد برخورد بیشتر است)

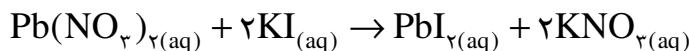


نکته: هر چه اندازه ذرات ریزتر شود سطح تماس بیشتر می‌شود.

نکته: سطح تماس یک ماده در حالت گاز یا محلول از حالت جامد آن بیشتر است.



پودر سفید رنگ + پودر زرد رنگ پودر سفید رنگ + پودر سفید رنگ



محلول بی رنگ + رسوب زرد رنگ محلول بی رنگ + محلول بی رنگ

* در حالت جامد، سطح تماس دو ماده فقط فصل مشترک آنها است.

۶- طبیعت (ماهیت) واکنش دهنده‌ها (واکنش پذیری یا فعالیت شیمیایی) :

مهمنترین عامل در تعیین سرعت واکنشها است، اما متغیر نیست.

تست: واکنش پتابسیم با آب بسیار سریعتر از واکنش آهن با آب است. زیرا....

۲) چگالی آهن بیشتر از پتابسیم است.

۴) نیروی بین ذرات در پتابسیم ضعیفتر از آهن است.

تست: در واکنش منیزیم با محلول هیدروکلریک اسید کدام عامل در سرعت واکنش اثر ندارد؟

۴) فشار

۳) دما

۲) سطح تماس

۱) غلظت اسید

تست: الیاف آهن داغ شده در هوا نمی‌سوزد اما در اکسیژن خالص به شدت می‌سوزد زیرا....

۱) غلظت اکسیژن در هوا کمتر است.

۳) اکسیژن نقش کاتالیزور را برای سوختن آهن دارد.



همانطور که در ترموشیمی دیدیم فرآیندها را می‌توان در چهار گروه زیر بررسی کرد:

واکنش خودبخودی است. (واکنش یکطرفه است). $\begin{cases} \Delta H < 0 \\ \Delta S > 0 \end{cases}$ (مساعد)

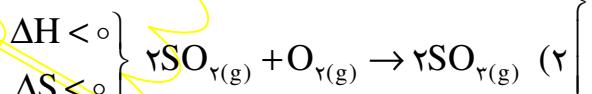
در دماهای پایین خودبخودی است. (واکنش برگشت پذیر است). $\begin{cases} \Delta H < 0 \\ \Delta S < 0 \end{cases}$ (نامساعد)

در دماهای بالا خودبخودی است. (واکنش برگشت پذیر است). $\begin{cases} \Delta H > 0 \\ \Delta S > 0 \end{cases}$ (مساعد)

واکنش غیر خودبخودی است. $\begin{cases} \Delta H > 0 \\ \Delta S < 0 \end{cases}$ (نامساعد)

نکته: اگر در واکنشی $\Delta S, \Delta H$ هم علامت باشند واکنش برگشت پذیر است.

مثال:



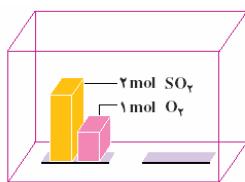
اگر مقداری گوگرد تری اکسید را در یک ظرف در بسته فرار دهیم در آغاز فقط واکنش (1) انجام می‌شود. یعنی $R_1 = R_2$ در آغاز واکنش زیاد و R_2 صفر است. با گذشت زمان R_1 کاهش یافته و R_2 زیاد می‌شود تا در نهایت

$2SO_{2(g)} \rightleftharpoons 2SO_{2(g)} + O_{2(g)}$ می‌شود. در این حالت تعادل برقرار می‌شود و می‌نویسیم :

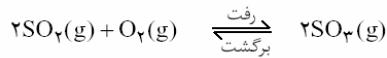
نکته: در چنین تعادلی با توجه به اینکه سرعت رفت و برگشت برابر است خواص ماقروسکوپیک (قابل مشاهده) مثل دما، غلظت، فشار، رنگ و ... ثابت است و خواص میکروسکوپیک (غیرقابل مشاهده) که همان تبدیل مواد به یکدیگر است در حال تغییر است. چنین تعادل دینامیک یا پویا می‌نماید. در این تعادلهای مواد اوئیه و محصول در مخلوط تعادل حضور دارند و مقدار ماده اوئیه در آنها به صفر نمی‌رسد. (واکنشی که در آن ماده اوئیه به صفر می‌رسد را واکنش کامل می‌نماید).

نمودار سرعت - زمان





در زمان شروع، تنها واکنش میان مولکول‌های SO₂ و O₂ روی می‌دهد.



واکنش رفت



در آغاز واکنش



پس از مدتی



در هنگام تعادل

واکنش برگشت



در آغاز واکنش

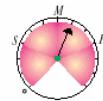


پس از مدتی



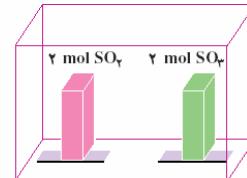
در هنگام تعادل

عقربه های سرعت سنج :



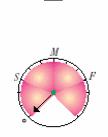
مثال: ۲ مول گاز SO₂ و ۲ مول گاز O₂ را در ظرف

سربسته‌ای وارد می‌کنیم تا تعادل زیر در آن برقرار شود در شکل زیر کدام گزینه وضعیت عقربه های سرعت سنج را به



در آغاز واکنش

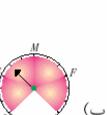
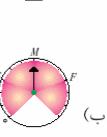
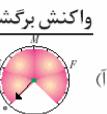
در هنگام تعادل



سرعت واکنش رفت



سرعت واکنش برگشت



سرعت واکنش برگشت

فیزیکی : ماده تغییر ماهیت نمی‌دهد. H₂O_(l) ⇌ H₂O_(s) (تعادل آب و بخ صفر درجه)

تعادل ها

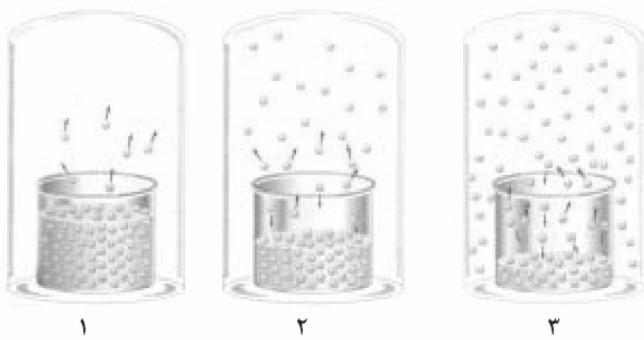


شیمیایی: ماده تغییر ماهیت می‌دهد

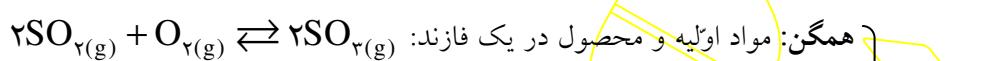


تعادل آب و بخار آب :

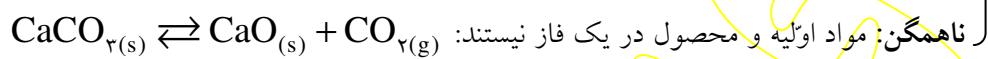
سطح آب کم می شود سپس ثابت می ماند :



سرعت تبخیر = سرعت میعان

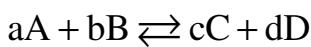


همگن: مواد اولیه و محصول در یک فازند:
تعادل ها



(یک تعادل ناهمگن فازی)

رابطه قانون تعادل:



$$R_1 = R_2 \Rightarrow k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d : \text{شرط تعادل}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K \quad (\text{به دما و واکنش وابسته است}) \text{ ثابت تعادل}$$

نکات ثابت تعادل:

۱) اگر ثابت یک تعادل عدد بزرگی باشد نشان میدهد که غلظت محصولات از مواد اولیه بیشتر است؛ بنابراین تعادل با پیشرفت مناسبی همراه بوده است در چنین موقعی اصطلاحاً می گویند تعادل در سمت راست یا فرآورده ها قرار دارد و یا می گویند شرایط ترمودینامیکی مناسب بوده است.

۲) اگر ثابت تعادل عدد کوچکی باشد نشان دهنده آن است که تعادل با پیشرفت مناسبی همراه نیست و تعادل در سمت چپ یا واکنش دهنده ها قرار دارد و میتوان گفت شرایط ترمودینامیکی مناسب نیست.



(۳) اگر ثابت تعادل عدد بسیار بزرگی میباشد میتوان گفت واکنش تا مرز کامل شدن پیش رفته است. (مواد اوّلیه تقریباً به صفر رسیده‌اند).

(۴) اگر ثابت تعادل عدد بسیار کوچکی باشد میتوان گفت واکنش تقریباً انجام پذیر نیست.

(۵) بزرگ بودن ثابت تعادل دلیل بر سریع بودن واکنش نیست (مساعد بودن شرایط ترمودینامیکی دلیل بر مساعد بودن شرایط سیتیکی نیست).

(۶) اگر جهت واکنش تعادلی را معکوس بنویسیم ثابت تعادل نیز معکوس می‌شود.

$$A \rightleftharpoons B : K = \frac{[B]}{[A]} \quad B \rightleftharpoons A : K' = \frac{[A]}{[B]} = \frac{1}{K}$$

(۷) اگر دو طرف یک واکنش تعادلی را در عددی ضرب کنیم ثابت تعادل به توان آن عدد می‌رسد.

$$A \rightleftharpoons B : K = \frac{[B]}{[A]} \quad nA \rightleftharpoons nB : K' = \frac{[B]^n}{[A]^n} = K^n$$

(۸) اگر جمع دو یا چند واکنش تعادلی، تعادل دیگری را نتیجه دهد ثابت تعادل حاصل برابر است با حاصل ضرب ثابت‌های آن چند تعادل.

$$1) A \rightleftharpoons B \quad K_1 = \frac{[B]}{[A]}$$

$$2) C \rightleftharpoons D \quad K_2 = \frac{[D]}{[C]}$$

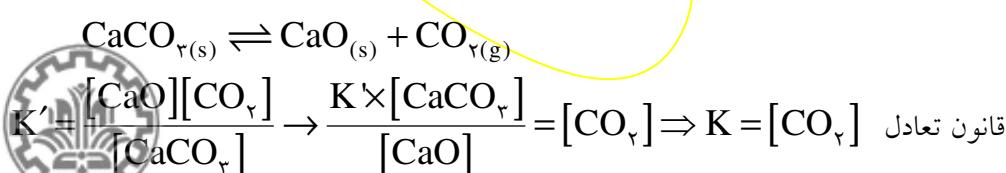
$$A + C \rightleftharpoons B + D : K_{\text{total}} = \frac{[B][D]}{[A][C]} = K_1 \times K_2$$

(۹) ثابت یک تعادل فقط به دما بستگی دارد.

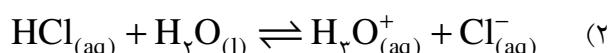
(۱۰) یکای ثابت به مرتبه مواد بستگی دارد.

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

(۱۱) در رابطه قانون تعادل غلظت مواد جامد و مایع نوشته نمی‌شود زیرا غلظت این مواد عددی ثابت است و در اصل در K محاسبه شده است.

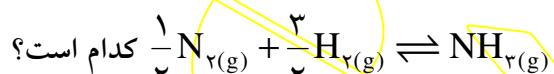


تست: در کدام گزینه ثابت تعادل یکا ندارد؟



مثال: در واکنش تعادلی $2\text{NH}_{(g)} \rightleftharpoons \text{N}_{(g)} + 3\text{H}_{(g)}$ اگر در حالت تعادل تعداد مول هر یک گازهای $\text{NH}_3, \text{N}_2, \text{H}_2$ به ترتیب $0.02, 0.03, 0.02$ لیتر باشد ثابت تعادل را بدست آورید:

تست: اگر ثابت تعادل $2\text{NH}_{(g)} \rightleftharpoons \text{N}_{(g)} + 2\text{H}_{(g)}$ برابر با $2/5 \times 10^{-3}$ باشد، ثابت تعادل



$$(4) 4 \times 10^{-2}$$

$$(3) 400$$

$$(2) 20$$

$$(1) 5 \times 10^{-2}$$

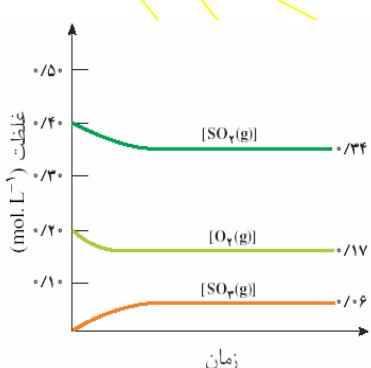
تست: در یک تعادل در دمای 25°C ثابت تعادل $1/8 \times 10^{+7}$ محاسبه شده است کدام نتیجه گیری در مورد این تعادل نادرست است؟

(۱) در دمای 25°C شرایط ترمودینامیکی برای این تعادل مساعد است.

(۲) تعادل در سمت راست قرار دارد.

(۳) در این دما تعادل به سرعت پرقدار می شود.

(۴) در این شرایط سرعت رفت و برگشت با هم برابر است.



تست: با توجه به نمودار داده شده مقدار ثابت تعادل $2\text{SO}_{(g)} + \text{O}_{(g)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{(g)}$ کدام است؟

$$(3) 18/3$$

$$(2) 0/18$$

$$(1) 33/3$$



حل مسائل تعادل :

برای حل مسائل تعادل ابتدا شرایط اولیه و شرایط پس از رسیدن به تعادل را به صورت پارامتری بنویسید، سپس با استفاده از معلومات مقادیر مجهول را بدست آورید.

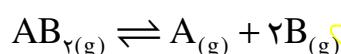
مثال: ۰/۱ مول گاز PCl_5 را در یک ظرف دربسته یک لیتری قرار می‌دهیم تا تعادل زیر در آن برقرار شود، اگر پس از رسیدن به تعادل $۰/۰۸$ مول از این ماده در ظرف باقیمانده باشد ثابت تعادل را بدست آورید:



مثال: ۰/۳ مول آمونیاک را در یک ظرف دربسته یک لیتری قرار می‌دهیم تا تعادل زیر در آن برقرار شود اگر پس از رسیدن به تعادل غلظت گاز هیدروژن $M/۳$ (مولار) باشد ثابت تعادل را بدست آورید :



مثال: ۰/۱ مول AB_2 را در یک ظرف دربسته یک لیتری قرار می‌دهیم تا تعادل زیر در آن برقرار شود، اگر پس از رسیدن به تعادل تعداد کل مول های موجود در ظرف $۰/۱۵$ مول باشد ثابت تعادل را بدست آورید :



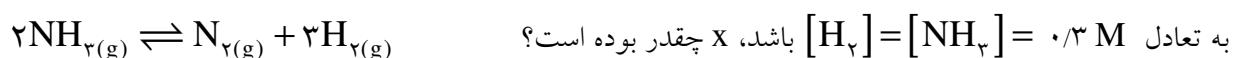
مثال: ۱۰/۲ گرم آمونیوم هیدروژن سولفید را در یک ظرف در بسته ۲ لیتری حرارت میدهیم تا تعادل زیر در آن برقرار شود، اگر پس از رسیدن به تعادل ۴٪ ماده اولیه تجزیه شده باشد ثابت تعادل را بدست آورید :



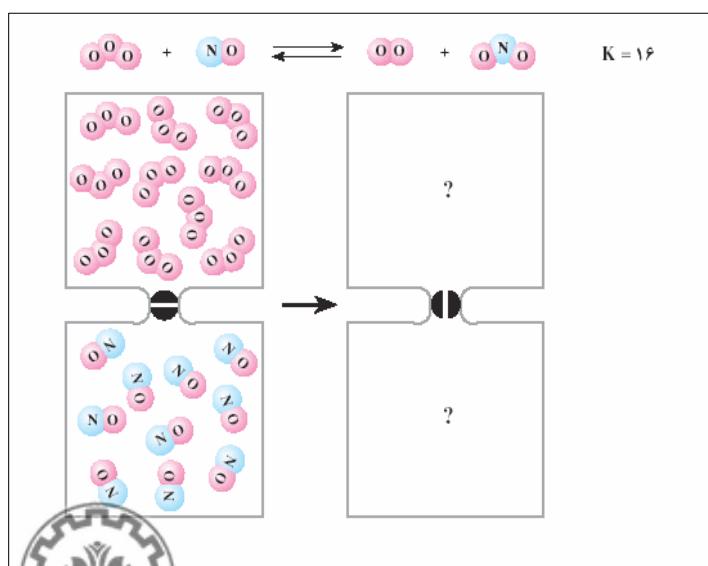
مثال: ۳ مول CO و ۱ مول بخار آب را در یک ظرف دربسته قرار می‌دهیم. اگر پس از رسیدن به تعادل تعداد مول



مثال: X مول آمونیاک را در یک ظرف سریسته ۴ لیتری وارد می‌کنیم تا تعادل زیر برقرار شود، اگر پس از رسیدن

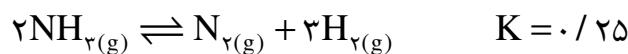


مثال: ۱ مول از هریک از گازهای هیدروژن و بخار ید را در یک ظرف دربسته یک لیتری قرار می‌دهیم تا تعادل زیر در آن برقرار شود، اگر پس از رسیدن به تعادل، ثابت تعادل $K = 9$ باشد غلظت هر یک از مواد موجود در مخلوط تعادل

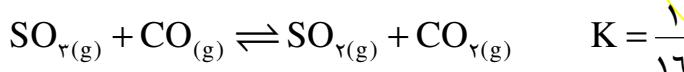


مثال: در شکل مقابل اگر هر ذره را معادل 0.1 مول و حجم ظرف را یک لیتر در نظر بگیریم پس از باز شدن پیچ غلظت هر یک از اجزاء را بدست آورید.

مثال: ۱ مول از هریک از گازهای موجود در تعادل زیر را در یک ظرف چند لیتری بریزیم تا به همین صورت در تعادل باشند؟

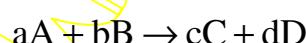


مثال: ۱ مول از هریک از گازهای موجود در تعادل زیر را در یک ظرف درسته یک لیتری می‌بریزیم، آیا این مخلوط به همین صورت در تعادل است؟ در غیر این صورت غلظت هر یک از این مواد را پس از رسیدن به تعادل بدست آورید.



خارج قسمت واکنش (Q)

همان کسر قانون تعادل است بدون قید تعادلی بودن



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

$Q = K$ ؛ واکنش در تعادل است.

$Q > K$ ؛ برای رسیدن به تعادل به سمت چپ می‌رود.

$Q < K$ ؛ برای رسیدن به تعادل به سمت راست می‌رود.

وضعیت واکنش

عوامل مؤثر در جابجایی تعادل

اگر در یک واکنش تعادلی تغییری ایجاد کنیم، به گونه‌ای که برابر بودن سرعت فرآیندهای رفت و برگشت به هم بخورد، تعادل به هم خورده، اصطلاحاً جابجا می‌شود، اگر $R_2 > R_1$ شود تعادل به سمت چپ یا برگشت جابجا می‌شود و اگر $R_1 > R_2$ شود تعادل به سمت راست یا رفت جابجا می‌شود.

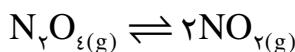




با افزایش دما سرعت واکنش ها زیاد می شود، اما در یک تعادل گرماده با توجه به اینکه $Ea_1 < Ea_2$ تأثیر دما در R_2 شدیدتر است. پس با افزایش دما، $R_1 < R_2$ شده، واکنش به سمت چپ (برگشت) جابجا می شود. در تعادل گرمگیر بر عکس است. (با افزایش دما تعادل به سمت راست (رفت) می رود.) بنابراین می توان گفت:

نکته: با افزایش دما واکنش به سمت مخالف q و با کاهش دما به سمت موافق q جابجا می شود.

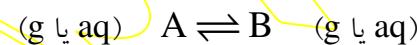
نکته: می دانیم در واکنش های برگشت پذیر ΔS , ΔH هم علامت هستند پس در واکنش های تعادلی نیز که برگشت پذیر هستند این گونه است. بنابراین نماد q در واکنش های تعادلی همیشه در سمتی است که بی نظمی کمتری دارد.



مثال: در تعادل مقابل با افزایش دما تعادل به چه سمتی جابجا می شود؟

نکته: در تعادل های گرماده با افزایش دما ثابت تعادل کم می شود و در تعادل گرمگیر زیاد می شود. با کاهش دما بر عکس است.

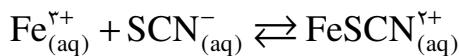
۲- غلظت



* با تغییر غلظت یک ماده در تعادل فقط سرعت سمتی از واکنش تغییر می کند که آن ماده در آن سمت قرار دارد. به عنوان مثال در واکنش فوق با تغییر غلظت A , فقط R_1 و با تغییر غلظت B , فقط R_2 تغییر می کند. بنابراین می توان گفت:



مثال: اگر مقداری FeCl_3 در مخلوط تعادلی مقابله بریزیم. تعادل به چه سمتی جابجا می‌شود؟



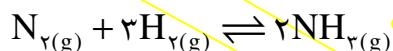
با اضافه کردن مقداری AgNO_3 تعادل به چه سمتی جابجا می‌شود. (AgSCN نمکی نامحلول است)

مثال: در تعادل $2\text{NO}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(\text{g})}$ با وارد کردن مقداری گاز O_2 پس از برقراری تعادل جدید غلظت هر یک از اجزای تعادل نسبت به تعادل قبل چه تغییری کرده است؟

۳- فشار:

فقط در گازها اثرگذار است و همان تأثیر غلظت را دارد. یعنی با دو برابر کردن فشار یک گاز غلظت آن نیز دو برابر می‌شود. (حجم نصف می‌شود).

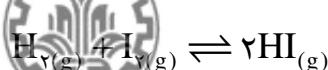
مثال: در واکنش تعادلی زیر با دو برابر شدن فشار کل ظرف واکنش به چه سمتی جابجا می‌شود؟



نکته: با افزایش فشار تعادل از سمت تعداد مول گازی بیشتر به سمت تعداد مول گازی کمتر جابجا می‌شود و با کاهش فشار بر عکس.

سؤال: در تعادل فوق، ثابت تعادل چه تغییری می‌کند؟

نکته: اگر در یک واکنش تعادلی تعداد مول های گازی دو طرف برابر باشد، تغییر فشار سرعت هر دو طرف را به یک میزان تغییر داده و باعث جابجایی تعادل نمی‌شود.



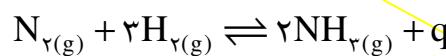
۴ - کاتالیزور:

با توجه به اینکه انرژی فعالسازی رفت و برگشت را به یک اندازه تغییر می‌دهد، تأثیر یکسانی روی R_1 , R_2 گذاشته، باعث جابجایی تعادل نمی‌شود، فقط سرعت رسیدن به تعادل افزایش پیدا می‌کند.

اصل لوشاتلیه:

اگر در یک واکنش تعادلی تغییری ایجاد شود، تعادل به گونه‌ای جابجا می‌شود، که اثر آن تغییر ایجاد شده را جبران یا تعدیل کند (مثلاً با افزایش دما به سمت مصرف q یا با کاهش غلظت یک ماده به سمت تولید آن جابجا می‌شود)

مثال صنعتی: فرایند «هابر» در تهییه آمونیاک

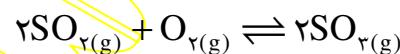


* در صنعت دو بحث برای ما اهمیت دارد: راندمان واکنش؛ سرعت واکنش

افزایش راندمان: (تولید آمونیاک بیشتر) ←

افزایش سرعت: ←

مثال: در تعادل داده شده اثر هر یک از عوامل زیر را در جابجایی تعادل بررسی کنید:



۱- افزایش دما:

۳- افزایش $[O_2]$:

۵- کاهش $[SO_2]$

تست: در تعادل $aA_{(g)} \rightleftharpoons bB_{(g)}$ اگر افزایش دما و کاهش فشار باعث جابجایی تعادل به سمت راست شود،

کدام گزینه بیانی صحیح برای این واکنش است؟

(۱) گرمایی بوده، $a > b$

(۲) گرمایی بوده، $a < b$

(۳) گرماده بوده، $a > b$

(۴) گرماده بوده، $a < b$



تست: در واکنش تعادلی $\text{PCl}_{5(g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$ چه تعداد از عوامل داده شده باعث افزایش ثابت تعادل خواهد شد؟

- | | | | |
|------------------|---------------|-------------|----------------------------|
| الف) افزایش فشار | ب) افزایش دما | ج) کاهش دما | د) افزایش $[\text{PCl}_5]$ |
| ۱) | ۲) | ۳) | ۴) |

تست: در واکنش تعادلی $\text{BaCO}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{BaO}_{(S)} + \text{CO}_{2(g)}$ چه تعداد از موارد داده شده باعث افزایش غلظت CO_2 می شود؟

- | | | | |
|-----------------|--------------|----------------|---------------------------|
| الف) افزایش دما | ب) کاهش فشار | ج) افزایش فشار | د) افزایش BaCO_3 |
| ۱) | ۲) | ۳) | ۴) |

تست: کدام گزینه باعث رخ دادن وضعیت مقابله در عقربه های سرعت سنج در تعادل مقابله می شود؟

- $\text{COCl}_{(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{Cl}_{(g)}$
- | | | | |
|-------------|-----------|------------|--------------------------|
| ۱) | ۲) | ۳) | ۴) |
| افزایش فشار | کاهش فشار | افزایش دما | افزایش $[\text{COCl}_2]$ |

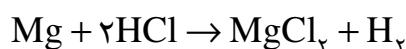


تاریخچه تعریف اسید و باز:

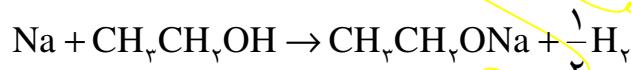
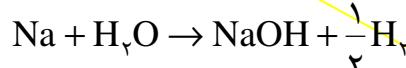
اسیدها و بازها دو مفهوم متضاد در علم شیمی هستند که هر یک از آنها خواص ویژه‌ای دارند. به عنوان مثال، اسیدها همگی ترش‌اند، خورنده هستند، با فلزها گاز هیدروژن تولید می‌کنند، بازها را خشی می‌کنند و ... همچنین بازها تلخ‌اند، اسیدها را خشی می‌کنند، محلول آن‌ها لیز است (زیرا با چربی دست صابون تشکیل می‌دهند) و ...

برای نخستین بار دانشمندی به نام لاووازیه با بررسی ساختار برخی از اسیدها، اکسیژن را بعنوان عنصر مشترک همه اسیدها معرفی نمود. اما پس از آن، دانشمندی بنام دیوی با بررسی ساختمان HCl اسیدی را کشف کرد که اکسیژن نداشت، او هیدروژن را که در اسیدهای مورد نظر لاووازیه نیز وجود داشت، به عنوان عنصر مشترک اسیدها معرفی کرد. اما هر ترکیب هیدروژن داری اسید نیست مثلاً متان (CH_4) هیدروژن دارد اما اسید نیست. دیوی برای حل این مشکل هیدروژن اسیدی را بدین صورت تعریف نمود:

«هیدروژن اسیدی هیدروژنی است که قابل جانشین شدن توسط فلز باشد»



مشکلی که این تعریف دیوی داشت این بود که برخی از مواد طبق تعریف او هیدروژن اسیدی داشتند اما اسید به حساب نمی‌آمدند. مثل آب و الکل

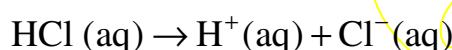


* در ترکیبات اکسیژن دار، H متصل به O اسیدی است.

دانشمندی به نام آرنیوس برای نخستین بار با بررسی یونیزه شدن مواد در آب تعریفی برای اسید و باز ارائه کرد که ما امروزه از این تعریف استفاده می‌کنیم.

تعریف آرنیوس:

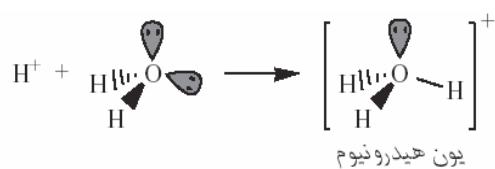
اسید: ماده‌ای است که پس از انحلال در آب یون H^+ (aq) (پروتون) تولید می‌کند.



باز: ماده‌ای است که پس از انحلال در آب یون OH^- (aq) (هیدروکسید) تولید می‌کند.

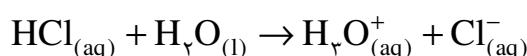


نکته: یون $H^+(aq)$ وجود خارجی ندارد زیرا با مولکول آب پیوند داتیو برقرار کرده و به H_3O^+ (هیدرونیم) تبدیل می‌شود (پس $H^+(aq)$ در اصل $H_3O^+(aq)$ است)

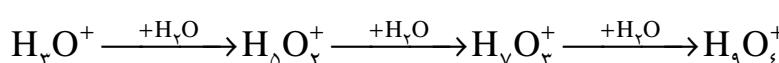


بیان دیگر اسید آرنیوس:

اسید ماده‌ای است که پس از انحلال در آب $H_3O^+(aq)$ (هیدرونیم) تولید می‌کند.



نکته: یون هیدرونیم حداقل توسط سه مولکول آب آبپوشیده می‌شود (بوسیله پیوند هیدروژنی) بنابراین می‌توان یون هیدرونیم را بصورتهای H_3O^+ , $H_2O_2^+$, $H_5O_2^+$ نیز نمایش داد.

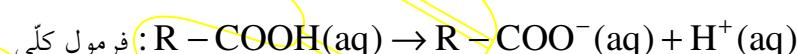


اسیدهای آرنیوس:

۱- کلیه ترکیباتی که در سمت چپ فرمول خود H داشته باشند بجز $.H_2O$ مثال: HCl , HNO_3 , H_2SO_4 و



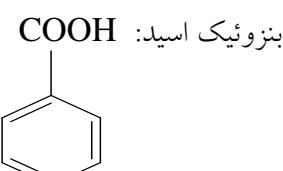
۲- کلیه ترکیباتی که $-COOH$ در فرمول خود داشته باشند (اسیدهای کربوکسیلیک)



ساده ترین اسید کربوکسیلیک: متانویک اسید (فرمیک اسید، اسید مورچه):

معروفترین اسید کربوکسیلیک: اتانویک اسید (استیک اسید، سرکه):

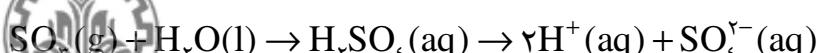
اتان دی‌اویک اسید (اکسالیک اسید یا اگزالیک اسید):

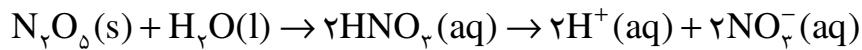


بنزوئیک اسید:

۳- اکسیدهای نافلزی (اکسید اسیدی): بجز CO, NO, SO

مثال: $SO_2(g)$ و $CO_2(g)$





نکته: $\text{N}_2\text{O}_5(s)$ برخلاف آنچه به نظر می‌رسد، جامدی بلوری شکل با خواص یونی است و از یون‌های NO_3^+ , NO_3^- بوجود آمده است.

بازهای آرنسیوس:

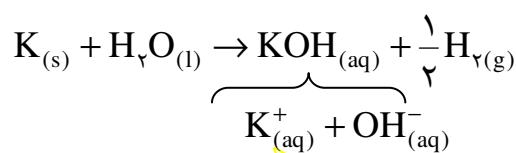
۱- کلیه ترکیبات فلز و هیدروکسید:
 $\text{NaOH}, \text{KOH}, \text{Ca}(\text{OH})_2, \text{NH}_3\text{OH}, \dots$



۲- اکسیدهای فلزی (اکسید بازی):
 $\text{K}_2\text{O}, \text{CaO}, \dots$



۳- فلزهای قلیاً و قلیاً خاکی:



۴- آمونیاک و آمین‌ها:
 $(R - \text{NH}_2), (\text{NH}_3)$



* محلول آمونیاک یعنی آمونیوم هیدروکسید.



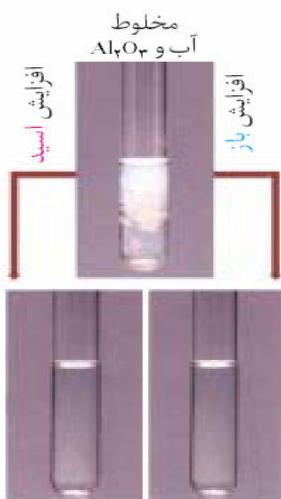
تست: از انحلال کدام ماده در آب یون هیدروکسید حاصل نمی‌شود؟



نکته: می‌دانیم اسیدها و بازها یکدیگر را خشی می‌کنند به این واکنش خشی شدن گفته می‌شود. به عنوان مثال:

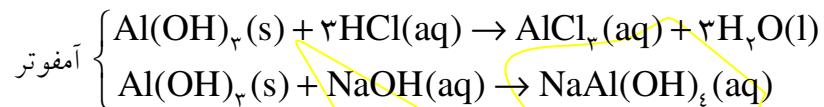


نکته: می‌توان گفت هر ماده‌ای که اسیدی را از بین ببرد باز است و هر ماده‌ای که بازی را از بین ببرد اسید است. موادی که نه اسید را خشی می‌کنند و نه باز را، خشی نامیده، موادی که هم اسید را خشی می‌کنند و هم باز را، آمفوتر می‌نامند.



آمفوترهای آرنیوس:

عناصر سارق (سرب، آلومینیوم، روی، قلع) و ترکیبات آن‌ها.

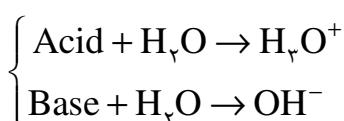


اسیدی: اسیدهای نافلزی

بازی: اسید فلزی

آمفوتری: اسید عناصر «سارق»

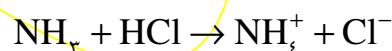
نکته: با توجه به تعریف آرنیوس اسید در آب هیدرونیم و باز در آب هیدروکسید تولید می‌کند.



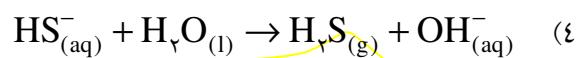
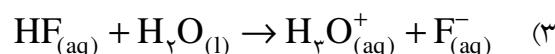
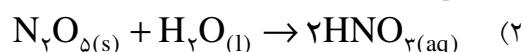
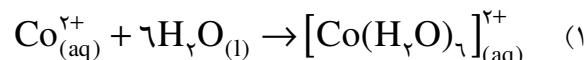
همانطور که دیده می‌شود اسید ماده‌ای است که به آب پروتون می‌دهد (H_3O^+ تولید می‌شود) و باز ماده‌ای است که از آب پروتون می‌گیرد (OH^- تولید می‌شود). بنابراین می‌توان گفت هر ماده‌ای که پروتون‌دهتر از آب باشد، اسید است و هر ماده‌ای که پروتون‌گیرتر از آب باشد باز است. دو دانشمند با نام‌های لوری و برونستد با بررسی این مطلب، محوریت آب را از تعریف آرنیوس برداشتند و تعریف جدیدی برای اسید و باز ارایه کردند. بر اساس تعریف آن‌ها در هر واکنشی که پروتون رده و بدل می‌شود، ماده پروتون‌ده، اسید و ماده پروتون‌گیر، باز در نظر گرفته می‌شود. یکی از خصوصیات این تعریف، اطلاق مفهوم اسید و باز در فازهایی به جز فاز محلول است.



نکته: در یک واکنش اسید و باز لوری – برونستد هر ماده‌ای که در سمت چپ اسید باشد در سمت راست باز است و بالعکس. اسید و باز محصول را اسید مزدوج و باز مزدوج می‌نامند.



تست: در کدام واکنش آب نقش اسید لوری - بروностد را دارد؟



تست: در فرآیند $\text{HSO}_{3(\text{aq})}^- + \text{HNO}_{3(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_{3(\text{aq})} + \text{NO}_{3(\text{aq})}^-$ کدام دو ماده نقش اسید لوری و بروностد را دارند؟

NO_3^- , HNO_3 (۲)

HSO_3^- , NO_3^- (۴)

HSO_3^- , H_2SO_3 (۱)

H_2SO_3 , HNO_3 (۳)

تست: و به ترتیب اسید مزدوج و باز مزدوج آمونیاک می‌باشند؟

N^{3-} , NH_4^+ (۲)

NH_4^+ , N^{3-} (۴)

NH_4^+ , NH_3 (۱)

NH_4^+ , NH_3 (۳)

نکته: در اسید یا باز مزدوج فقط یک پروتون کم یا زیاد می‌شود.

تست: کدام عبارت درباره 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؟

(۱) NO_3^- نقش باز لوری - بروностد را دارد.

(۲) NO_3^- باز مزدوج H_3O^+ است.

(۳) H_2O نقش اسید لوری - بروnestd را دارد.

(۴) اسید مزدوج H_3O^+ است.

نکته: موادی که می‌توانند هم می‌توانند پروتون بدهند و هم پروتون بگیرند آمفوتر لوری - برونستد به حساب می‌آیند.

مثل: NH_3 , H_2O و هر آنیونی که H اسیدی داشته باشد (...), HPO_4^{2-} , HCO_3^- , HSO_3^- , HS^-

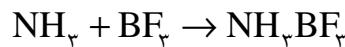
نکته: H_2PO_4^- آمفوتر نیستند چون H آنها اسیدی نیست.

(در آنیون‌های اسیدهای فسفر اگر جمع تعداد اتم‌ها برابر با پنج بود، آمفوتر نیست و اگر بیش از پنج بود آمفوتر است.)

نکته: طبق تعریف لوری - برونستد باز ماده‌ای است که پروتون می‌گیرد و با توجه به اینکه H^+ فقط یک اوربیتال خالی دارد می‌توان نتیجه‌گیری کرد که باز لوری - برونستد ماده‌ای است که جفت الکترون تنها دارد و با H^+ پیوند دائمی برقرار می‌کند.



دانشمندی به نام لوویس با بررسی این مطلب، تعریف جدیدی برای اسید و باز ارائه کرد. بر اساس تعریف او در هر ماده‌ای که پیوند داتیو برقرار می‌شود، ماده دارنده جفت الکترون تنها، نقش باز و ماده دارنده اوربیتال خالی، نقش اسید دارد (طبق این تعریف H^+ خود به تنها یی اسید است).



نکته: از بین تعاریف ارایه شده فقط تعریف آرنیوس ارزش عملی دارد زیرا فقط تعریف او خواص مشترک اسیدها و خواص مشترک بازها را پوشش می‌دهد. بنابراین از این به بعد منظور ما از اسید یا باز، همان تعریف آرنیوس است. مگر آن که خلاف آن گفته شده باشد.

قدرت اسیدی و قدرت بازی

طبق تعریف آرنیوس اسید ماده‌ای است که در آب هیدرونیم تولید می‌کند. بنابراین هر ماده‌ای که راحت‌تر و بیشتر هیدرونیم تولید کند اسید قوی‌تری است. این نکته را می‌توان در مورد بازها و OH^- نیز بیان کرد.

نکته: یونیزه شدن همواره فرایندی تعادلی است به این تعادل، تعادل تفکیک یونی و به ثابت آن، ثابت تفکیک یونی گفته می‌شود.



تعادل تفکیک یونی (یونش)

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$



در اسیدها:

$$K_a = \frac{[H^+]^n[A^{n-}]}{[H_nA]}$$

* هرچه K_a عدد بزرگتری باشد به معنی آن است که یون H^+ راحت‌تر تولید شده و اسید مورد نظر قوی‌تر است.

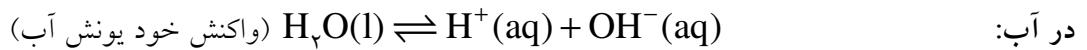


در بازها:

$$K_b = \frac{[B^{n+}][OH^-]^n}{[B(OH)_n]}$$

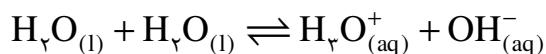
* هر چه K_b عدد بزرگتری باشد، OH^- بیشتری تولید شده، می‌توان گفت باز، قوی‌تر است.





$$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ M}^2 \quad (25^\circ\text{C})$$

(آب به مقدار بسیار کم یونیزه می‌شود که رسانایی الکتریکی بسیار جزیی آب خالص را باعث می‌شود.)



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ M}^2$$

تابع p :

(برای اعداد کوچکتر از ۱ کاربرد دارد.)

$$pX = -\log X$$

هرچه X بزرگتر شود pX کوچکتر می‌شود.

X	pX
10^{-5}	۵
10^{-2}	۲
10^{-1}	۱
۱	۰

$$pK_a = -\log K_a$$

$$pK_b = -\log K_b$$

$$pK_w = 14 \quad (t = 25^\circ\text{C})$$

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

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

* دانشمندی به نام سورن سن برای او لین بار pH را برای تعیین میزان اسیدی بودن محلول معرفی نمود.

نکته: قدرت اسید یا باز را فقط از روی موارد زیر می‌توان تعیین کرد:

هرچه اسید قوی‌تر باشد $\leftarrow K_a$ بزرگتر بوده $\leftarrow pK_a$ کوچکتر است.

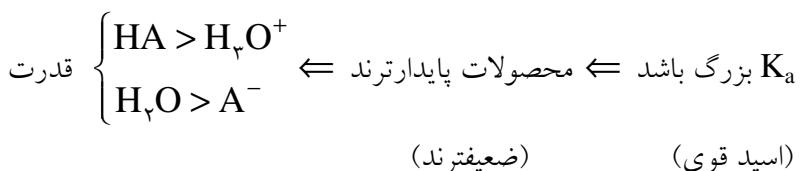
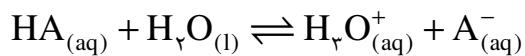
هرچه باز قوی‌تر باشد $\leftarrow K_b$ بزرگتر بوده $\leftarrow pK_b$ کوچکتر است.

هر چه α بیشتر باشد اسید یا باز قوی‌تر است.

نکته: هر چه یک اسید یا باز پایدارتر باشد، تمایل کمتری برای یونیزه شدن داشته، ضعیفتر خواهد بود و برعکس.

نکته: هرچه در یک تعادل اسید و باز لوری - برونسنستد، ثابت تعادل عدد بزرگتری باشد نشان دهنده آن است که پیشرفت تعادل مناسب است، مواد محصول پایدارتر و در نتیجه ضعیفترند و برعکس.





از این مطلب نکات زیر نتیجه می‌شود:

- ۱) هرچه اسید قوی‌تر باشد باز مزدوج آن ضعیفتر است و بر عکس.
- ۲) با توجه با اینکه اسید مزدوج یک اسید آرنسیوس یون هیدرونیم است. اگر اسیدی قویتر از هیدرونیم باشد اسید قوی و اگر ضعیف‌تر از هیدرونیم باشد اسید ضعیف به حساب می‌آید.

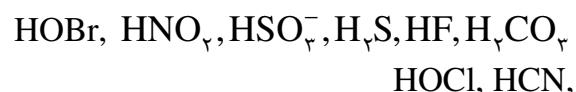
۳) در مورد بازها نیز، بازهای قوی تر از OH^- ، باز قوی و بازهای ضعیف تر از OH^- ، باز ضعیف به حساب می‌آیند.

۴) اسیدهای قوی تر از یون هیدرونیم تقریباً در آب بطور کامل یونیزه می‌شوند. بنابراین صرف نظر از مقدار K_a مقایسه قدرت آن‌ها امکان پذیر نیست.

۵) یون هیدرونیم قوی ترین اسید موجود در محلول‌های آبی است زیرا اسیدهای قویتر از آن بطور کامل یونیزه شده در محلول آبی وجود ندارند. OH^- نیز قوی ترین باز موجود در محلول‌های آبی است و بازهای قوی تر از آن کاملاً یونیزه شده در محلول آبی وجود ندارند. (یونیزه شده در محلول آبی وجود ندارند).

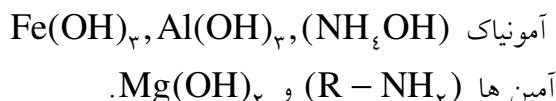
جدول صفحه ۵۸ حفظ شود:

اسیدهای ضعیف معروف:



اسیدهای فسفر و اسیدهای کربوکسیلیک (R-COOH)

بازهای ضعیف معروف:



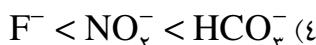
(در فلزهای قلیایی خاکی:

$Be \leftarrow$ باز بوجود نمی‌آورد.

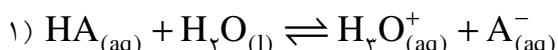
باز ضعیف تشکیل داده، Ca به بعد باز قوی)



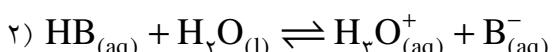
تست: کدام مقایسه در مورد قدرت بازی صحیح است؟



تست: با توجه به اطلاعات داده شده کدام نتیجه گیری نادرست است؟



$$\text{pK}_a = 4$$



$$\text{pK}_a = 6$$

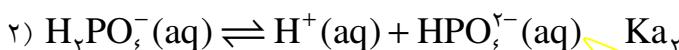
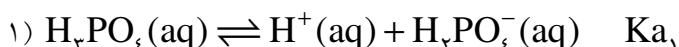
۱) قدرت اسیدی HB از HA بیشتر است.

۲) قدرت بازی B^- از A^- کمتر است.

۳) قدرت اسیدی HB از H_3O^+ کمتر است.

۴) قدرت بازی H_3O^+ از A^- کمتر است.

اسیدهای چند پروتوندار: (چند ظرفیتی): اسیدهایی هستند که چند هیدروژن اسیدی دارند.



نکات:

$$\text{Ka}_3 < \text{Ka}_2 < \text{Ka}_1 \quad 1$$

(علت: کدن پروتون از یک آبیون دشوارتر می‌شود)

۲ - از نظر قدرت اسیدی :



(در اسیدهای هم بنیان هر چند تعداد H بیشتر باشد، اسید قوی‌تر است).

۳ - از نظر قدرت بازی :



(در بازهای هم بنیان هر چه بار منفی بیشتر باشد، باز قوی‌تر است).



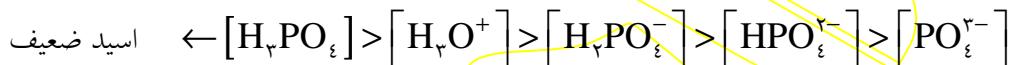
۴ - آمفوترنده اماً PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- ، فقط باز و H_3PO_4 ، فقط اسید است.

۵ - از نظر غلظت یون های حاصل :

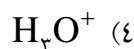


اگر اسید ضعیف باشد : $[\text{یونها}] > [\text{اسید}]$

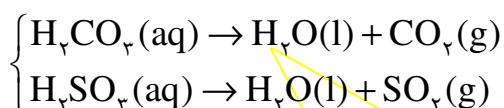
اگر اسید قوی باشد : $[\text{یونها}] < [\text{اسید}]$



تست: در محلول CO_2 در آب کدام گونه بیشترین غلظت را دارد؟



نکته: اسیدهای H_2SO_4 , H_2CO_3 ساختار ناپایدار دارند و تجزیه می شوند.



از این رو بهتر است این دو اسید را به صورت های $\text{SO}_2(\text{aq}), \text{CO}_2(\text{aq})$ نشان دهیم.

(این اسیدها عملاً وجود ندارند و بواسطه نمک های خود شهرت یافته اند).

در واکنشهای جانشینی که قرار است یکی از این دو اسید تولید شوند، شکل تجزیه شده آنها تولید می شود:



تست: در کدام گزینه قدرت بازی بیشتر است؟



مسائل اسید و باز

تفکیک یونی و pH

مسائل اسید و باز

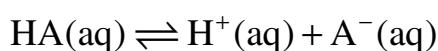
اختشی شدن اسید و باز

الف) مسائل تفکیک یونی و pH: مثل مسائل تعادل حل می‌شود.

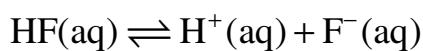
یادآوری:

$$\alpha = \frac{\text{تعداد مول‌های یونیزه شده}}{\text{تعداد مول‌های حل شده}} \quad (0 \leq \alpha \leq 1)$$

$$\alpha \% = \alpha \times 100 \quad (\text{درصد تفکیک یونی}) \quad (0 \leq \alpha \% \leq 100)$$



مثال: در محلول دسی مولار HF اگر $\alpha = 0.02$ باشد غلظت یون هیدرونیم چقدر است؟



مثال: در محلول 0.2 مولار اسید HA اگر $K_a = 0.75$ باشد α چقدر است؟

مثال: در محلول 0.5 مولار اسید دو ظرفیتی H_2A اگر $\alpha = 1\%$ باشد، pH محلول را محاسبه کنید.



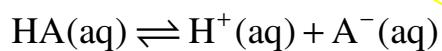
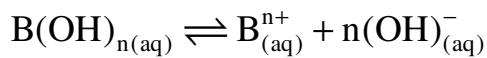
مثال: در محلول دسی مولار آمونیاک اگر $\alpha = 1\%$ باشد pOH را حساب کنید؟



حالت کلی:

در اسیدها:

در بازها:



در اسید یک ظرفیتی:

مثال: اگر در محلول دسی مولار استیک اسید، $K_a = 4 \times 10^{-5}$ باشد، pH محلول چقدر است؟

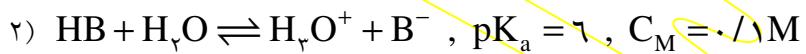


مثال: اگر در محلول 0.01 M یک اسید یک ظرفیتی، $\text{pH} = 4$ باشد، K_a محلول چقدر است؟

مثال: اگر در محلول 0.2 M مولار اسید HA باشد، درجه تفکیک یونی چقدر است؟

مثال: در محلول اسید HA اگر $\text{pH} = 3$ و $\alpha = 0.1$ باشد K_a چقدر است؟

تست: با توجه به اطلاعات داده شده کدام است؟
 $\frac{\alpha_1}{\alpha_2}$



۰.۰۱ (۴)

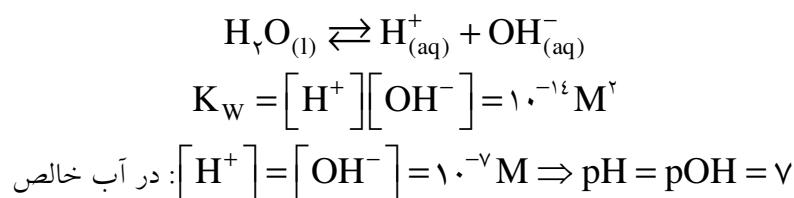
۱۰۰ (۳)

۰.۱ (۲)

۱۰ (۱)



خود یونش آب:



* می‌دانیم ثابت تعادل فقط به دماستگی دارد:

بنابراین در هر محلولی در دمای 25°C داریم:

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ M}^2$$

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

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

این رابطه در هر محلولی در دمای 25°C برقرار است.

اگر $[\text{H}^+] > 10^{-7} > [\text{OH}^-] \Leftrightarrow \text{pH} < 7 < \text{pOH}$ محلول خصلت اسیدی دارد.

اگر $[\text{H}^+] < 10^{-7} < [\text{OH}^-] \Leftrightarrow \text{pH} > 7 > \text{pOH}$ محلول خصلت بازی دارد.

دو نمودار مهم:

نکته: خود یونش آب یک تعادل گرمایکی است بنابراین ثابت تعادل آن با افزایش دما، افزایش و با کاهش دما، کاهش می‌یابد.



$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} t > 25^\circ\text{C} \Rightarrow K_w > 10^{-14} \Rightarrow \text{pH} = \text{pOH} < 7 \\ t < 25^\circ\text{C} \Rightarrow K_w < 10^{-14} \Rightarrow \text{pH} = \text{pOH} > 7 \end{array} \right.$$



تست: آزمایش نشان می‌دهد pH آب خالص در لحظه جوشیدن ۶/۱۲ است. کدام نتیجه‌گیری درست است؟

۱) آب در لحظه جوشیدن مقداری خاصیت اسیدی پیدا کرده است.

۲) آب در لحظه جوشیدن مقداری خاصیت بازی پیدا کرده است.

۳) در لحظه جوشیدن $pOH = 7/88$ است.

۴) در لحظه جوشیدن آب خالص، $M = 10^{-6/12}$ است.

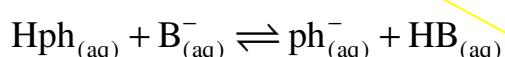
نکته:

معرفه‌های رنگی (شناساگرها):

موادی هستند که در برابر تغییرات pH تغییر رنگ می‌دهند. از این‌ها برای تشخیص اسیدی، بازی یا خشی بودن محلول استفاده می‌شود.

اسیدی	خشی	بازی
قرمز	بنفش	آبی
قرمز	نارنجی	زرد
فناول فتالئین (فقط در شناسایی بازها کاربرد دارد)	بیرونگ	ارغوانی (صورتی)

نکته: معرفه‌های رنگی خود اسیدها یا بازهایی ضعیف هستند که بین حالت مولکولی و یونی آن‌ها اختلاف رنگ وجود دارد.

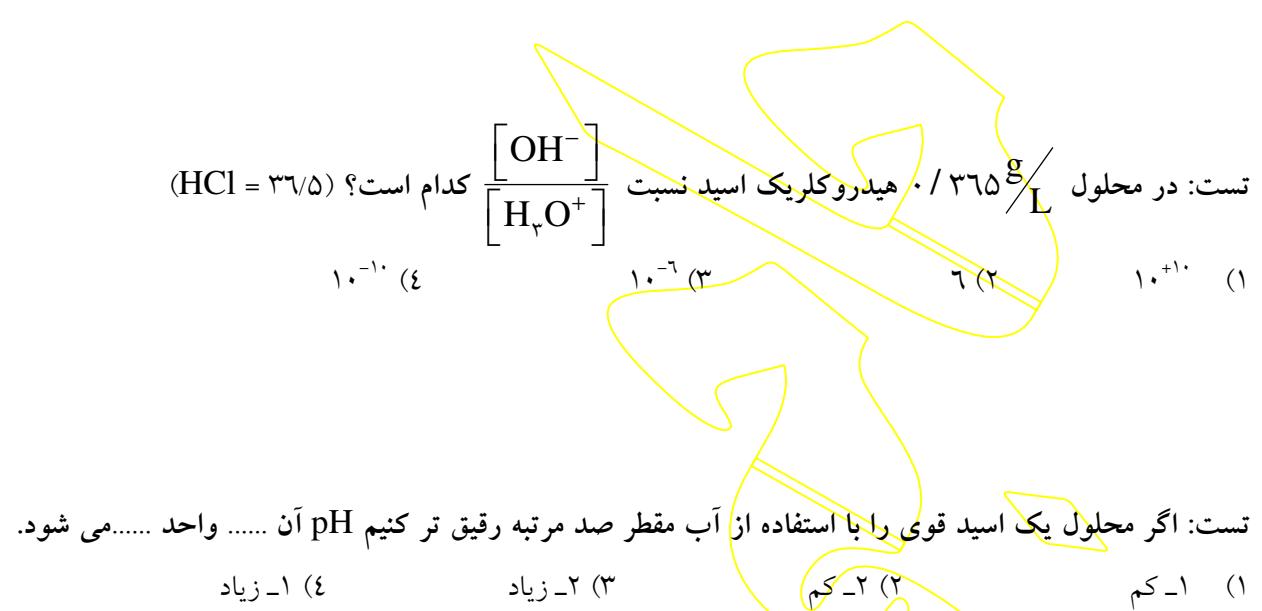


مثال: اگر در محلولی غلظت هیدرونیم در دمای ۲۵°C؛ $2/5 \times 10^{-11} M$ باشد، غلظت یون هیدروکسید را در این محلول بدست آورید.

مثال: pH محلول $4/0$ سدیم هیدروکسید را بدست آورید؟



مثال: در محلول $\frac{6}{3} \text{ g/L}$ نیتریک اسید HNO_3 , pOH , pH را بدست آورید? ($\text{HNO}_3 = 63$)



نکته:

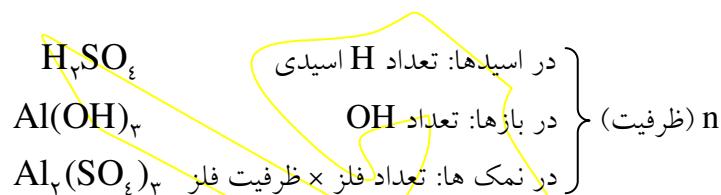


ب) مسائل خشی شدن اسید و باز:

مسایل این قسمت مانند استوکیومتری در محلول ها حل می شود.

در دو محلولی که باهم واکنش میدهند داریم:

$$C_{M_1} \times n_1 \times V_1 = C_{M_2} \times n_2 \times V_2$$



$$C_M = \frac{C}{M} \quad \begin{matrix} \text{غلظت معمولی} \\ \text{جرم مولی} \end{matrix}$$

$$C_M = \frac{\text{mol}}{(V)\text{Lit}} \Rightarrow C_M \times V(\text{Lit}) = \text{mol}$$

$$\text{mol} = \frac{m \rightarrow}{M \rightarrow} \quad \begin{matrix} \text{جرم} \\ \text{جرم مولی} \end{matrix}$$

مثال: ۱۵۰ میلی لیتر محلول دسی مولار کلسیم هیدروکسید توان خشی کردن چند میلی لیتر محلول ۰/۲ مولار فسفوکلرید اسید دارد؟

مثال: ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۰/۴ گرم بر لیتر سدیم هیدروکسید توان خشی کردن چند گرم سولفوریک اسید را دارد؟

$$(H_2SO_4 = 98, NaOH = 40)$$

مثال: هر سی سی محلول HCl با pH=۱ با چند میلی گرم کلسیم کربنات بطور کامل واکنش میدهد؟

$$(CaCO_3 = 100)$$



مثال: برای خنثی کردن ۲۰۰ میلی لیتر محلول آمونیاک با $\text{pH} = ۱۲$ و $\alpha = ۰/۱$ به چند میلی لیتر سولفوریک اسید

۰/۲ مولار احتیاج است؟

مثال: برای خنثی کردن کامل ۲۰ میلی لیتر محلول پتاس با $\text{pH} = ۱۳$ به چند میلی لیتر محلول اسید HA با $\text{pH} = ۳$ و $\alpha = ۰/۰۱$ احتیاج است؟

تست: برای خنثی کردن مقدار معینی سدیم هیدروکسید از دو اسید HA ، HB با مولاریتۀ برابر در دو مرحله جداگانه استفاده می کنیم. اگر در اسید HA , $\text{pH} = ۱$ و در اسید HB , $\text{pH} = ۳$ باشد، حجم محلول HA برای خنثی کردن سدیم هیدروکسید

- ۱) از حجم HB کمتر است.
۲) با حجم HB برابر است.
۳) از حجم HB بیشتر است.

نکته:

مثال: برای خنثی کردن کامل ۵۰ میلی لیتر محلول هیدروکلریک اسید با مولاریتۀ نامعلوم ۲۵ میلی لیتر محلول دسی مولار سدیم هیدروکسید مصرف شده است. مولاریتۀ محلول اسید را بدست آورید.

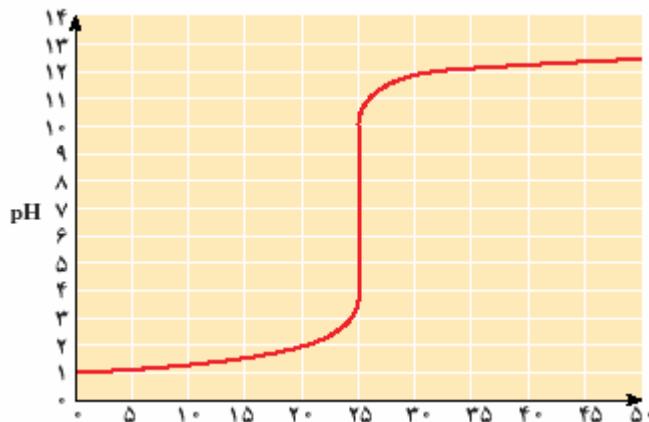
نکته: همانطور که در مثال اخیر دیده شد، می توان به کمک یک محلول معلوم، مولاریتۀ نامعلوم محلولی دیگر را بدست آورد. به این عمل سنجش حجمی اسید و باز گفته می شود.



در سنجش حجمی اسید و باز محلول مجهول را در یک بیسیر یا ارلن و محلول معلوم یا استاندارد را در یک بورت می‌ریزیم. در محلول مجهول مقداری معرف رنگی ریخته می‌شود که ختی شدن محلول را نشان دهد. نقطه‌ای که معرف رنگی محلول را ختی اعلام می‌کند و ما پیچ بورت را می‌بنديم، نقطه پایانی می‌گويند.

نکته: نقطه‌ای که اسید و باز بطور کامل یکدیگر را ختی می‌کنند، نقطه هم ارزی نامیده می‌شود.

نکته: معرف‌های رنگی مختلف pH های متفاوتی را به عنوان محدوده ختی اعلام می‌کنند. بعنوان مثال متیل نارنجی در محدوده (۴/۴ - ۳/۱) و فنول فتالین در (۹/۶ - ۸) شروع به تغییر رنگ و ختی اعلام کردن محلول می‌کنند. به همین خاطر نقطه هم ارزی با نقطه پایانی تفاوت دارد. برای کاهش خطای در سنجش حجمی استفاده کردن از معرفی مناسبتر است که pH تغییر رنگ آن در محدوده ختی، به نقطه هم ارزی نزدیکتر باشد (قسمت قائم نمودار را دربرگیرد).



اسیدها و بازهای آلی:

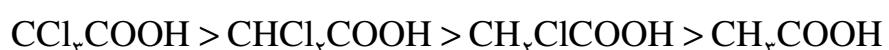
R - COOH: اسیدهای کربوکسیلیک:

نکته: اسیدهای کربوکسیلیک و الکل ها تا ۴ کربن در آب خوب حل می‌شوند و اگر بیش از ۴ کربن داشته باشند انحلال پذیری آنها در آب کاهش می‌یابد. اسیدهای کربوکسیلیک سنگین را اسید چرب می‌نامند.

نکته: در اسیدهای کربوکسیلیک با افزایش تعداد کربن قدرت اسیدی کاهش می‌یابد.



نکته: می‌دانیم در اسیدهای اکسیژن دار H اسیدی به O متصل است و پیوند OH قطبی است هرچه این پیوند قطبی تر شود خصلت یونی آن افزایش یافته، راحت تر یونیزه شده، اسید قوی تر خواهد بود. بنابراین با اضافه شدن گروه های الکترون دهنده (دارای قطب منفی) مثل آنکیل ها قطبیت OH کاهش یافته، قدرت اسیدی کم می‌شود، و با اضافه شدن گروه های الکترون کشنده مثل هالوژن ها قدرت اسیدی افزایش می‌یابد.



اتانویک اسید کلرو اتانویک اسید دی کلرو اتانویک اسید تری کلرو اتانویک اسید



نکته: هرچه تعداد هالوژن‌ها بیشتر باشد، قدرت اسیدی بیشتر خواهد بود.

تست: در کدام گزینه pK_a کمتر است؟



نکته:

نکته: هرچه در یک آنیون توزیع بار روی ساختار به طریقی روی کل یون پخش شده باشد، آنیون پایدارتر است.

تست: در کدام یون داده شده توزیع بار در ساختار یکنواخت‌تر صورت گرفته است؟

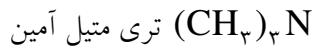
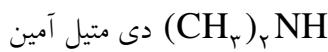


: آمین‌ها ($\text{R}-\text{NH}_2$)



نکته: در آمین‌ها برخلاف اسیدهای کربوکسیلیک، با افزایش تعداد کربن قدرت بازی افزایش می‌یابد.





آمین نوع اول :

آمین نوع دوم :

آمین نوع سوم :

تست: در کدام گزینه در مولاریته یکسان غلظت یون هیدروکسید بیشتر است؟

۴) دی اتیل آمین

۳) آمونیاک

۲) دی متیل آمین

۱) متیل آمین

آمینو اسیدها:

ترکیباتی هستند که هم عامل آمینی دارند هم عامل کربوکسیل.

نکات :

۱ - آمینواسیدها آلفوکربوکسیل.

۲ - در آمینواسیدهای طبیعی (آلفا آمینواسیدها) عامل آمینی و عامل کربوکسیل به یک کربن متصل‌اند.

۳ - این ترکیبات واحدهای سازنده پلیمرهای طبیعی موسوم به پروتئین هستند.

۴ - بر اثر واکنش یک پروتئین با آب در حضور آنزیم یک آمینواسید از آن جدا شده، پروتئین کوچکتری حاصل می‌شود.

۵ - به علت توان برقرار پیوند هیدروژنی، آمینواسیدها معمولاً جامد‌هایی با نقطه ذوب بالا هستند و انحلال پذیری کمی در حللاهای ناقطبی دارند.

۶ - ساده‌ترین آمینواسید، گلی سین (آمینواتانوئیک اسید) نام دارد.

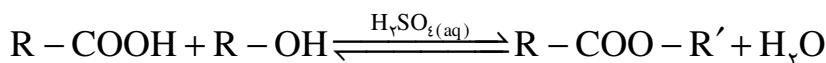


انحلال پذیری در دمای اتفاق				حالت فیزیک	فرمول شیمیایی	نام
دی اتیل اتر	اتانول	آب				
نامحلول	نامحلول	خیلی زیاد	خیلی زیاد	جامد با نقطه ذوب بالا (232°C)	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$	گلی سین
زیاد	زیاد	خیلی زیاد	خیلی زیاد	مایعی رونگتی شکل (نقطه جوش 141°C)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	پروپانوئیک اسید
		خیلی زیاد	خیلی زیاد	مایعی فشار (نقطه جوش 78°C)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	بوتیل آمین



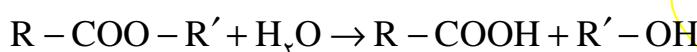
به واکنش یک اسید کربوکسیلیک با یک الکل گفته می‌شود که در این واکنش استر حاصل می‌شود.

نکته: این واکنش تعادلی و بسیار کند است از این رو از یک اسید معدنی به عنوان کاتالیزور در آن استفاده می‌شود.



نکته: استرهای سبک مواد عمدها خوشبویی هستند. بوی میوه‌ها و گلها، اغلب استر است.

نکته: با توجه به اینکه واکنش استری شدن تعادلی است برگشت پذیر نیز است، بنابراین، با انحلال یک استر در آب، اسید و الکل سازنده آن تولید می‌شوند. به این واکنش هیدرولیز یا آبکافت استر گفته می‌شود.



تست: اسید و الکل سازنده استری با فرمول CH_3COOCH_3 در کدام گزینه به درستی بیان شده است؟

- ۲) متanol و اتانویک اسید
- ۴) اتانول و اتانویک اسید

- ۱) متanol و مثانویک اسید
- ۳) اتانول و مثانویک اسید

تست: استری با فرمول $C_6H_5O_2$ را از واکنش اتانول با کدام اسید زیر می‌توان تهیه کرد؟



نکته: اگر واکنش هیدرولیز یا آبکافت استر در محیط قلیایی صورت گیرد، اسید حاصل با باز موجود در محلول واکنش داده، نمک اسید کربوکسیلیک حاصل می‌شود. با توجه به اینکه نمک‌های اسیدهای کربوکسیلیک سنگین (اسیدهای چرب) در کل صابون نامیده می‌شوند، به واکنش آبکافت استر در محیط قلیایی صابونی شدن گفته می‌شود (صابون‌ها به گفته کتاب شیمی پیش ۱۶ تا ۲۲ اتم کربن و به گفته کتاب شیمی ۳، ۱۶ تا ۲۲ اتم کربن دارند).



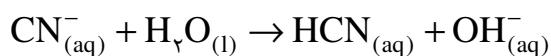
واکنش تهیه صابون:



هیدرولیز (آبکافت) نمک

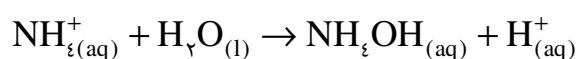
آبکافت آنیون:

اگر یک آنیون، بازی قوی باشد (مربوط به یک اسید ضعیف باشد) در اثر انحلال در آب به علت ناپایدار بودن، یک پروتون از آب را جذب می کند و به اسید سازنده خود تبدیل می شود که ماده ای پایدار است. به این واکنش، هیدرولیز (آبکافت) آنیون گفته می شود.



آبکافت کاتیون:

به همین ترتیب اگر یک کاتیون مربوط به یک باز ضعیف باشد ناپایدار بوده، در آب OH^- را جذب می کند تا پایدارتر شود، به این واکنش آبکافت کاتیون گفته می شود.



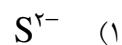
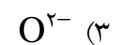
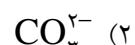
نکته: در یک آنیون با اضافه شدن پروتون، اسید ضعیف و در یک کاتیون با اضافه شدن OH^- ، باز ضعیف باید حاصل شود تا یون هیدرولیز شود.

نکته: هرچه اسید یا باز حاصل ضعیفتر باشد اصطلاحاً یون شدیدتر هیدرولیز می شود.

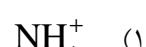
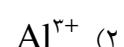
تست: کدام یون هالید هیدرولیز می شود؟



تست: کدام یون شدیدتر هیدرولیز می شود؟



تست: کدام یون هیدرولیز نمی شود؟



در نمک ها:

	باز سازنده نمک	اسید سازنده نمک
فقط آنیون هیدرولیز می شود. (محیط قلیایی می شود)	باز قوی	اسید ضعیف
فقط کاتیون هیدرولیز می شود. (محیط اسیدی می شود)	باز ضعیف	اسید قوی
هیچگدام هیدرولیز نمی شود. (محیط خنثی است)	باز قوی	اسید قوی
هر دو هیدرولیز می شوند. (محیط خنثی است)	باز ضعیف	اسید ضعیف

نمکها
خنثی : هر دو قوی یا هر دو ضعیف
بازی : اسید ضعیف و باز قوی
اسیدی : اسید قوی و باز ضعیف

تست: در کدام گزینه کاتیون نمک داده شده هیدرولیز می شود اما آنیون آن هیدرولیز نمی شود؟



تست: از انحلال کدام نمک در آب فنول فتالئین به رنگ ارغوانی درمی آید؟



نکته: در KHSO_4 نه کاتیون هیدرولیز می شود و نه آنیون اما این نمک در آب خاصیت اسیدی تولید می کند زیرا HSO_4^- خود، اسیدی نسبتاً قوی است و در آب یونیزه شده و هیدروتونیم (H_3O^+) تولید می کند.

تست: با توجه به اطلاعات داده شده در جدول مقابل کدام نمک درآب pH کمتری ایجاد می کند؟

اسید یا باز	K_b یا K_a
HA	10^{-2}
HA'	10^{-5}
BOH	10^{-1}
B'OH	10^{-5}

تست: در تست قبل pH کدام نمک برابر با 7 است؟

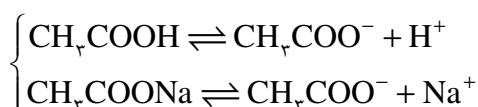


محلول بافر (تامپون یا محافظ):

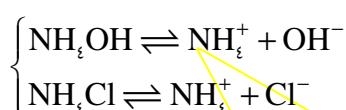
محلولی است که تا حدودی در برابر تغییرات pH مقاوم است یعنی با اضافه کردن مقداری اسید یا باز H آن تغییر نمی‌کند، مثل خون.

نکته: به حداقل اسید یا بازی که محلول بافر می‌تواند آن را تحمل کند ظرفیت بافری گفته می‌شود. هیچ ظرفیت نامحدود ندارد.

نکته: مخلوط یک اسید ضعیف و نمک آن اسید و یا مخلوط یک باز ضعیف و نمک آن باز، خاصیت بافری دارد.



مثال:



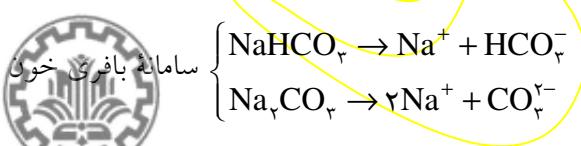
نکته: در تست بهترین راه رد گزینه است به این ترتیب که:

- ۱) اسید یا باز باید ضعیف باشد. بنابراین اگر در گزینه‌ای اسید یا باز قوی دیدیم این گزینه محلول بافر نخواهد بود.
- ۲) اگر اسید یا باز ضعیف باشد اما نمک، مربوط به آن اسید یا باز نباشد این گزینه نیز محلول بافر نخواهد بود.

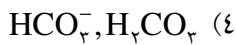
تست: محلول شامل کدام دو ماده خاصیت بافری دارد؟



نکته: مخلوط دو نمک نیز می‌تواند خاصیت بافری داشته باشد، بدین ترتیب که بنیان دو نمک مربوط به یک اسید ضعیف باشد و یکی از آنها یک هیدروژن بیشتر از دیگری داشته باشد. نمکی که هیدروژن بیشتری دارد، نقش اسید ضعیف را ایفا خواهد کرد.



تست: محلول شامل کدام گزینه به عنوان بافر به کار نمی‌رود؟



نکته: pH محلول بافر را می‌توان از رابطه مقابل بدست آورده:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

اثبات: $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$

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

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

مثال: در محلول بافر شامل ۰/۱ مولار استیک اسید و ۰/۲ مولار سدیم استات اگر $\text{pK}_a = ۴/۷۶$ باشد، pH چقدر است؟

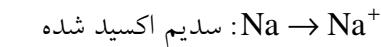


فصل چهارم

اکسایش و کاهش (الکتروشیمی)

اکسایش: از دست دادن الکترون

کاهش: گرفتن الکترون



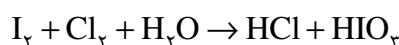
نکته: افزایش عدد اکسایش یعنی از دست دادن الکترون = اکسایش

کاهش عدد اکسایش یعنی گرفتن الکترون = کاهش

نکته: هر عاملی که اکسید می شود در اصل باعث کاهش دیگری می شود از این رو به آن کاهنده گفته می شود. هر عاملی که کاهش می باید، باعث اکسایش دیگری می شود و به آن اکسنده گفته می شود. پس می توان گفت:

اکسید شده = کاهنده

کاهش یافته = اکسنده



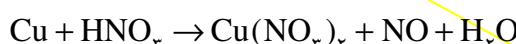
تست: در واکنش مقابله اکسنده کدام است؟

۴) اکسیژن

۳) هیدروژن

۲) کلر

۱) ید



تست: در واکنش مقابله عامل اکسنده کدام است؟

۱) همه اتم های مس

۲) برخی از اتم های اکسیژن

۱) همه اتم های نیتروژن

۳) برخی از اتم های نیتروژن



۱) سدیم - کلر

۲) کلر - کلر

۳) اکسیژن - کلر

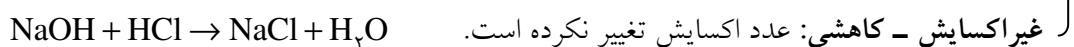
۱) سدیم - کلر

۳) کلر - سدیم

نکته :



اکسایش - کاهشی : عدد اکسایش تغییر کرده است.
واکنش ها

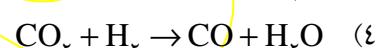


تست: کدام واکنش داده شده اکسایش - کاهشی نیست؟



نکته:

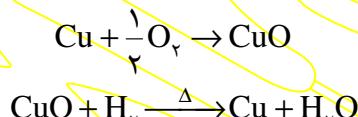
تست: کدام واکنش از نظر اکسایش و کاهش با سایر گزینه ها تفاوت دارد؟



نکته: در گذشته اکسایش و کاهش را به دو صورت زیر تعریف می نمودند:

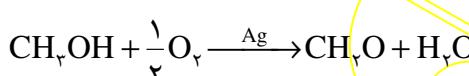
(1) اکسایش: ترکیب شدن با اکسیژن (بدست آوردن O)

کاهش: از دست دادن O

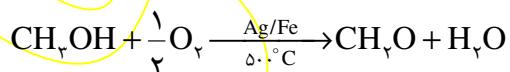


(2) کاهش: ترکیب شدن با هیدروژن (بدست آوردن H)

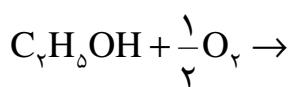
اکسایش: از دست دادن هیدروژن (H)



اکسایش الكل ها:



* متصل به O در الکل ها و یکی از H های متصل به کربن دارای OH جدا شده ، به آب تبدیل می شوند و پیوند کربن - اکسیژن دوگانه می شود.



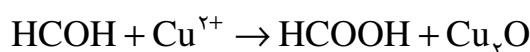
تعیین عدد اکسایش از روی ساختار:

نوع اول
نوع دوم
نوع سوم

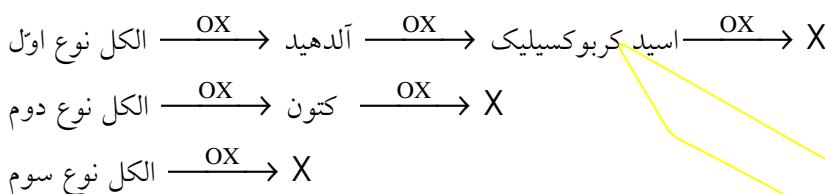
نوع اول
نوع دوم
نوع سوم



نکته: می‌توان یک آلدهید را به کمک یک عامل اکسیدنده به اسید کربوکسیلیک تبدیل نمود.

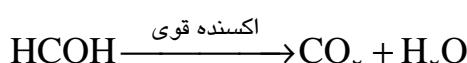


متانویک اسید (فرمیک اسید) متانال (فرمالدهید)



نکته: اگر در اکسایش آلدهید از یک اکسیدنده قوی استفاده شود محصولات واکنش $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2$ خواهد بود.

(محصولات اکسایش شدید، شبیه محصولات واکنش سوختن است)



تسنی: از اکسایش کدام ماده داده شده، یک کتون حاصل می‌شود؟

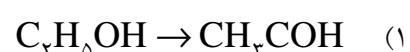
۴) اتانال

۳) ۳-متیل ۲-بوتanol

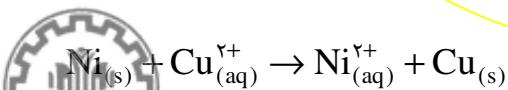
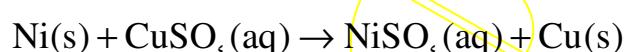
۲) ۱-بوتanol

۱) ۲-متیل ۲-بوتanol

مثال: در هریک از فرآیندهای داده شده معین کنید بیان مفهوم اکسایش یا کاهش از کدام تعریف امکانپذیر است؟

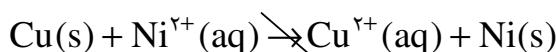


رقابت عناصر بر سر از دست دادن الکترون (قدرت کاهندگی):



Cu^{2+} : کاهش یافته \leftarrow اکسیده است.

* پس Ni می تواند یون های مس را کاهش دهد. اما این واکنش برگشت پذیر نیست یعنی:



یعنی Cu نمی تواند یون های نیکل را کاهش دهد.

نتیجه :

از نظر قدرت کاهندگی: $\text{Ni} > \text{Cu}$ است.

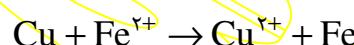
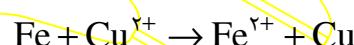
* با انجام آزمایش های مشابه می توان عناصر را از نظر قدرت کاهندگی مرتب نمود. نتایج این آزمایشها در جدولی به نام سری الکتروشیمیایی آمده است.

فلزهای قلیایی
فلزهای قلیایی خاکی
Al
Mn
Zn
Fe
Ni
Sn
H
Cu
Ag
Hg
Pt
Au

نکته: می توان برای قدرت کاهندگی به طور نسبی عدد تعریف کرد این عدد را پتانسیل الکتروودی نامیده، بانماد E° نمایش می دهن. هرچه E° منفی تر باشد عنصر کاهنده تر است، مقدار E° برای هیدروژن صفر در نظر گرفته می شود. بنابراین عناصری که در سری الکتروشیمیایی بالاتر از H باشند دارای E° منفی و عناصری که پایین تر از H باشند دارای E° مثبت هستند. به عنوان مثال:

$$\begin{cases} E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.41 \text{ V} \\ E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.34 \text{ V} \end{cases}$$

$\text{Fe} : E^\circ(\text{Cu}) > E^\circ(\text{Fe})$ می تواند به یونهای Cu^{2+} الکترون بدهد اما Cu نمی تواند به یونهای آهن الکترون بدهد.



تست: با توجه به سری الکتروشیمیایی عناصر کدام واکنش داده شده انجام پذیر نیست؟



تست: از واکنش کدام فلز زیر با محلول هیدروکلریک اسید نمی توان گاز هیدروژن تهیه کرد؟

(4) کلسیم

(3) مس

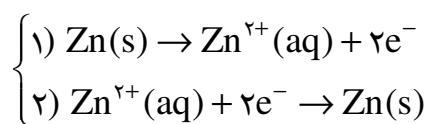
(2) روی

(1) منیزیم



پتانسیل الکتروودی:

۱- اگر تیغه‌ای از جنس روی را در محلولی از روی سولفات قرار دهیم. اندکی از جرم آن کاسته شده سپس ثابت می‌ماند.



ابتدا $R_1 = R_2$ با گذشت زمان $R_1 >> R_2$ کم و R_2 زیاد می‌شود.

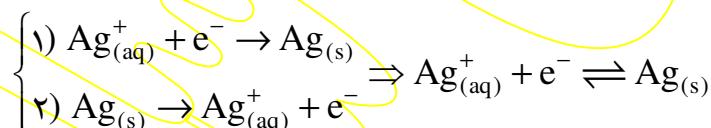
تا در نهایت $R_1 = R_2$ می‌شود (تعادل برقرار می‌شود)



پس از برقراری تعادل، اختلاف پتانسیل تیغه را نسبت به محلول، پتانسیل الکتروودی می‌نامند. (که در این مثال منفی است)

نکته: فلزها فقط رسانای الکتروونی و محلولها فقط رسانای یونی هستند. یونها وارد فلز نشده، الکتروونها نیز وارد محلول نمی‌شوند. هنگامی که یک رسانای الکتروونی (الکتروود) در یک رسانای یونی (الکتروولیت) قرار گیرد، مجموعه حاصل را نیم سلول می‌نامند. از آنجاکه واکنشهای اکسایش و کاهش در سطح الکتروود رخ می‌دهد این واکنشها را واکنشهای الکتروودی می‌نامند.

۲- اگر این آزمایش را با تیغه نقره انجام دهیم جرم نقره کمی زیاد شد سپس به تعادل می‌رسد.



اختلاف پتانسیل تیغه نسبت به محلول، پتانسیل الکتروودی نقره است (مثبت است).

نکته: قرارداد می‌کنند که جهت واکنش تعادلی همیشه به گونه‌ای نوشته شود که فرآیند رفت آن کاهش را نشان دهد (نماد e^- در سمت چپ واکنش باشد) و پتانسیل الکتروودی را پتانسیل الکتروودی کاهشی می‌نامند.

نکته: با توجه به اینکه پتانسیل الکتروودی در شرایط تعادل محاسبه می‌شود عوامل مؤثر در تعادل یعنی غلظت، دما و فشار در آن اثر گذارند. از این رو به جهت استاندارد سازی، پتانسیل الکتروودی را در شرایط استاندارد ترمودینامیکی محاسبه کرده، آن را پتانسیل الکتروودی کاهشی استاندارد نامیده، با E° نمایش می‌دهند.

$$\left\{ \begin{array}{l} t = 25^\circ\text{C} \\ P = 1\text{ atm} \\ n = 1\text{ mol} \\ (\text{C}_M = 1\text{ M}) \end{array} \right.$$

یادآوری: شرایط استاندارد ترمودینامیکی:



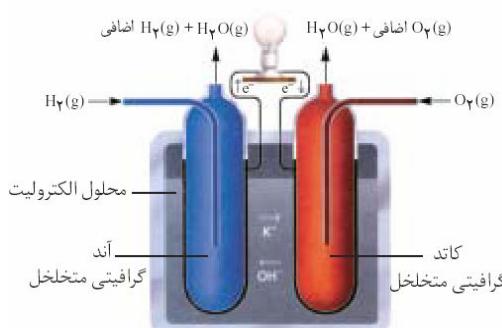
نکات سلول گالوانی:

- ۱) تیغه دارای E^0 منفی تر، قطب منفی و تیغه دارای E^0 مثبت تر، قطب مثبت است.
- ۲) تیغه منفی الکترون از دست داده، خورده می شود و جرم آن کاهش می یابد بنابراین در آن عمل اکسایش صورت می گیرد.
- ۳) تیغه مثبت افزایش جرم پیدا کرده، در آن عمل کاهش صورت می گیرد.
- ۴) الکترودی که در آن اکسایش انجام می شود را آند و الکترودی که در آن عمل کاهش صورت می گیرد را کاتد می نامند. نیم سلولی که در آن عمل اکسایش صورت می گیرد را نیم سلول آندی و نیم سلولی که در آن عمل کاهش صورت می گیرد را نیم سلول کاتدی می گویند.
- ۵) در نیم سلول آندی غلظت کاتیونها از محلول به پل نمکی و جهت حرکت آنionها از پل نمکی به محلول است.
- ۶) در نیم سلول کاتدی به علت کاهش غلظت کاتیون، جهت حرکت کاتیونها از پل نمکی به محلول و جهت حرکت آنionها از محلول به پل نمکی است.
- ۷) الکترون فقط در مدار خارجی حرکت می کند و در محلول وارد نمی شود؛ در محلول جریان بار توسط یونها ادامه پیدا می کند.
- ۸) از جمع کردن نیم واکنش های اکسایش و کاهش واکنش کلی پیل حاصل می شود. سلول گالوانی تا وقتی که مواد اوئیه آن وجود داشته باشد کار می کند.
- ۹) ولتاژ پیل را نیروی الکتروموتوری استاندارد پیل (emf) نامیده و از قدر مطلق تفاضل E^0 ها بدست می آورند؛ با توجه به اینکه E^0 کاتد همیشه مثبت تر از آند است می توان گفت: آند E^0 - کاتد E^0 = نیروی الکتروموتوری پیل.

۱۰) چوب پنبه به کار رفته در پل نمکی تودهای متخلخل (سوراخ سوراخ) است و میتواند یون‌ها را تبادل دهد. به جای پل نمکی میتوان از کاغذ صافی آغشته به یک محلول الکتروولیت استفاده نمود.

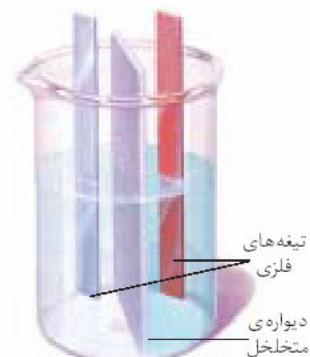
۱۱) برای بستن درست ولت سنج باید قطب منفی ولت سنج را به قطب منفی پیل و قطب مثبت آنرا به قطب مثبت پیل متصل کنیم و اگر ولت سنج را برعکس بیندیم عدد ولتاژ منفی نمایش داده می‌شود.

۱۲) سلولهای گالوانی غیرقابل شارژ را سلولهای گالوانی نوع اوّل و سلولهای گالوانی قابل شارژ را سلولهای گالوانی نوع دوم می‌نامند. (صفحه ۹۸ و ۹۹ کتاب مطالعه شود.)



۱۳) اگر واکنش کلی پیل، واکنش سوختن باشد آنرا پیل سوختی می‌نامند. از پیل سوختی که سلول گالوانی نوع اوّل به حساب می‌آید، برای تأمین برق و آب آشامیدنی فضایپامها و همچنین برق بیمارستانها استفاده می‌شود. در این سلولها، انرژی گرمایی واکنش سوختن به صورت انرژی الکتریکی آزاد می‌شود.

۱۴) سلول گالوانی را می‌توان در یک ظرف طراحی کرد. در این حالت نیاز به پل نمکی نیست و از یک دیواره متخلخل برای جداسازی دو محلول از هم استفاده می‌شود. (مثل سفال)



$$E^\circ(Zn^{2+} / Zn) = -0.76 \text{ V}$$

$$E^\circ(Ag^+ / Ag) = +0.8 \text{ V}$$

تست: در سلول گالوانی Zn-Ag کدام گزینه نادرست است؟

۱) تیغه روی در آن نقش آند را ایفا می‌کند.

۲) ولتاژ سلول برابر با ۱/۵۶ V است.

۳) در نیم سلول نقره جهت حرکت کاتیون‌ها از پل نمکی به محلول است.

۴) واکنش کلی پیل، به صورت $Ag_{(aq)} + Zn^{2+} \rightarrow Ag^+ + Zn_{(aq)}$ است.

تست: در سلول گالوانی «مس - نقره» جهت حرکت الکترون‌ها در سیم از به و در نیم سلول مس جهت حرکت آنیون‌ها از به است.

۱) مس - نقره - محلول - پل نمکی

۲) نقره - مس - پل نمکی - محلول

۳) مس - نقره - مس - محلول

۴) نقره - مس - محلول - پل نمکی



تست: سلول گالوانی ساخته شده در کدام گزینه ولتاژ بیشتری را تولید می‌کند؟

Fe-Cu (۲)

Zn-Fe (۱)

Fe -Al (۴)

Al-Ag (۳)

تست: با چهار فلز منیزیم، آهن، روی و مس به صورت دو به دو سلول هایی گالوانی تهیه می‌کنیم. کدام فلز در تمامی سلول‌های خود نقش آند را ایفا می‌کند؟

۴) مس

۳) روی

۲) آهن

۱) منیزیم

تست: اگر ولتاژ سلول Zn-Cu ۱/۱ ولت، ولتاژ سلول Al-Ag ۲/۴۶ ولت و ولتاژ سلول Cu-Ag ۰/۴۶ ولت باشد، $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76\text{V}$ آلمینیوم کدام است؟

-۱/۸۱ (۴)

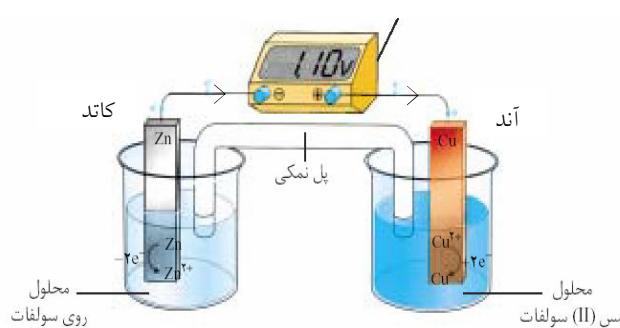
-۱/۰۸ (۳)

-۱/۶۶ (۲)

-۱/۲ (۱)

ولت سنج

تست: در شکل مقابل کدام مورد درست نمایش داده نشده است؟



۱) جهت بستن ولت سنج

۲) نقش الکترودها

۳) ولتاژ سلول

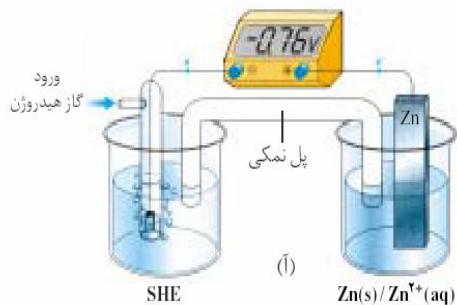
۴) جهت حرکت الکترون

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76\text{V}$$

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.34\text{V}$$

الکترود استاندارد هیدروژن (SHE)





نکته: برای محاسبه E° یک الکترود آنرا با الکترود استاندارد هیدروژن در یک سلول گالوانی قرار می‌دهند. اگر قطب منفی ولت سنج را به SHE و قطب مثبت آن را به تیغه فلز متصل کنیم، ولت سنج E° فلز را با عالمت آن نمایش می‌دهد.

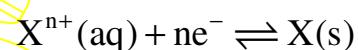
نکته: هر عاملی که تعادل $X^{n+}(aq) + ne^- \rightleftharpoons X(s)$ را به سمت راست جابجا کند دراصل باعث می‌شود که تعدادی کاتیون به تبعه اضافه شده، بار تیغه و در نتیجه E° مثبت‌تر شود مثلاً با افزایش غلظت محلول، E° مثبت‌تر و با کاهش غلظت محلول، منفی‌تر می‌شود.

مثال: با اضافه کردن آب مقطر به هر یک از نیم سلولهای آندی و کاتدی در سلول گالوانی ولتاژ سلول چه تغییری خواهد کرد؟

نکته: با توجه به نکته قبل می‌توان سلولی گالوانی تهیه کرد که در آن جنس تیغه‌ها یکسان باشد اما غلظت الکترولیت‌ها تفاوت داشته باشد، چنین سلولی را سلول غلظتی می‌نامند، در سلول غلظتی تیغه واقع در الکترولیت رقیق‌تر E° منفی‌تری داشته، قطب منفی (آنده) و تیغه واقع در الکترولیت غلظت‌تر E° مثبت‌تری داشته، قطب مثبت (کاتد) است.

* این سلول تا وقتی کار می‌کند که غلظت الکترولیتها برابر شود.

نکته: ولتاژ سلول غلظتی از رابطه زیر به دست می‌آید:



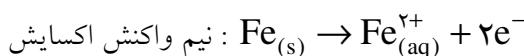
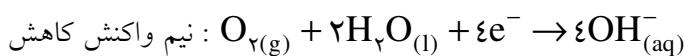
$$\text{ولتاژ سلول غلظتی} = \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{رقيـق}]}{[\text{غلـيـظ}]} \quad \text{---}$$

به عنوان مثال ولتاژ سلول بالا را بدست آورید:



خوردگی آهن:

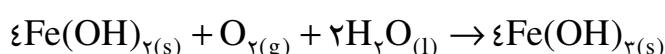
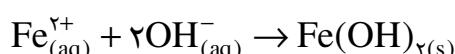
در این فرآیند ابتدا واکنشی الکتروشیمیایی رخ می‌دهد:



محل وقوع نیم واکنش کاهش مکانهایی است که غلظت

اکسیژن در آنها زیاد است. (پایگاه کاتدی)

در مورد نیم واکنش اکسایش برعکس است. (پایگاه آندی)



قهقهه ای رنگ (زنگ آهن)

در اثر گرمایش $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ به Fe(OH)_3 تبدیل می‌شود. از اینرو زنگ آهن را به این صورت نیز نمایش می‌دهند.

عوامل مؤثر در خوردگی آهن:

- ۱) اکسیژن و رطوبت: مواد لازم برای خوردگی (در نیم واکنش کاهش)
- ۲) الکترولیت (بالاخص اسیدی) بودن محیط: در سلول گالوانی حاصل نقش رسانای یونی داشته باعث سرعت خوردگی می‌شود.
- ۳) تماس داشتن آهن با فلز اکسنده تر (سریع ترین عامل): در سلول گالوانی بوجود آمده آهن آند است و سریعاً خوردده می‌شود.

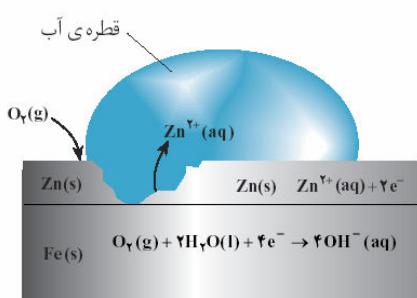
راه‌های جلوگیری از خوردگی آهن:

- ۱) رنگ زدن، ضدزنگ زدن، لعاب دادن، قیراندود کردن و...: رطوبت و اکسیژن را از سطح آهن جدا می‌کند.
- ۲) تماس داشتن آهن با فلز کاهنده تر (حفظاًت کاتدی): در سلول گالوانی حاصل آهن کاتد است و سالم می‌ماند (مؤثر ترین عامل)



تست: در کدام ظرف میخ آهنی سریع‌تر خورده می‌شود؟

سؤال: در صنعت لعب فلزی آهن به دو صورت کاربرد فراوانی دارد، حلبی (روکش قلع) و آهن سفید یا گالوانیزه (روکش روی)؛ در اثر ایجاد خراش در سطح هریک از این دو لعب، در کدامیک آهن خورده می‌شود، چرا؟



نکته: در خوردگی فلزها نیم واکنش کاهش همیشه $O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH^{-}(aq)$ است.

سلول گالوانی: انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند.

سلول الکتروولیتی: انرژی الکتریکی را به انرژی شیمیایی تبدیل می‌کند.

برخی کاربردهای سلول الکتروولیتی

- آب فلز کاری
- (الکترولیز (برقکافت))
- استخراج (پالایش) فلزها

الف) الکترولیز (برقکافت): تجزیه شدن بوسیله برق

۱- الکترولیز نمک طعام مذاب (سلول دانز): برای تهیه سدیم به کار می‌رود.



* در سلول دانز آند، گرافیتی و کاتد، آهنه است.

* در سلول دانز از CaCl_2 به عنوان کمک ذوب استفاده می شود (کمک ذوب نقطه ذوب را کاهش می دهد)

نکته: در سلولهای الکتروولیتی برخلاف سلول گالوانی آند، مثبت و کاتد، منفی است.

نکته: آند الکتروودی است که در آن الکترون از رسانای یونی (الکتروولیت) به رسانای الکتروونی (تیغه فلزی) جریان می یابد و کاتد الکتروودی است که در آن الکترون از رسانای الکتروونی به رسانای یونی جریان پیدا می کند.

۲- الکتروولیز محلول رقیق نمک طعام:

نکات:

سری الکتروشیمیایی
فلزهای قلیایی
فلزهای قلیایی خاکی
Al
Mn
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
Zn
Fe
Ni
Sn
H
Cu
Ag
Hg
Pt
Au
I
Br
$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+$
Cl
$\dots \text{ و } \text{SO}_4^{2-} \text{ و } \text{NO}_3^-$: بنیانها
F

۱) در اطراف آند که آئیون ها جمع می شوند و عمل اکسایش رخ می دهد، رقابت بر سر اکسایش یا از دست دادن الکترون بوجود می آید. در این رقابت، عاملی پیروز می شود که الکترون ده تر باشد یعنی در سری الکتروشیمیایی بالاتر باشد.

۲) در اطراف کاتد که کاتیون ها جمع می شوند، رقابت بر سر کاهش یا گرفتن الکترون است و در این رقابت، عاملی پیروز می شود که الکترون گیرتر باشد؛ یعنی در سری الکتروشیمیایی پایین تر باشد.

۳) بنابراین در الکتروولیز محلولهای آبی عواملی که در سری الکتروشیمیایی نوشته شده، بین دو آب قرار گرفته اند (میاندوآبی هستند) پیروز می شوند و هر عاملی که میاندوآبی نباشد بازنده است.

۴) اختلاف E° کلر و اکسایش آب بسیار کم است. به همین خاطر در محلولهای غلیظ نمکهای کلرید به جای آب، کلر در واکنش آندی پیروز می شود. (اگر در سؤال، غلیظ یا رقیق بودن محلول را بیان نکرده بودند، محلول را غلیظ در نظر می گیریم)

۵) برنده شدن آب در اطراف آند، محلول را اسیدی و در اطراف کاتد،



محلول را قلیایی می‌کند. بنابراین در الکترولیز محلول آبی یک نمک اگر آنیون آن (بخش اسیدی نمک) بازنده شود، محیط اسیدی و اگر کاتیون آن (بخش بازی نمک) بازنده شود، محیط بازی می‌شود.

تست: از الکترولیز محلول آبی کدام نمک زیر کاتیون نمک در کاتد و آب در آند پیروز می‌شوند؟



تست: در الکترولیز محلول آبی مس(II) کلرید محصولات آند و کاتد به ترتیب کدامند؟



تست: از الکترولیز محلول آبی کدام نمک، محیط اسیدی می‌شود؟



تست: در طی الکترولیز محلول آبی پتاسیم سولفات

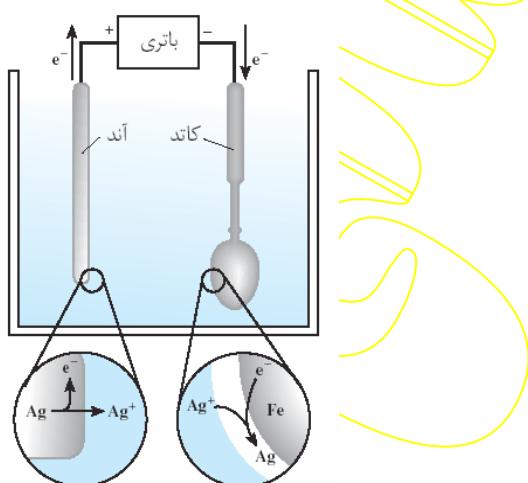
(1) pH محلول کاهش می‌یابد.

(2) pH محلول افزایش می‌یابد.

(3) غلظت محلول افزایش می‌یابد.

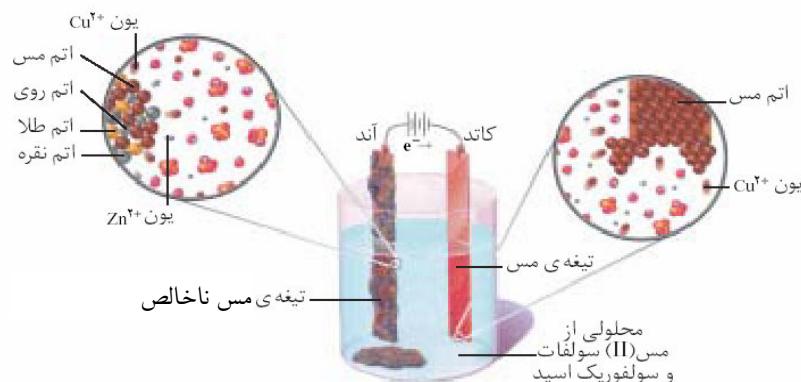
(4) غلظت محلول افزایش می‌یابد.

ب) آب فلز کاری:



ج) پالایش فلزها:

۱- پالایش مس



۲- پالایش آلومینیوم: (تهیه آلومینیوم به روش هال)

در صنعت آلومینیوم را از سنگ معدن آلومینیوم داری به نام بوکسیت ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) یا آلومینای ناخالص) تهیّه می‌کنند. با توجه به نقطه ذوب بسیار بالای آلومینا (2045°C) تهیّه آلومینیوم از برقکافت آلومینای مذاب مقرنون به صرفه اقتصادی نیست. دانشمندی به نام مارتین هال ماده‌ای به نام کریولیت (Na_3AlF_6) را تهیّه کرد که نقش کمک ذوب را در فرآیند ذوب آلومینا دارد و مخلوط این دو در دمای 960°C ذوب می‌شود. از الکتروولیز این مخلوط مذاب، آلومینیوم را تهیّه می‌کنند.

