

«اللهم عجل لوليک الفرج»



تقدیم به محضر مبارک عالم آل نبی ،  
حضرت ولی عصر (عج) و همه  
جویندگان علم و دانش

# توجه :

جهت دیدن کلیپ های تصویری، فایل های موجود در CD را در درایو **C:** کپی کنید .

در غیر این صورت نمایش کلیپ ها **غیر ممکن** می باشد .

ضمناً، جهت بهتر به نمایش در آمدن فونت ها ، فایل های موجود در پوشه **Font** را ، که در CD قرار داده شده است در آدرس **Windows\Fonts** : کپی نمایید .



مجلس شورای اسلامی ایران



شیمی علم کیمیا و جادوگری نیست. بلکه، شیمی علم روز دنیاست

شیمی عمومی ۲

گرد آورندگان: دکتر نادر بهرامی فر،  
امید یزدانی



# منابع : شیمی عمومی ۲

۱ - شیمی عمومی ( ۲ ) ، ترجمه دکتر اعظم رحیمی ، دانشگاه پیام نور

۲ - شیمی عمومی ۲ چارلز موتیمر، ترجمه عیسی یاوری، ویرایش ششم  
انتشارات علوم دانشگاهی

۳- شیمی عمومی با نگرش کاربردی تالیف اسمیت ، اسموت ، پرایس  
ترجمه دکتر علی سیدی ، مرتضی خلخالی ، جلد سوم انتشارات فاطمی

<http://www.asia-arsenic.jp>

منابع اینترنتی :

<http://www.webelements.com>

<http://www.cwx.prenhall.com>

<http://www.wps.prenhall.com>



منبع تصاویر از google ✓



تدریسی  
شیمی  
عمومی ۲



# در این درس مطالب زیر ارائه می شود :

فصل اول : نظریه های اسید \_ باز

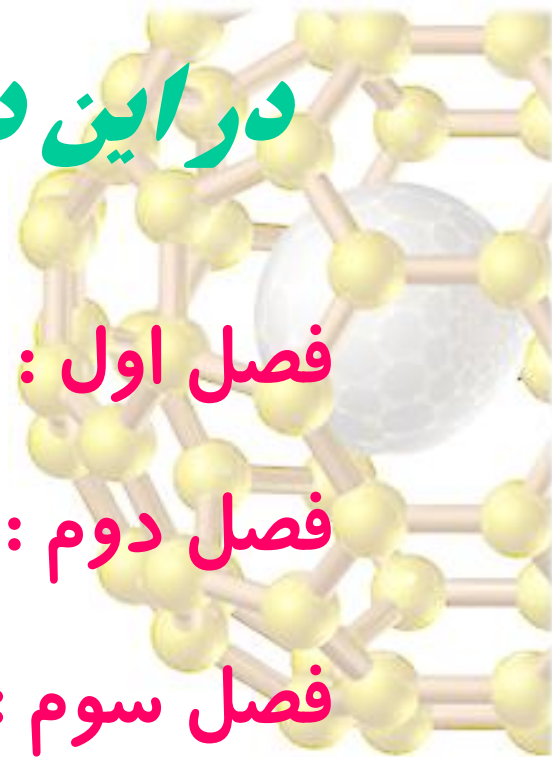
فصل دوم : تعادل های یونی

فصل سوم : الکتروشیمی

فصل چهارم : فلزات

فصل پنجم : نافلزات

فصل ششم : ترکیبات کمپلکس





# فهرست مطالب

## فصل اول :

۱-۱ نظریه های اسید باز

۱-۲ مفهوم اسید مزدوج و باز مزدوج

۱-۳ قدرت اسیدی و باز در نظریه برونستد

۱-۴ انیدرید های اسیدی و بازی

۱-۵ نمک ها

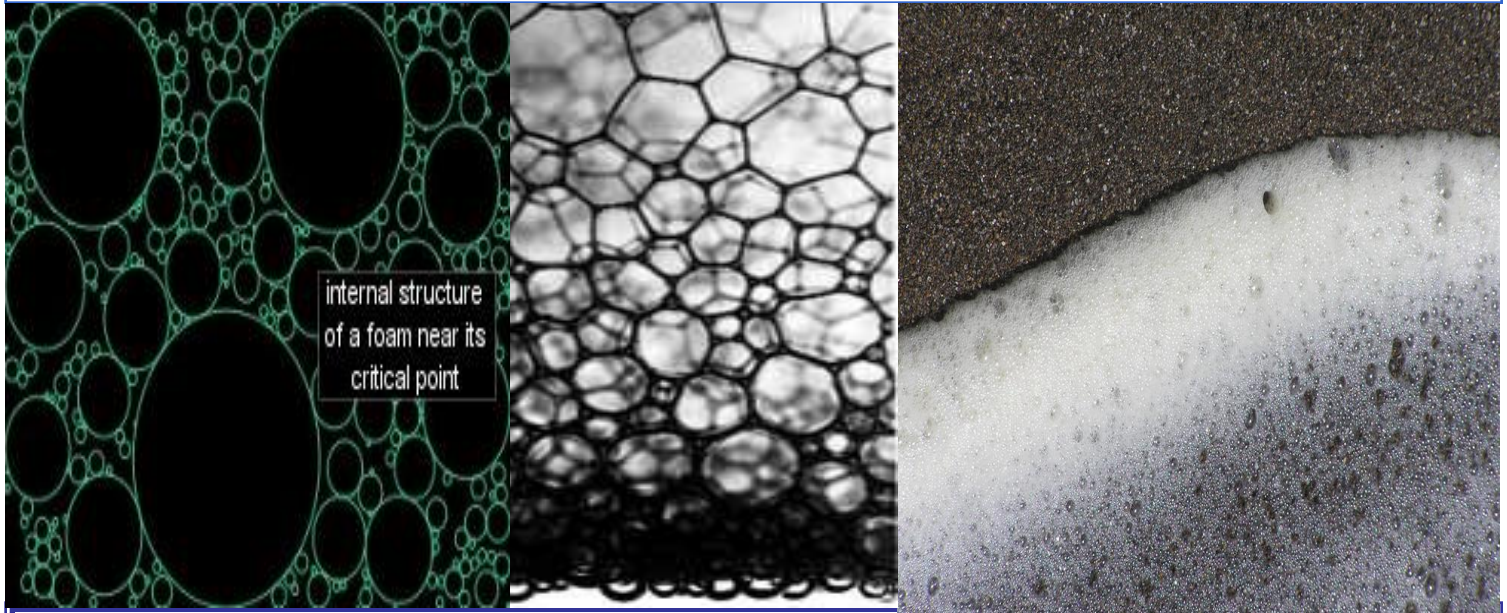


# فصل اول

نظریه های اسید و باز



آیا هیچ سعی کرده‌اید که با دستهای صابونی چیزی را بردارید؟ صابون دستهای شما را لیز می‌کند چون نوعی محلول بازی پدید می‌آورد، و بازها باعث این لیزی می‌شوند. اگر بخواهیم صابون را بچشیم، تلخ مزه است. و این خود ویژگی دیگری از بازهاست. اما، لیموناد ترش مزه است. زیرا اسید دارد. ترش مزه بودن از ویژگیهای فیزیکی اسیدهاست.



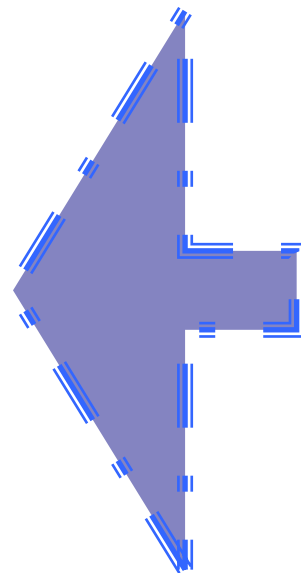
از میان ۱۰۰ ماده‌ای که مهمترین مواد شیمیایی را تشکیل می‌دهند هفت ماده اسید، ۳ ماده باز و ۱۲ ماده نوعی محصول، معروف به نمک است. مصرف سالانه بسیاری از این مواد میلیونها تن است.



۱ - نظریه آرنیوس

۲ - نظریه برونستد و لوری

۳ - نظریه لوویس

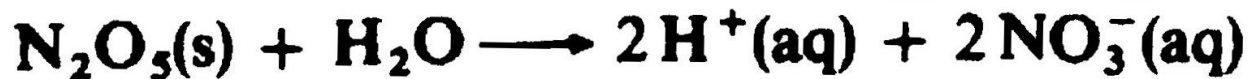


۱-۱ نظریه های اسید و باز



نظریه آرنیوس:

در مفهوم آرنیوس ماده ایی که در آب تولید  $H^+(aq)$  نماید اسید است.



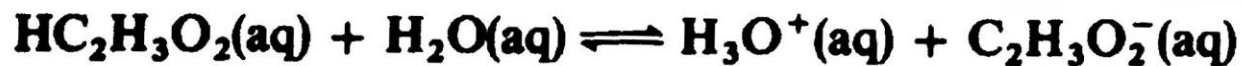
نظریه های اسید و باز

در مفهوم آرنیوس ماده ایی که در آب تولید  $OH^{-}(aq)$  نماید باز است.



نظریه برونستد:

بر اساس تعریف برونستد و لوری اسید ماده ایی است که پروتون از دست می دهد و باز ماده ایی است که پروتون از دست می دهد.



↑  
اسید ۱

↑  
باز ۱

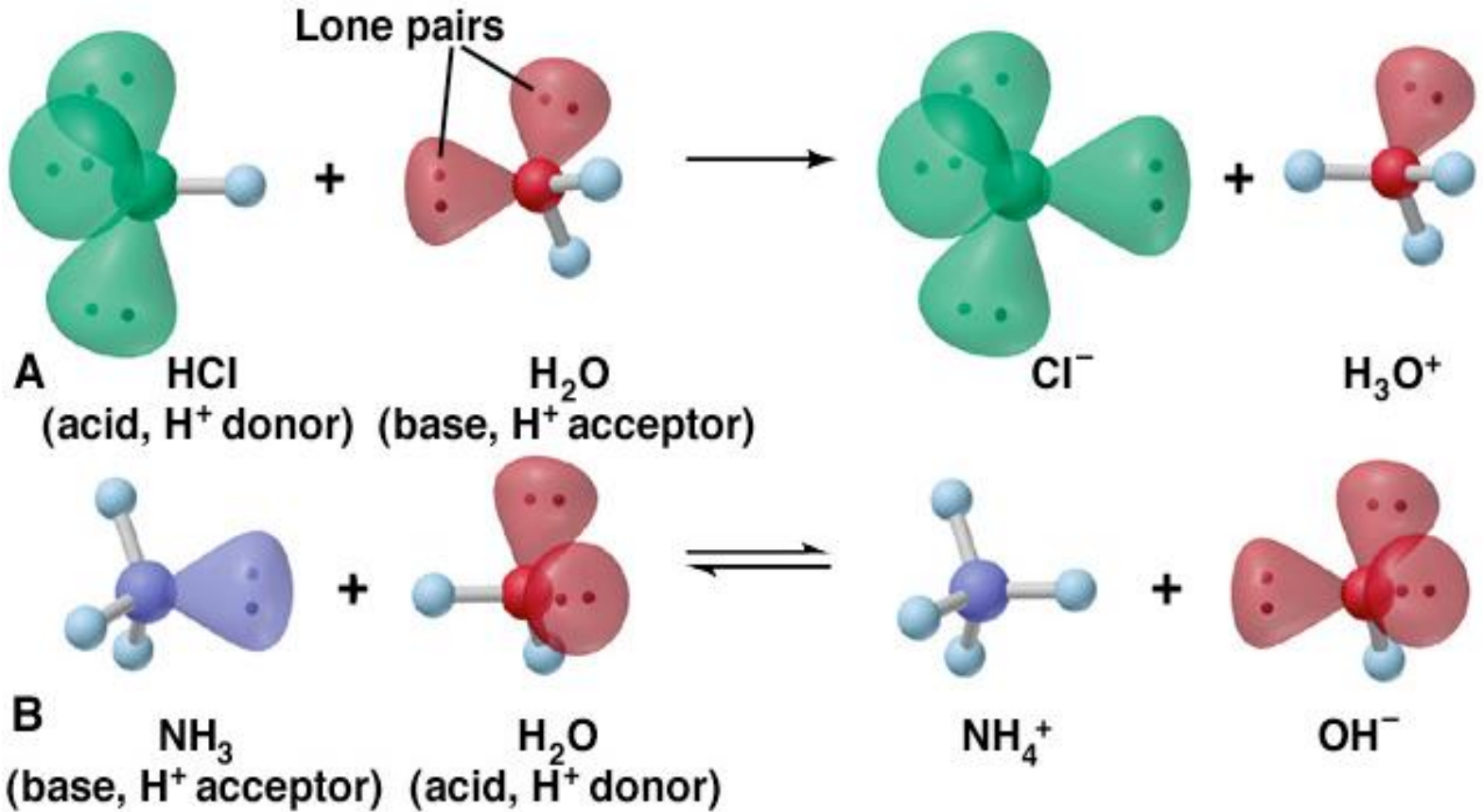
↑  
اسید ۲

↑  
باز ۲

نظریه های اسید و باز



# Brønsted-Lowry Acid-Base Reaction

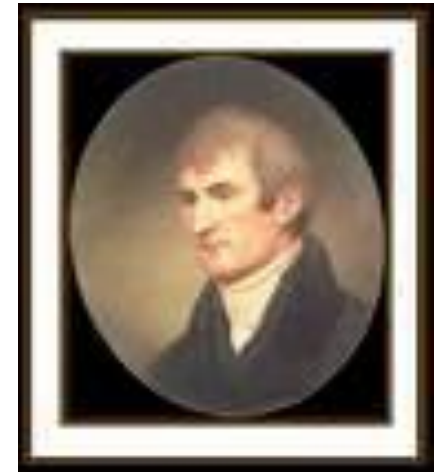
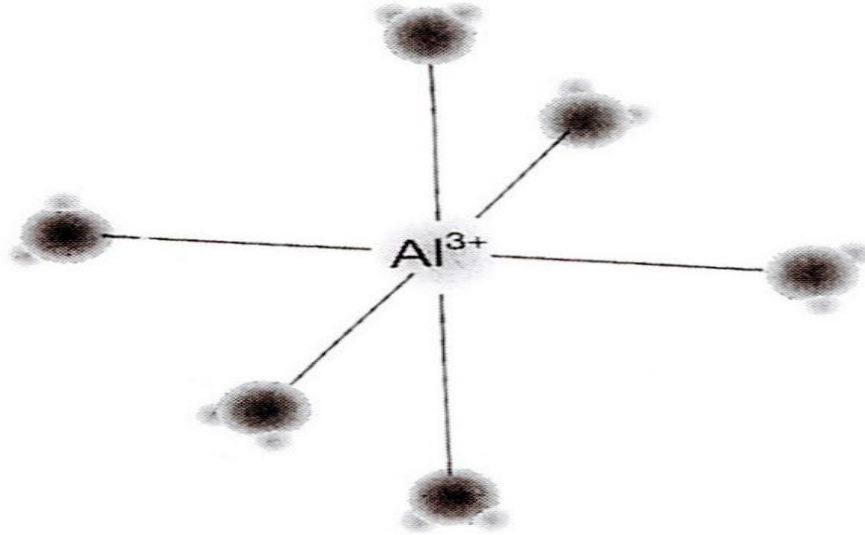


نظریه های اسپر و باز

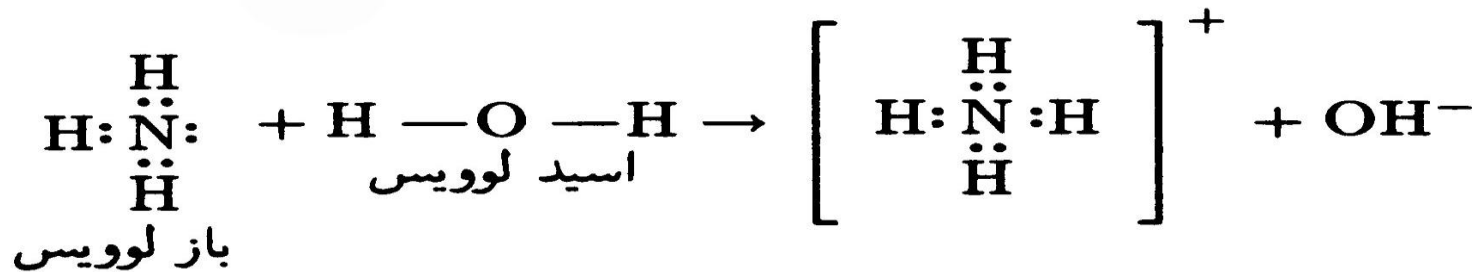


## نظریه لوویس :

مطابق نظریه لوویس باز ماده ایی است که زوج الکترون غیر پیوندی و اسید ماده ایی است که اوریتال خالی را در اختیار می گذارد و پیوند کووالانسی نتیجه می شود .



یون  $Al^{3+}$  با پذیرفتن جفت الکترون از مولکولهای آب و تشکیل کمپلکس هشت وجهی  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ ، نقش اسید لوویس را ایفا می کند.



نظریه های اسید و باز

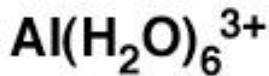
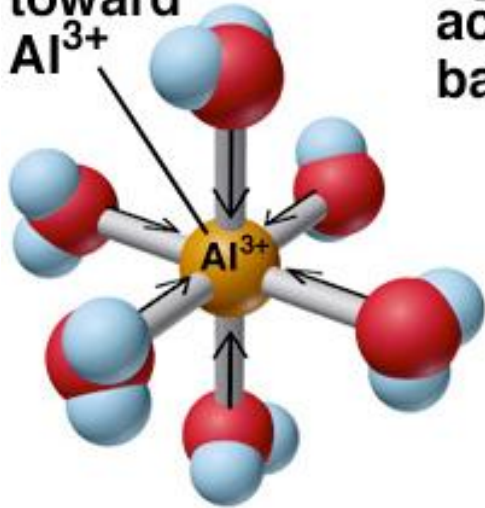




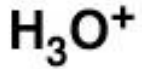
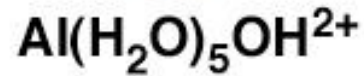
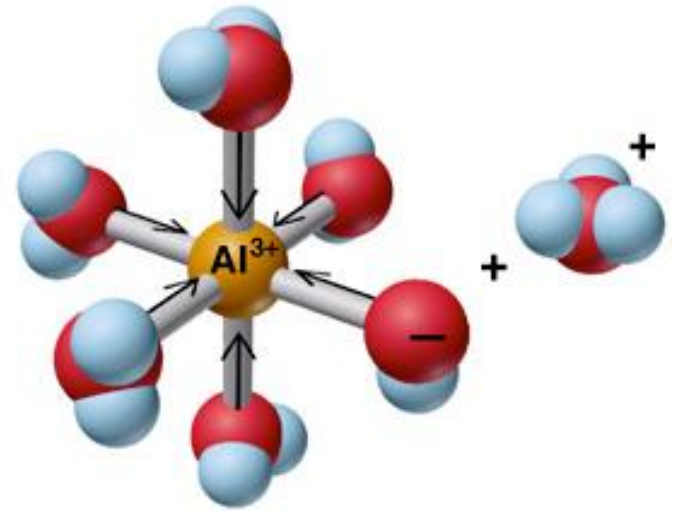
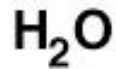
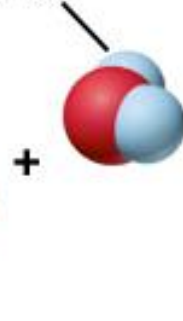
نظریه های اسپین و باز

# Acidic Behavior of the Hydrated $\text{Al}^{3+}$ Ion

Electron density drawn toward  $\text{Al}^{3+}$



Nearby  $\text{H}_2\text{O}$  acts as base



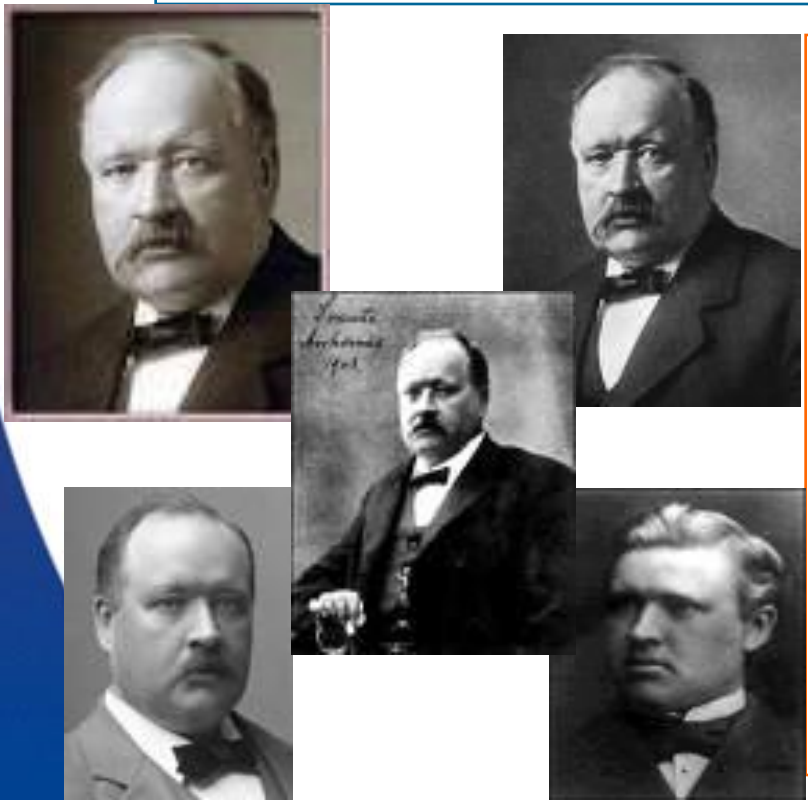




# نظریه های اسپر و باز

## خلاصه تئوریهای اسید - باز

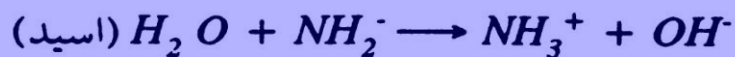
تئوری	تعریف اسید	تعریف باز
آرنیوس	مادهای که یونهای $H^+$ در محلول آبی آزاد می‌کند.	مادهای که یونهای $OH^-$ در محلول آبی آزاد می‌کند.
برونستد - لوری	مادهای که پروتون در اختیار قرار می‌دهد.	مادهای که پروتون می‌پذیرد.
لوویس	مادهای که جفت الکترون می‌پذیرد.	مادهای که جفت الکترون در اختیار قرار می‌دهد.



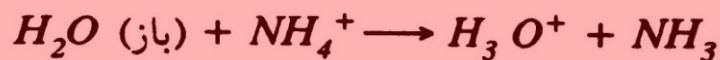
شیمیدان سوئدی سوانت آرنیوس (Svante Arrhenius) (۱۸۵۹ - ۱۹۲۷) بسیاری از ایده‌های اولیه درباره تفکیک یونی در محلولها را فرمولبندی کرد. در وهله نخست، عقاید وی پذیرفته نشد؛ در واقع وی پایینترین نمره ممکن در امتحان Ph.D. را دریافت کرد. در ۱۹۰۳ آرنیوس، به دلیل عقاید انقلابیش، جایزه نوبل را در شیمی برد. وی یکی از نخستین دانشمندانی بود که وجود رابطه‌ای را در بین مقدار کربن دیوکسید موجود در اتمسفر و دمای کره زمین پیشنهاد کرد، پدیده‌ای که امروز به نام اثر گلخانه‌ای شناخته شده است.

با به کار بردن معادله‌های شیمیائی به طور مختصر شرح دهید که ترکیب  $H_2O$  را چگونه الف) مفهوم آرنیوس ب) مفهوم برونستد - لاری ج) مفهوم لوویس طبقه بندی کنید.

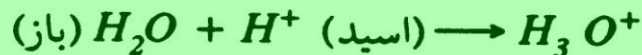
الف) مطابق نظریه آرنیوس آب نه اسید است نه باز. ب) مطابق نظریه برونستد - لاری آب یک ماده آمفوتر است یعنی هم اینکه می تواند به عنوان یک اسید عمل کند به صورت زیر



و هم می تواند به عنوان یک باز عمل نماید.

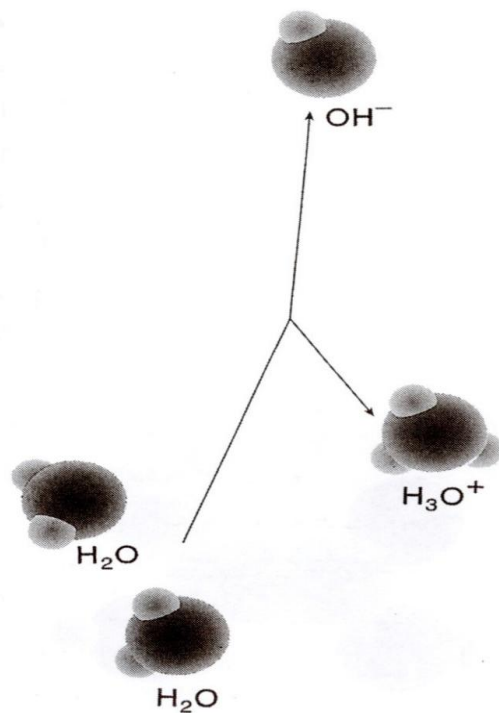
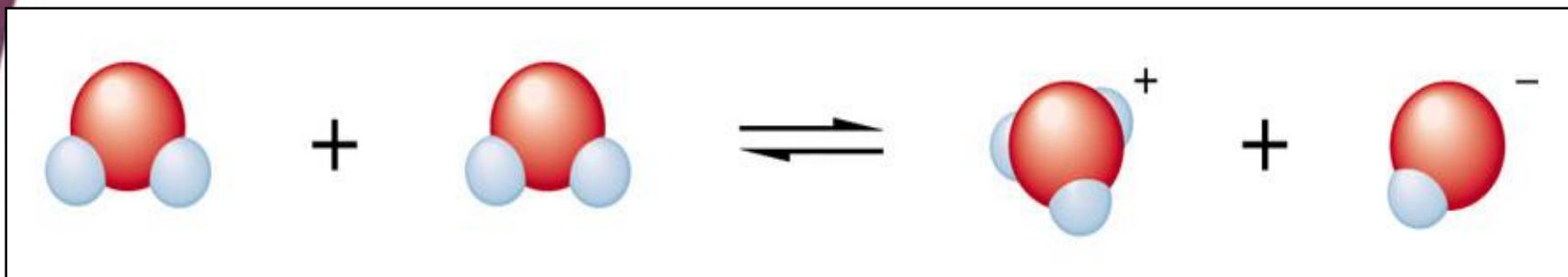


ج) مطابق نظریه لوویس آب به علت داشتن زوج الکترونها غیر پیوندی می تواند به عنوان یک باز عمل نماید و آنرا در تشکیل پیوند کووالانسی با یک اسید به اشتراک گذارد.





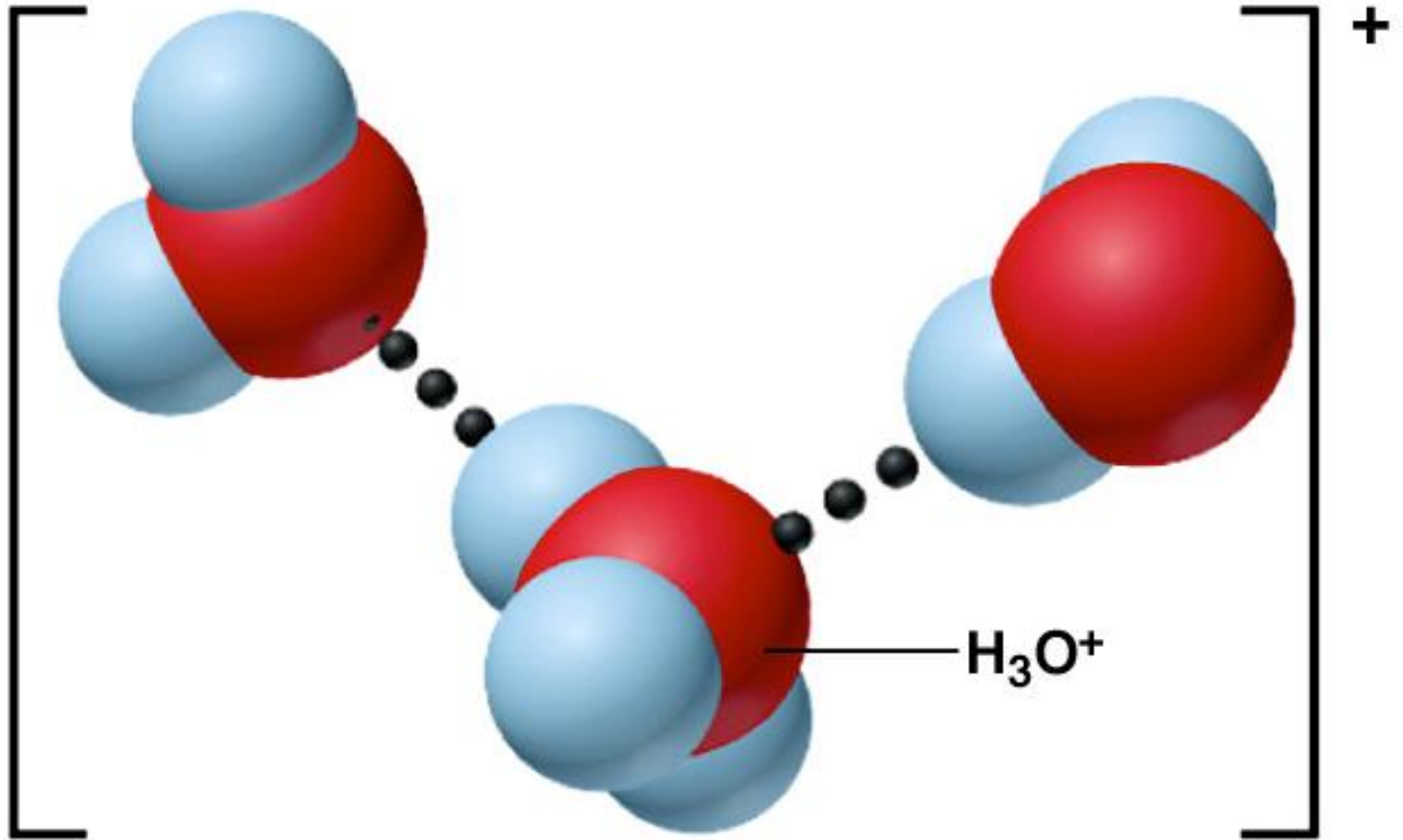
## واکنش دو مولکول آب در نظریه پروتستد و لوری

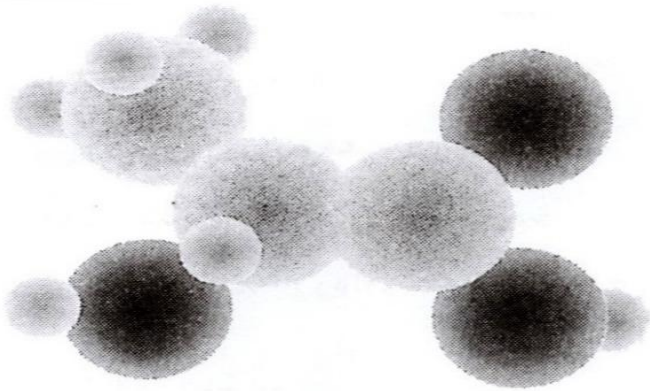




نظریه های اسید و باز

تولید  $H_3O^+$  در واکنش دو مولکول آب .





لاکتیک اسید نوعی کربوکسیلیک اسید است. در دمای اتاق جامد است و در طبیعت به فراوانی یافت می شود. طعم ترش ماست، مزه ترش ترشی کلم یا طعم اسیدی عرق بدن همگی ناشی از لاکتیک اسید است.

ساختمان اسید لاکتیک



ترشح اسید لاکتیک در بدن سبب گرفتگی عضلات می شود .

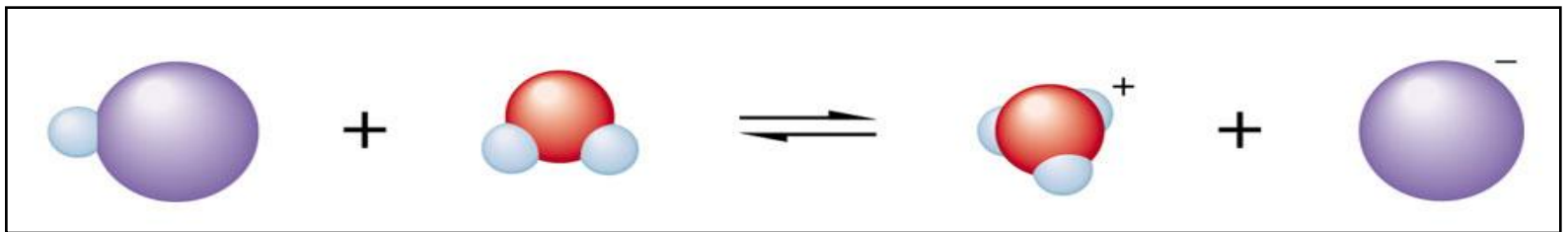


# ۱-۲ مفهوم اسید مزدوج و باز مزدوج

یک زوج اسید - باز را که رابطه تعویض پروتون را دارند ، یک زوج مزدوج نامند .

باز مزدوج یک اسید ، ذره باقی مانده حاصل از آزاد شدن پروتون از آن اسید است .

اسید مزدوج یک باز هنگامی پدید می آید که باز یک پروتون از اسید می پذیرد .



اسید

باز

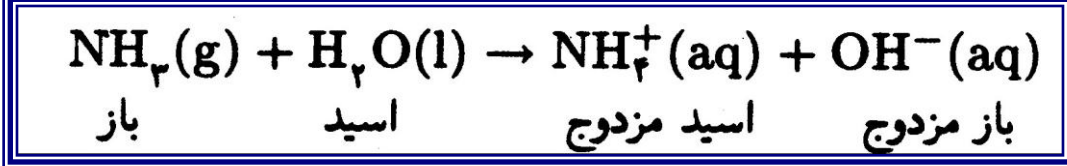
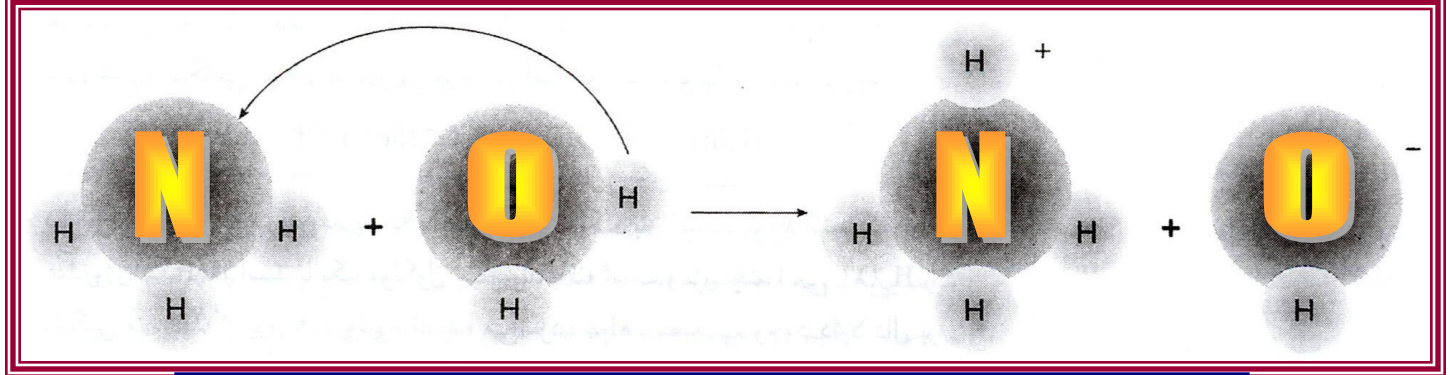
اسید مزدوج

باز مزدوج





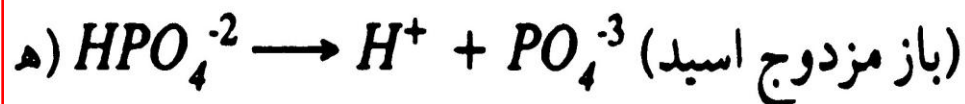
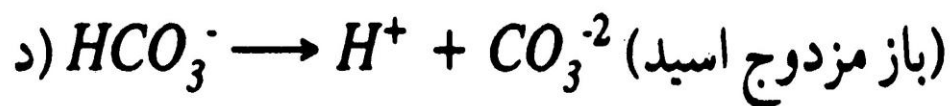
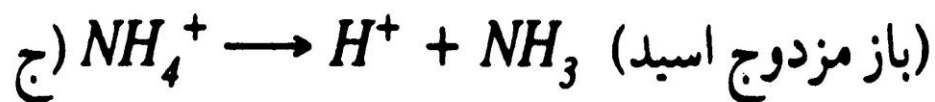
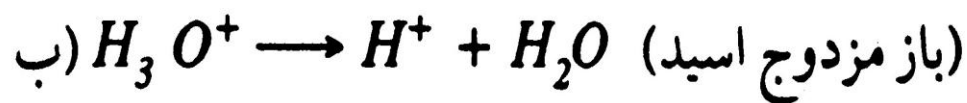
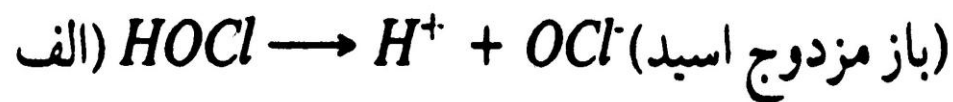
نظریه های اسید و باز



بازها و اسیدهای مزدوج آنها			
نام اسید مزدوج	اسید مزدوج	نام باز	باز
استیک اسید	$\text{CH}_3\text{COOH}$	یون استات	$\text{CH}_3\text{COO}^-$
یون آمونیم	$\text{NH}_4^+$	آمونیاک	$\text{NH}_3$
یون هیدروژن کربنات	$\text{HCO}_3^-$	یون کربنات	$\text{CO}_3^{2-}$
هیدروسیانیک اسید	$\text{HCN}$	یون سیانید	$\text{CN}^-$
فسفریک اسید	$\text{H}_3\text{PO}_4$	یون دی هیدروژن فسفات	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$
یون هیدرازینیوم	$\text{H}_2\text{NNH}_3^+$	هیدرازین	$\text{H}_2\text{NNH}_2$
سولفوریک اسید	$\text{H}_2\text{SO}_4$	یون هیدروژن سولفات	$\text{HSO}_4^-$
آب	$\text{H}_2\text{O}$	یون هیدروکسید	$\text{OH}^-$
نیتریک اسید	$\text{HNO}_3$	یون نیترات	$\text{NO}_3^-$
پرکلریک اسید	$\text{HClO}_4$	یون پرکلرات	$\text{ClO}_4^-$
یون هیدروژن سولفید	$\text{HS}^-$	یون سولفید	$\text{S}^{2-}$
یون هیدرونیوم	$\text{H}_3\text{O}^+$	آب	$\text{H}_2\text{O}$

باز مزدوج الف)  $HOCl$  (ب)  $H_3O^+$  (ج)  $NH_4^+$  (د)  $HCO_3^-$  (ه)  $HPO_4^{2-}$  را

بنویسید.

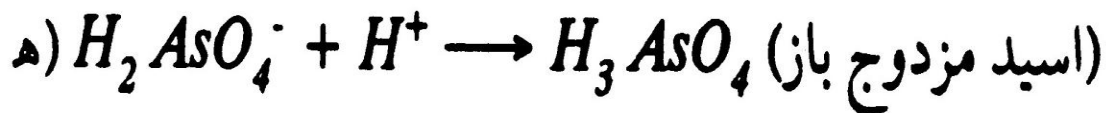
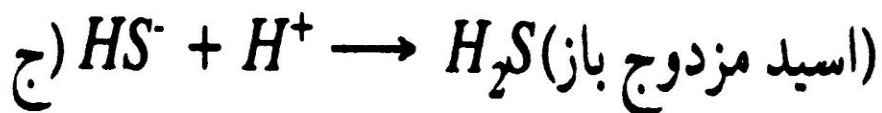
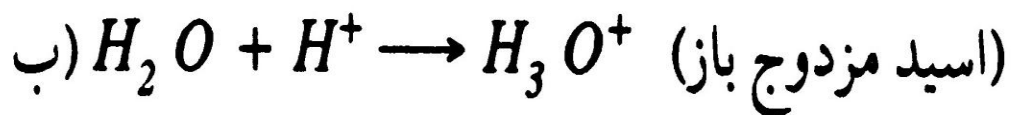
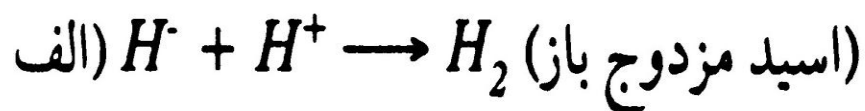


نظریه های اسید و باز





اسید مزدوج: الف)  $H^{\ominus}$  (ب)  $H_2O$  (ج)  $HS^{\ominus}$  (د)  $NH_3$  (ه)  $H_2AsO_4^{\ominus}$  را بنویسید:

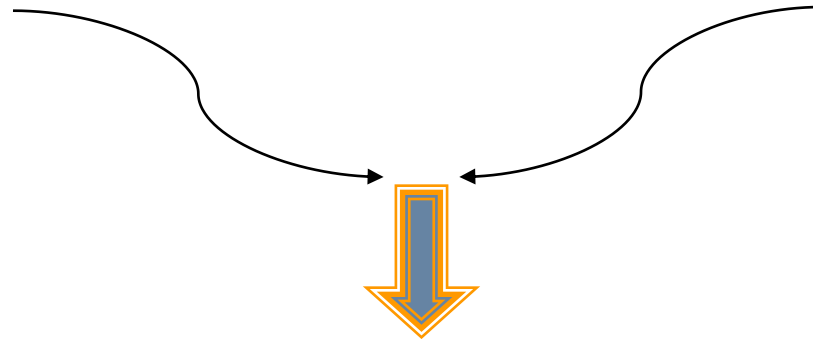


## ۱-۳ قدرت اسیدی و بازی در نظریه برونستد

قدرت یک اسید بر مبنای تعریف برونستد با میل آن اسید برای دادن پروتون و قدرت یک باز با میل آن باز برای پذیرش پروتون تعیین می شود .

و باز مزدوج آن میل ناچیزی برای  
از دست دادن پروتون دارد .

اسید قوی میل زیادی برای از  
دست دادن پروتون دارد .



هر چه اسید قوی تر باشد :

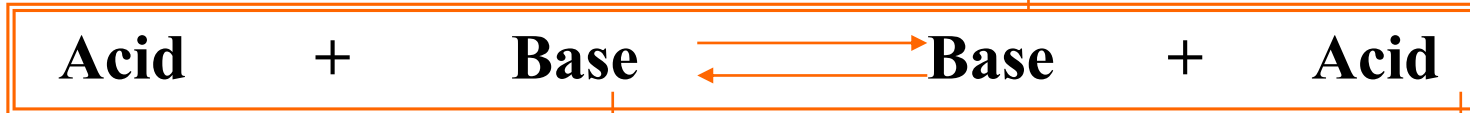


باز مزدوج آن ضعیف تر است .





## Conjugate Pair



## Conjugate Pair

و اسید مزدوج آن به آسانی پروتون از دست نمی دهد .

باز قوی با قدرت زیادی پروتون ها را حفظ می کند .

هر چه باز قوی تر باشد

اسید مزدوج آن ضعیف تر است .



نظریه های اسید و باز

# Strengths of Conjugate Acid-Base Pairs

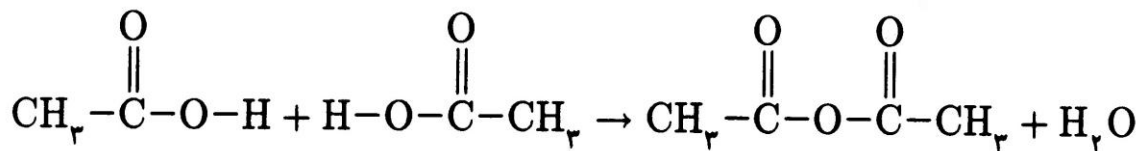
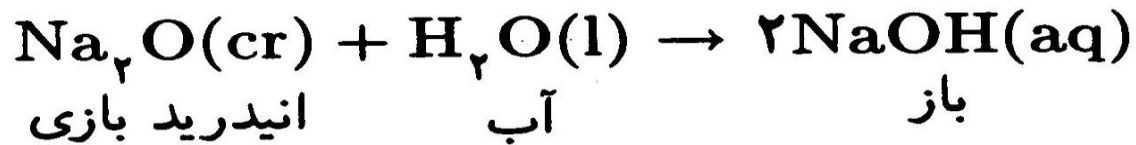
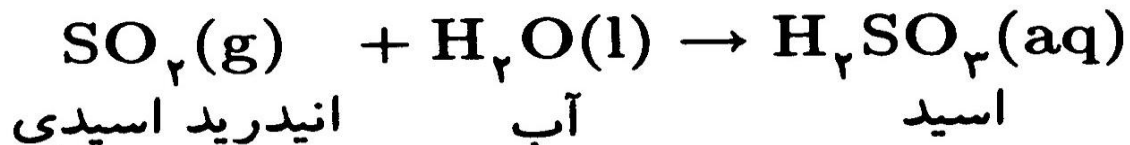


	ACID	BASE	
Strong	HCl	Cl <sup>-</sup>	Negligible
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	
Weak	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Weak
	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
	HF	F <sup>-</sup>	
	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	
	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
	H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	
	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	
	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	
Negligible	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Strong
	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	
	H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>	
	HS <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	
	OH <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	

# ۴-۱ انیدریدهای اسیدی و بازی

انیدرید به معنای بدون آب است .

بنابراین انیدریدها ، اسیدها و بازهایی هستند که آب از دست می دهند .



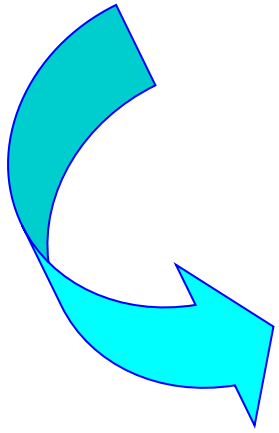
استیک انیدرید





نظریه های اسید و باز

$$\text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})$$
 انیدرید اسیدی      آب      اسید

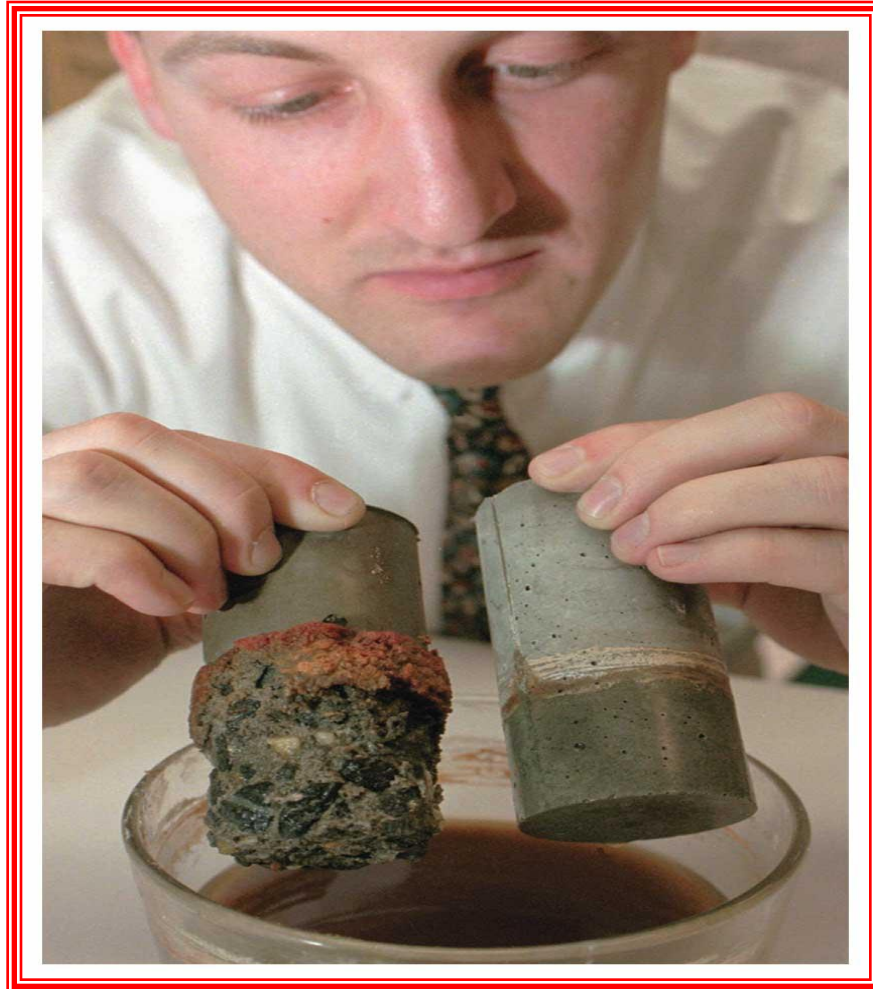


خرابی بناها ناشی از باران های اسیدی



# ابداعات و اختراعاتی جهت مقابله با باران های اسیدی

شکل استوانه ای سمت راست تصویر ، فرم جدیدی از بتون به نام ( **Zeo tech** ) است که قادر می باشد به مدت **۳۰ روز** در اسید سولفوریک بدون اثر خوردندگی باقی بماند .

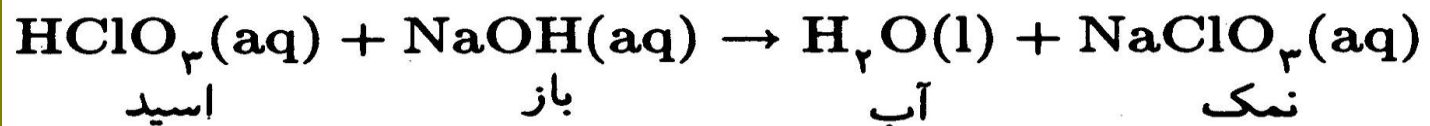


نظریه های اسپر و باز

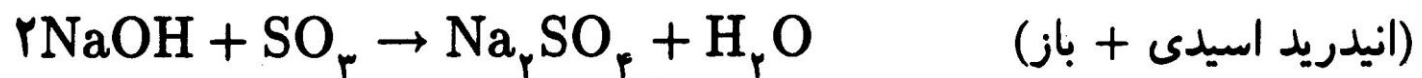
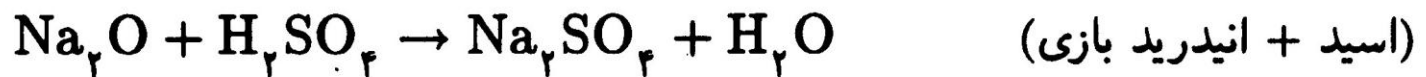


## ۵-۱ نمک ها

نمک ترکیبی متبلور است که از یون منفی یک اسید و یون مثبت یک باز به وجود آمده است .



نمک از واکنش انیدریدهای اسیدی و بازی نیز تولید می شود .





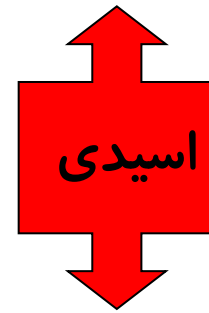
۱ - آب در این واکنش تنها زمانی ایجاد می شود که اسید و باز ، از نظریه آرنیوس پیروی کنند .

۲ - از واکنش میان دو انیرید آب تولید نمی شود .

توجه کنید که :



نمک ها



در آب مهلول بازی  
پدید می آورند .

در آب مهلول اسیدی  
پدید می آورند .

نظریه های اسید و باز



# فهرست مطالب فصل دوم

۱-۲ معادلات یونی

۲-۲ الکترولیت های قوی و ضعیف

۳-۲ ثابت یونش

۴-۲ درصد یونش

۵-۲ یونش آب

۶-۲ مقیاس pH

# ادامه فهرست مطالب :

۲-۷ شناساگرها

۲-۸ بافرها

۲-۹ اثر یون مشترک

۲-۱۰ اسیدهای چند پروتونی

۲-۱۱ تیتراسیون

۲-۱۲ ثابت حاصل ضرب انحلال پذیری

۲-۱۳ حاصل ضرب یونی

۲-۱۴ تعادل یون های کمپلکس

۲-۱۵ آمفوترها

ادامه فهرست مطالب:

# فصل دوم

تعادل های یونی

wasteland

Készítette: maz



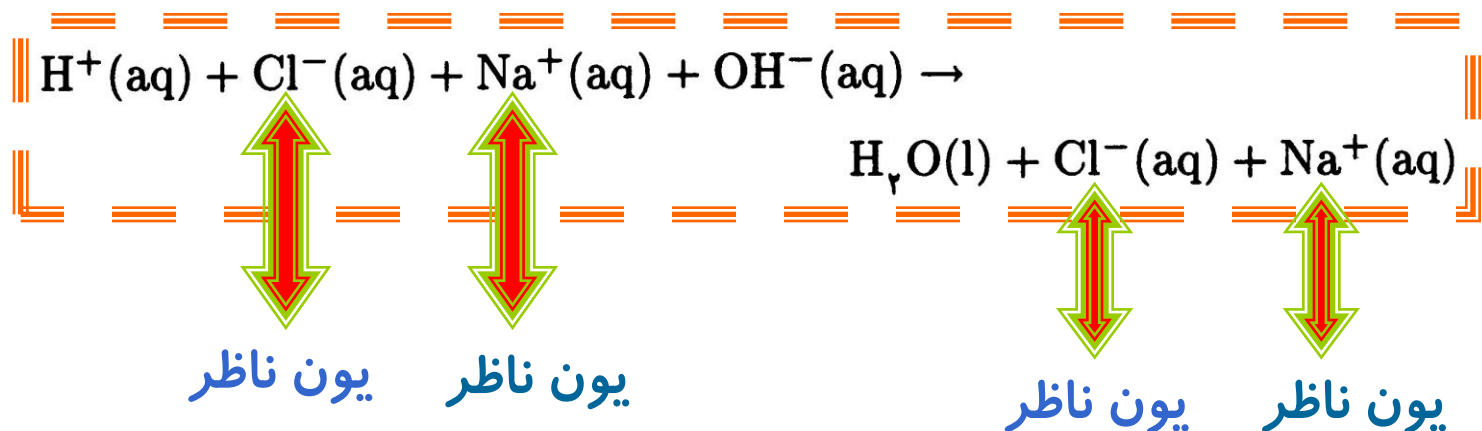
# تعادل های یونی

## ۱-۲ معادلات یونی

معادله واکنش هایی که در آب صورت می گیرند ، معمولا به صورت یونی نوشته می شود .

### یون ناظر :

یون هایی که در محلول حضور دارند ، ولی در واکنش شرکت داده نمی شوند .

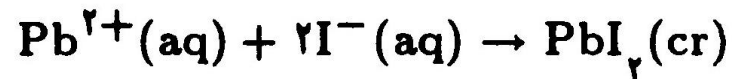




معادله یونی خالص تشکیل

رسوب سرب (II) یدید به وسیله واکنش محلولهای

سرب (II) نیترات و سدیم یدید به صورت زیر است:



سدیم و نیترات یونهای ناظر هستند.



## شیمی در زندگی روزمره

### پختن نان: یک واکنش اسید - باز

آب دارد اضافه شود، اسید و باز واکنش می دهند. گاهی از بکینگ پودر با کنش دوگانه استفاده می شود. این بکینگ پودر دو نوع اسید دارد که با جوش شیرین مخلوط شده است. نخستین اسید مانند تارتریک اسید با جوش شیرین در دمای اتاق واکنش می دهد و به محض اضافه شدن به خمیر مایه حبابهای کوچکی پدید می آید. پس از مدتی، اسید دوم که معمولاً سدیم آلومینیم سولفات است، در حالی که خمیر مایه در اجاق است با باقیمانده جوش شیرین واکنش می دهد. این کنش دوگانه موجب پیدایش شیرینی لطیف تر می شود.



جوش شیرین و پودر آشپزی یک واکنش خنثی شدن اسید-باز به وجود می آورند که به پیدایش شیرینی سبک لطیفی منجر می شود. این تغییر چگونه روی می دهد؟

جوش شیرین، سدیم هیدروژن کربنات،  $\text{NaHCO}_3$  است که محلول آبی آن بازی است. وقتی این ماده همراه با خمیر مایه شیرینی پزی که اجزای اسیدی دارد، استفاده می شود یک واکنش اسید - باز روی می دهد و گاز کربن دیوکسید آزاد می شود. اجزای اسیدی مایه شیرینی پزی می تواند موادی همچون ماست، خامه ترش، آبلیمو، کرم تارتار یا سرکه باشد. گاز کربن دیوکسید حاصل در مایه مزبور به دام می افتد و باعث می شود خمیر مایه هنگام پختن بالا بیاید.

هرگاه مایه شیرینی فاقد ترکیبات اسیدی باشد، یا شیرینی لطیف تری لازم باشد، از بکینگ پودر استفاده می شود. بکینگ پودر مخلوطی از جوش شیرین، یک اسید خشک همچون کرم تارتار یا تارتریک اسید و نشاسته است تا مخلوط خشک نگه داشته شود. هرگاه بکینگ پودر به مایه شیرینی پزی که





## ۲-۲ الکترولیت های قوی و الکترولیت های ضعیف

الکترولیت های قوی ، به طور کامل در محلول آبی یونیده می شوند .



مولکول های حل شده با  
یون های خود در حال  
تعداد اند .



الکترولیت های ضعیف ، در  
محلول آبی به طور ناقص  
یونیده می شوند .





ثابت یونش برای اسید های ضعیف



۲-۳ ثابت یونش ( ثابت تفکیک )

ثابت یونش برای بازهای ضعیف

**الف : ثابت  $K_a$  ( ثابت تفکیک اسید )**

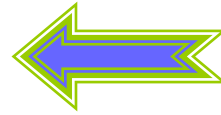
اسید استیک به میزان بسیار کم در آب یونیده می شود .



## تعدادل های یونی



$$K_{eq} = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH][H_2O]}$$



ثابت تعدادل واکنش یونیده  
شدن اسید استیک

چون  $[H_2O]$  ثابت است ، حاصل ضرب ثابت تعدادل و غلظت آب  $(K_{eq}[H_2O])$  ثابت جدیدی به وجود می آورد . این ثابت جدید را ثابت یونش می نامند و آن را با نماد  $K_a$  مشخص می کنند .

$$K_{eq}[H_2O] = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

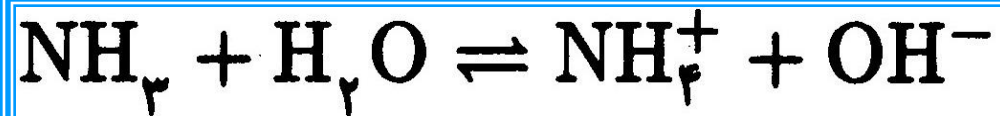
$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$



## تعداد های یونی

ب: ثابت  $K_b$  ( ثابت تفکیک باز )

آمونیاک یک باز ضعیف است که با آب به صورت زیر واکنش می دهد .



ثابت یونش آمونیاک به این صورت می باشد :

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

در آبگیر آمازون، مورچه های گزنده به فراوانی یافت می شوند. این مورچه ها فرمیک اسید تولید می کنند. مقدار این اسید ممکن است به اندازه ای باشد که جویبارها را آلوده کند. نام این اسید از کلمه فرمیکا به معنی مورچه گرفته شده است.





## تعادل های یونی

### Values of $K_a$ for Some Common Monoprotic Acids

Formula	Name	Value of $K_a$
$\text{HSO}_4^-$	Hydrogen sulfate ion	$1.2 \times 10^{-2}$
$\text{HClO}_2$	Chlorous acid	$1.2 \times 10^{-2}$
$\text{HC}_2\text{H}_2\text{ClO}_2$	Monochloroacetic acid	$1.35 \times 10^{-3}$
$\text{HF}$	Hydrofluoric acid	$7.2 \times 10^{-4}$
$\text{HNO}_2$	Nitrous acid	$4.0 \times 10^{-4}$
$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	Acetic acid	$1.8 \times 10^{-5}$
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	Hydrated aluminum(III) ion	$1.4 \times 10^{-5}$
$\text{HOCl}$	Hypochlorous acid	$3.5 \times 10^{-8}$
$\text{HCN}$	Hydrocyanic acid	$6.2 \times 10^{-10}$
$\text{NH}_4^+$	Ammonium ion	$5.6 \times 10^{-10}$
$\text{HOC}_6\text{H}_5$	Phenol	$1.6 \times 10^{-10}$

↑  
Increasing acid strength



## Values of $K_b$ for Some Common Weak Bases

Name	Formula	Conjugate Acid	$K_b$
Ammonia	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_4^+$	$1.8 \times 10^{-5}$
Methylamine	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	$4.38 \times 10^{-4}$
Ethylamine	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	$5.6 \times 10^{-4}$
Aniline	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	$3.8 \times 10^{-10}$
Pyridine	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$	$1.7 \times 10^{-9}$

## تعادل های یونی

### مثال

غلظت یون هیدرونیوم محلول  $M$  ۰٫۱۰۰ فرمیک اسید،  $\text{HCOOH}$  چقدر است؟  
 $K_a$  فرمیک اسید برابر  $1.77 \times 10^{-4}$  است.



## ۲-۴ درصد یونش ( درجه تفکیک $\alpha$ )

هنگامی که یک اسید ضعیف یا باز ضعیف در آب حل شود ، به مقدار بسیار کم یونیده می شود .

درصد یونش یک محلول  $M$   $0,100$  فرمیک اسید را که غلظت یون هیدرونیوم آن  $M$   $4,21 \times 10^{-3}$  است، حساب کنید.

>> : مثال

راه حل:

$$\begin{aligned} \text{درصد یونش} &= \frac{[\text{مقدار یونیده شده}]}{[\text{اسید اولیه}]} \times \%100 \\ &= \frac{4,21 \times 10^{-3} M}{0,100 M} \times \%100 = \%4,21 \end{aligned}$$

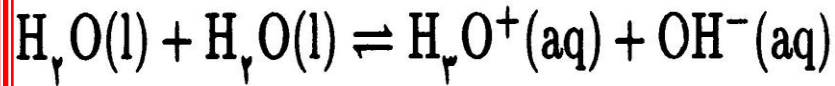




# تعداد های یونی

## ۲-۵ یونش آب

آب خالص ، الکترولیت بسیار ضعیفی است و بر اساس معادله زیر یونیده می شود .



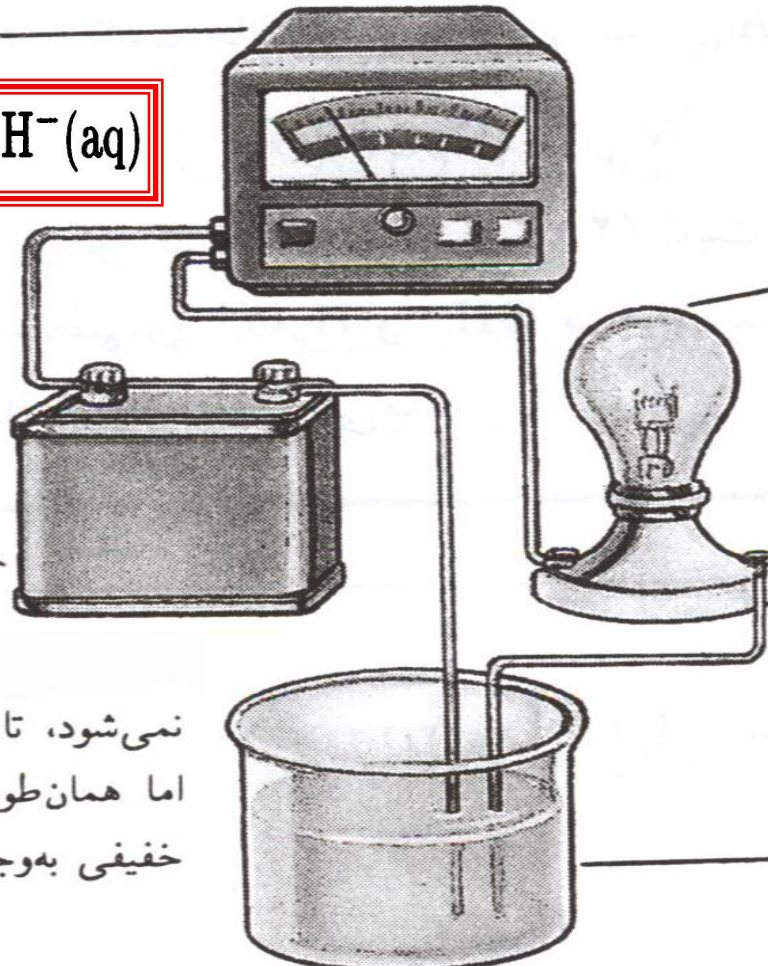
آمپرسنج حساس

باتری

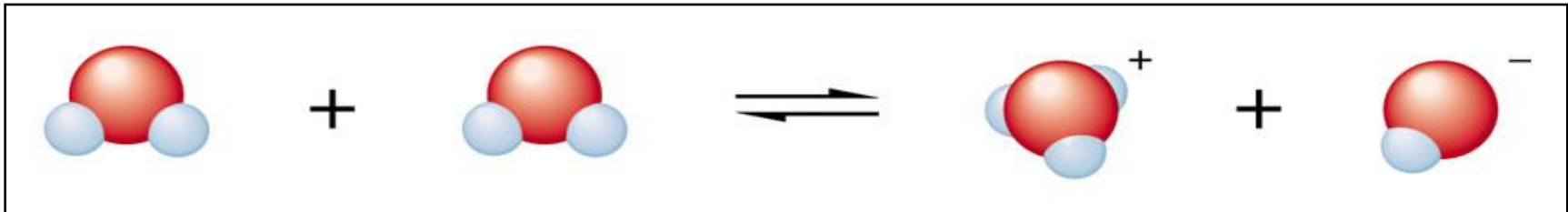
لامپ  
(خاموش است)

آب خالص به اندازه کافی یونیده نمی شود، تا بتواند لامپ را در مدار روشن کند. اما همان طور که آمپرسنج نشان می دهد، جریان خفیفی به وجود می آید.

آب



# تعادل های یونی



$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O][H_2O]}$$

ثابت تعادل آب به صورت مقابل است :

آزمایشهای رسانایی نشان دادند که آب خالص  $1 \times 10^{-7}$  مول  $H_3O^+$  و همین مقدار  $OH^-$  به ازای هر لیتر در دمای اتاق دارد .


$$دما = 25^{\circ}C$$

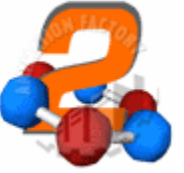
$$K_{eq} = \frac{(1,00 \times 10^{-7})(1,00 \times 10^{-7})}{[H_2O]^2}$$

# تعداد های یونی



یک مول آب ۱۸ گرم جرم دارد. جرم یک لیتر آب خالص نیز ۱۰۰۰ گرم است.


$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1 \text{ mol}}{18,0 \text{ g}} \left| \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ dm}^3} \right. = 55,6 \text{ mol/dm}^3$$


$$K_{\text{eq}} = \frac{(1,00 \times 10^{-7})(1,00 \times 10^{-7})}{(55,6)^2}$$


$$K_{\text{eq}} (55,6)^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14}$$


$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14}$$


$$K_w = K_a \cdot K_b$$



## ۲-۶ مقیاس pH

### pH را مناسب نگاه داریم

برای پیشگیری از برخی مشکلات، pH آب استخر باید حدود ۷٫۴ تا ۷٫۶ نگاه داشته شود. قدرت اسیدی آب استخر باید به میزان کافی بالا باشد که از رشد جلبکها و باکتریها جلوگیری شود. در عین حال، باید به اندازه‌ای پایین باشد که مانع تحریک چشم و پوست شناگران شود. جلبکها عبور جریان آب را در تهویه‌ها مسدود می‌کنند و باعث به‌وجود آمدن بوی نامطبوعی می‌شوند. باکتریها باعث بیماری و عفونت چشم می‌شوند. اگر قدرت اسیدی آب خیلی کم باشد، اثر مواد ضد عفونی‌کننده، به‌ویژه سدیم هیپوکلریت کم می‌شود. قدرت اسیدی بسیار زیاد موجب از بین رفتن رویه دیواره داخلی استخر می‌شود. HCl و NaHSO<sub>4</sub> از مواد شیمیایی هستند که برای بالا بردن قدرت اسیدی به‌کار می‌روند، این مواد یونهای OH<sup>-</sup> اضافی را خنثی می‌کنند. سدیم کربنات برای خنثی کردن یونهای H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> اضافی و کاهش قدرت اسیدی به‌کار می‌رود.

مقیاس  $pH$  معیاری است برای تعیین غلظت یون هیدرونیوم، و به عبارتی قدرت اسیدی محلول  $pH$  عبارت است از لگاریتم منفی  $[H_3O^+]$  که این جمله همواره مثبت است.

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

$pH=7$  نمایان گر محلول خنثی می باشد .

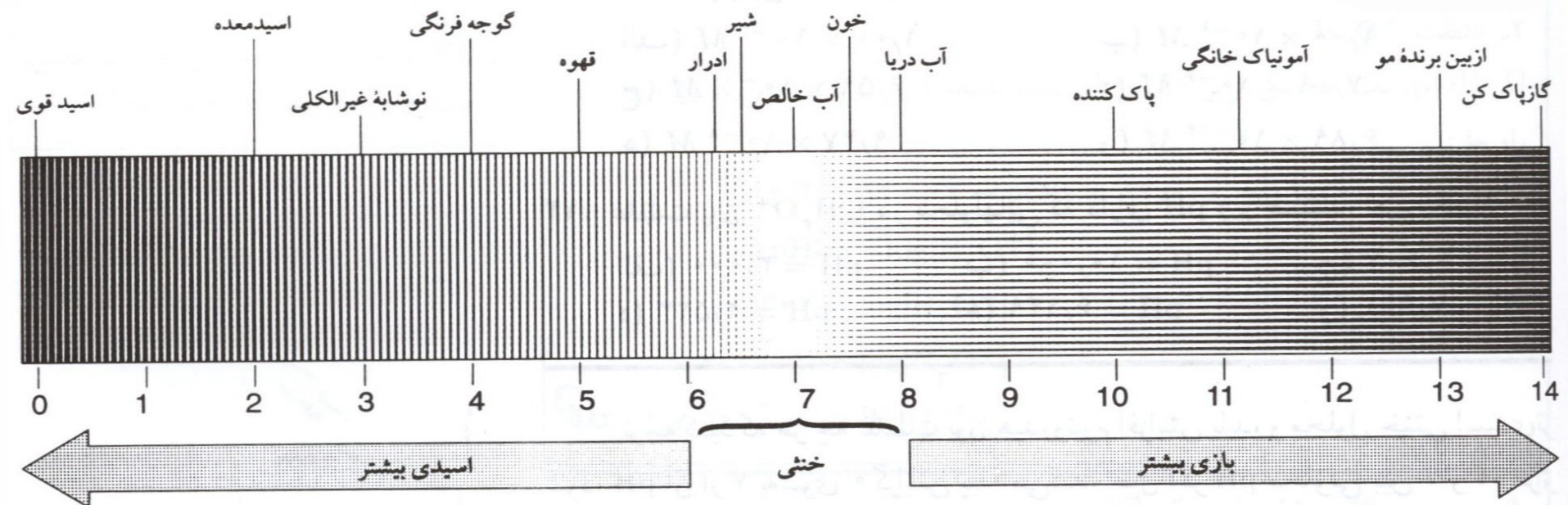
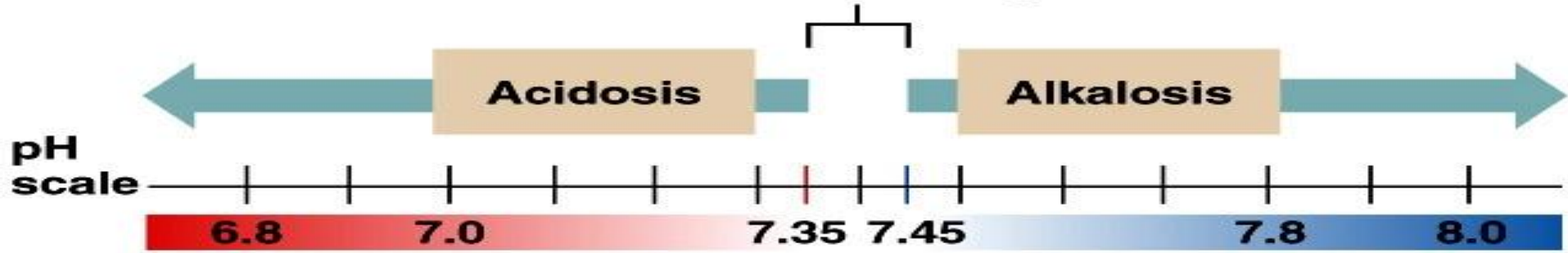
ارتباط شیمی با بهداشت ←



# تعادل های یونی

## pH of arterial blood

Normal pH range



## تعداد های یونی



بر اساس ثابت تفکیک آب داریم:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1,00 \times 10^{-14}$$

$$\log ([H_3O^+][OH^-]) = \log 1,00 \times 10^{-14}$$

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

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

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

توجه کنید که هر چه غلظت یون هیدرونیوم افزایش یابد، و محلول خنثی اسیدی تر شود، pH آن از ۷ به سوی ۰ گرایش پیدا می‌کند. حال اگر pH محلولی بین ۷ و ۱۴ قرار بگیرد، محلول بازی است.



اگر  $pOH$ ، یک محلول برابر  $11,700$  باشد، غلظت یون  $H_3O^+$  را تعیین کنید.  
راه حل:

$$pH = 14,000 - pOH = 14,000 - 11,700 = 2,300$$

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

$$-2,300 = \log[H_3O^+]$$

$$0,700 - 3 = \log[H_3O^+]$$

$$5,01 \times 10^{-3} M = [H_3O^+]$$

$$K_a > K_b$$

$$pH < 7 \text{ (acidic)}$$

$$K_b > K_a$$

$$pH > 7 \text{ (basic)}$$

$$K_a = K_b$$

$$pH = 7 \text{ (neutral)}$$



## تعادل های یونی

### The Relations Among $[H_3O^+]$ , pH, $[OH^-]$ , and pOH



	$[H_3O^+]$	pH	$[OH^-]$	pOH
BASIC	$1.0 \times 10^{-15}$	15.00	$1.0 \times 10^1$	-1.00
	$1.0 \times 10^{-14}$	14.00	$1.0 \times 10^0$	0.00
	$1.0 \times 10^{-13}$	13.00	$1.0 \times 10^{-1}$	1.00
	$1.0 \times 10^{-12}$	12.00	$1.0 \times 10^{-2}$	2.00
	$1.0 \times 10^{-11}$	11.00	$1.0 \times 10^{-3}$	3.00
	$1.0 \times 10^{-10}$	10.00	$1.0 \times 10^{-4}$	4.00
	$1.0 \times 10^{-9}$	9.00	$1.0 \times 10^{-5}$	5.00
	$1.0 \times 10^{-8}$	8.00	$1.0 \times 10^{-6}$	6.00
NEUTRAL	$1.0 \times 10^{-7}$	7.00	$1.0 \times 10^{-7}$	7.00
ACIDIC	$1.0 \times 10^{-6}$	6.00	$1.0 \times 10^{-8}$	8.00
	$1.0 \times 10^{-5}$	5.00	$1.0 \times 10^{-9}$	9.00
	$1.0 \times 10^{-4}$	4.00	$1.0 \times 10^{-10}$	10.00
	$1.0 \times 10^{-3}$	3.00	$1.0 \times 10^{-11}$	11.00
	$1.0 \times 10^{-2}$	2.00	$1.0 \times 10^{-12}$	12.00
	$1.0 \times 10^{-1}$	1.00	$1.0 \times 10^{-13}$	13.00
	$1.0 \times 10^0$	0.00	$1.0 \times 10^{-14}$	14.00
	$1.0 \times 10^1$	-1.00	$1.0 \times 10^{-15}$	15.00

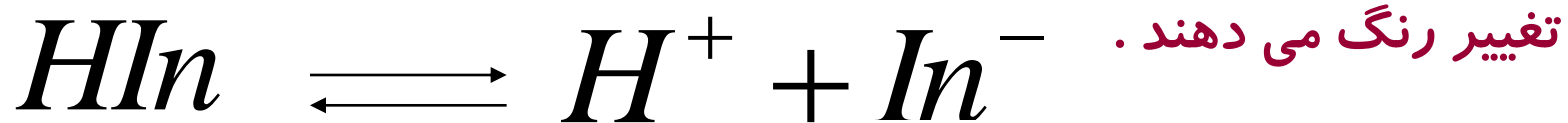




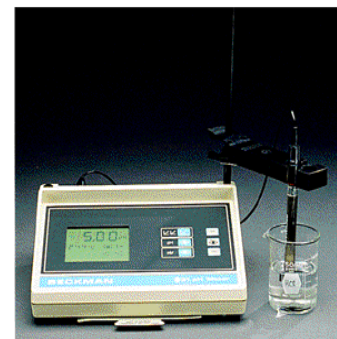
## تعادل های یونی

### ۲-۷ شناساگرها

شناساگرها ، ترکیبات آلی دارای ساختار پیچیده اند که در محلول ، با تغییر  $pH$



$pH$  یک محلول را با استفاده از  $pH$  متر اندازه گیری می کنند .

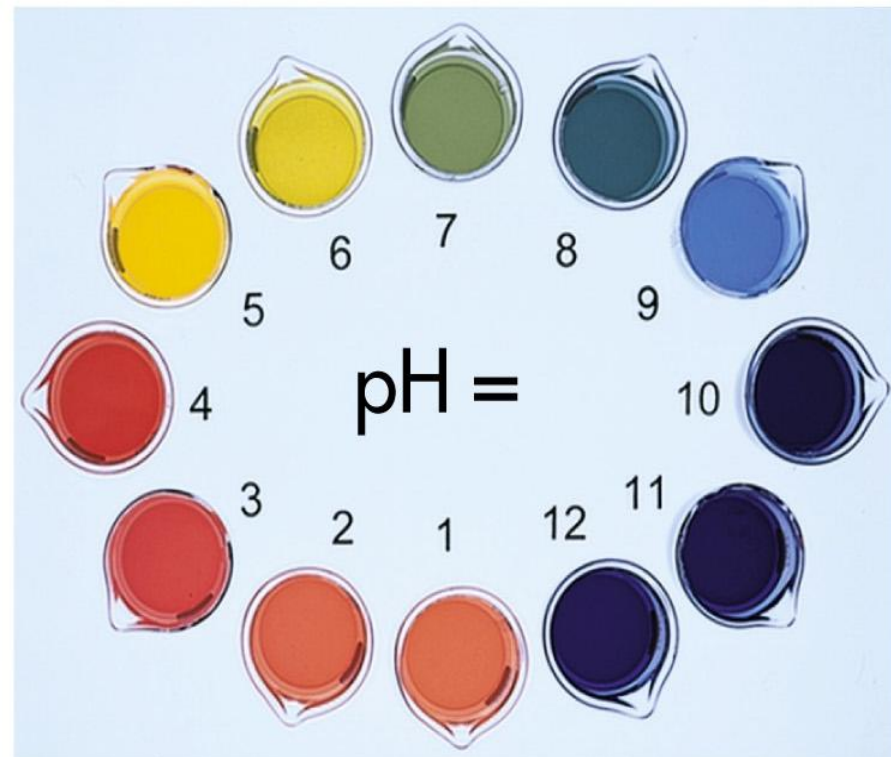


شناساگرها ، اسیدها یا بازهای ضعیفی هستند . به این ترتیب قدرت اسیدی محلول مود نظر در اثر افزایش شناساگر به طور قابل ملاحظه ای تغییر نمی کند .



# تعادل های یونی

(a)



(b)



# تعادل های یونی



## برخی شناساگرها

شناساگر	رنگ اسیدی	دامنه pH برای تغییر رنگ	رنگ قلیایی
ابی تیمول	قرمز	۱٫۲ تا ۲٫۸	زرد
نارنجی متیل	قرمز	۳٫۱ تا ۴٫۵	زرد
سبزرم کرزول	زرد	۳٫۸ تا ۵٫۵	آبی
قرمز متیل	قرمز	۴٫۲ تا ۶٫۳	زرد
لیتموس	قرمز	۵٫۰ تا ۸٫۰	آبی
آبی برم تیمول	زرد	۶٫۰ تا ۷٫۶	آبی
آبی تیمول	زرد	۸٫۰ تا ۹٫۶	آبی
فنول فتالین	بی رنگ	۸٫۳ تا ۱۰٫۰	قرمز
زرد آلزارین	زرد	۱۰٫۰ تا ۱۲٫۱	ارغوانی کمرنگ



## ۸-۲ بافرها

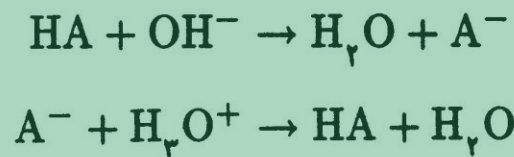


- گاهی لازم است محلولی با یک  $pH$  تهیه و نگهداری شود .
- محلول های بافر توانایی حفظ  $pH$  در یک مقدار نسبتا ثابت حتی در صورتی که مقادیر اسید یا باز به آنها افزوده شود را داراست .
- بافر ها تاب پایداری در برابر افزایش مقادیر زیادی اسید یا قلیا را ندارند .
- محلولهای بافر از یک اسید ضعیف همراه با یکی از نمک های آن یا از یک باز ضعیف همراه با یکی از نمکهای آن تهیه می شوند .

# تعادل های یونی



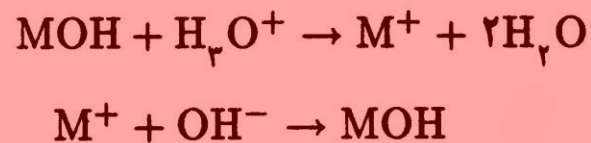
برای اسید ضعیف  $HA$  و نمک آن،  $NaA$ ، که به یونهای  $Na^+$  و  $A^-$  تفکیک می شود، خواهیم داشت



اسید ضعیف،  $HA$ ، با یونهای  $OH^-$  اضافه شده واکنش می دهد. یون منفی  $A^-$  حاصل از نمک، با یونهای  $H_3O^+$  افزوده شده، واکنش می دهند.



برای باز ضعیف  $MOH$  و نمک آن،  $MA$ ، که به یونهای  $M^+$  و  $A^-$  تفکیک می شود، خواهیم داشت



باز ضعیف،  $MOH$ ، با یونهای  $H_3O^+$  افزوده شده، واکنش می دهد. یونهای مثبت،  $M^+$ ، که از نمک تولید می شوند، با یونهای  $OH^-$  افزوده شده، واکنش می دهند.

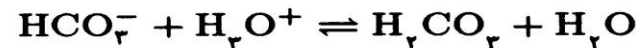


# تعادل های یونی

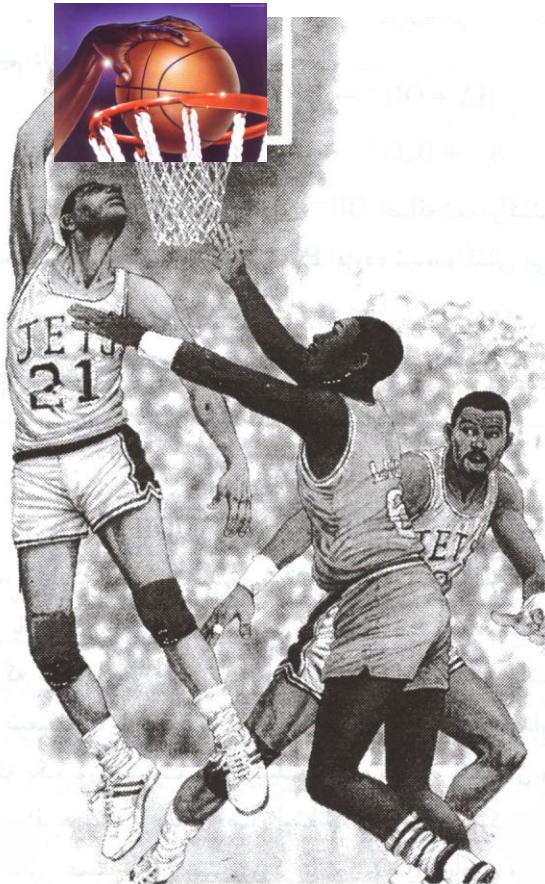


پلی به پزشکی

بافری شدن و تهویه ششی بیش از اندازه ورزشکاران گاهی به علت تهویه ششی بیش از اندازه، حالت بافری خون خود را مختل می کنند. آنان در لحظات اضطراب ناشی از مسابقه و رقابت، سریعتر و عمیق تر از مقدار مورد نیاز نفس می کشند. تهویه بیش از اندازه باعث می شود گاز  $\text{CO}_2$  بیش از مقدار لازم دفع شود، و در نتیجه تعادل کربنیک اسید بدن مختل می شود. براساس اصل لوشاتلیه، بازدمیدن زیاد  $\text{CO}_2$ ، موجب می شود که مطابق واکنش  $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  مقدار بیشتری  $\text{H}_2\text{CO}_3$  تفکیک شود تا  $\text{CO}_2$  از دست رفته جایگزین گردد. با مصرف  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ، تعادل میان کربنیک اسید و یون هیدروژن کربنات به هم می خورد، و  $\text{HCO}_3^-$  مصرف می شود تا  $\text{H}_2\text{CO}_3$  از دست رفته را جبران کند.



سرانجام غلظت  $\text{HCO}_3^-$  به اندازه ای کم می شود که نمی تواند میزان pH سالم و مطلوب خون را تأمین کند. چون مصرف  $\text{HCO}_3^-$  با مصرف  $\text{H}_2\text{O}^+$  همراه است، pH خون بالا می رود (بیشتر بازی می شود). پاسخ بدن به این شرایط، انقباض رگهای خون در مغز است، چون جریان خون به مغز کم می شود ورزشکار دچار سرگیجه و گاه بیهوشی می شود. در این موقع مکانیسم انعکاسی بدن باعث می شود تنفس عادی شود و pH خون به مقدار طبیعی باز می گردد.



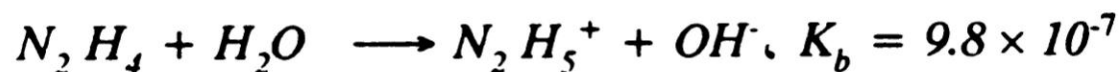


## تعادل های یونی

### مثال

محلول  $0.10 M$  هیدرازین،  $N_2 H_4$ ، حاوی غلظت نامشخصی از هیدرازین هیدروکلرید،  $N_2 H_5^+ CL^-$  است. در صورتی که  $PH$  این محلول  $7.15$  باشد غلظت هیدرازین هیدروکلرید را در محلول معین کنید.

$$POH = 14 - 7.15 = 6.85, [OH^-] = 1.41 \times 10^{-7}$$



$$0.1 \qquad \qquad \qquad ? \qquad \qquad 1.41 \times 10^{-7}$$

$$K_b = \frac{[N_2 H_5^+][OH^-]}{[N_2 H_4]} \Rightarrow 9.8 \times 10^{-7} = \frac{[1.41 \times 10^{-7}][N_2 H_5^+]}{[0.1]}$$

$$\Rightarrow [N_2 H_5^+] = 0.695 M$$



## تعادل های یونی

### مثال

برای تهیه بافر آمونیاک - یون آمونیوم با  $pH$  برابر 9.50 چه غلظت‌هایی باید مورد استفاده قرار گیرد؟

$$pH + pOH = 14 \Rightarrow pOH = 14 - 9.5 = 4.5 \quad [OH^-] = 10^{-4.5} = 3.1622 \times 10^{-5}$$



$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[3.1622 \times 10^{-5}][NH_4^+]}{[NH_3]} \Rightarrow$$

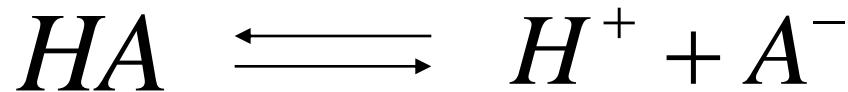
$$\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = 0.56$$





بافر ها در خنثی کردن اسیدها و بازهای افزوده شده هنگامی بیشترین کارایی را دارند که غلظت های  $HA$  و  $A^-$  ( یا  $MOH$  و  $M^+$  ) مساوی باشند .

$pH$  یک بافر را از رابطه زیر نیز می توان بدست آورد :



$$pH = pK_a + \log \left( \frac{[A^-]}{[HA]} \right)$$

$$pH = pK_a + \log \left( \frac{\text{باز}}{\text{اسید}} \right)$$

معادله بالا را معادله " هندرسون - هسل بالش " می نامند



محلولی با افزودن 0.010 مول سدیم نیتريت  $\text{NaNO}_2$  به 100 ml محلول 0.035 M نیترو اسید  $\text{HNO}_2$  تهیه شده است. با فرض این که حجم نهایی محلول 100 ml باشد الف) PH محلول و ب) درصد یونش  $\text{HNO}_2$  را حساب کنید.



$$\text{غلظت } \text{HNO}_2 = 0.035 \text{ M} , PK_a = -\log (4.5 \times 10^{-4}) = 3.346$$

$$\text{غلظت } \text{NO}_2^- = \frac{0.01}{0.1} = 0.1 \text{ M}$$

$$PH = PK_a + \log \frac{\text{NO}_2^-}{\text{HNO}_2} \Rightarrow PH = 3.346 + \log \frac{0.1}{0.035} \Rightarrow$$

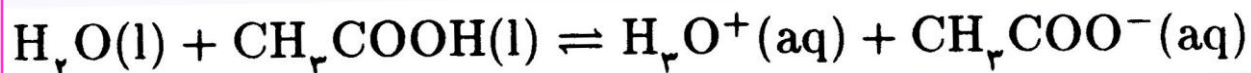
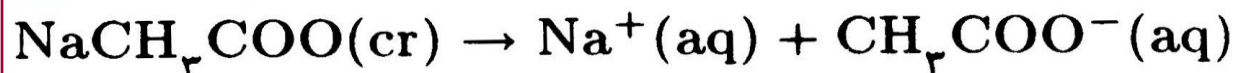
$$PH = 3.8 , [\text{H}^+] = 10^{-3.8} = 1.585 \times 10^{-4}$$

$$\text{درصد یونش} = \frac{1.585 \times 10^{-4}}{0.035} \times 100 = 0.46 \%$$



## تعادل های یونی

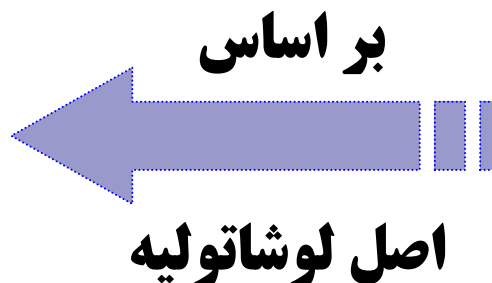
### ۲-۹ اثر یون مشترک



یون استات در استیک اسید و سدیم استات مشترک است .

اثر یون استات بر محلول استیک اسید را اثر یون مشترک می نامند .

واکنش در جهت عکس  
جابه جا می شود .

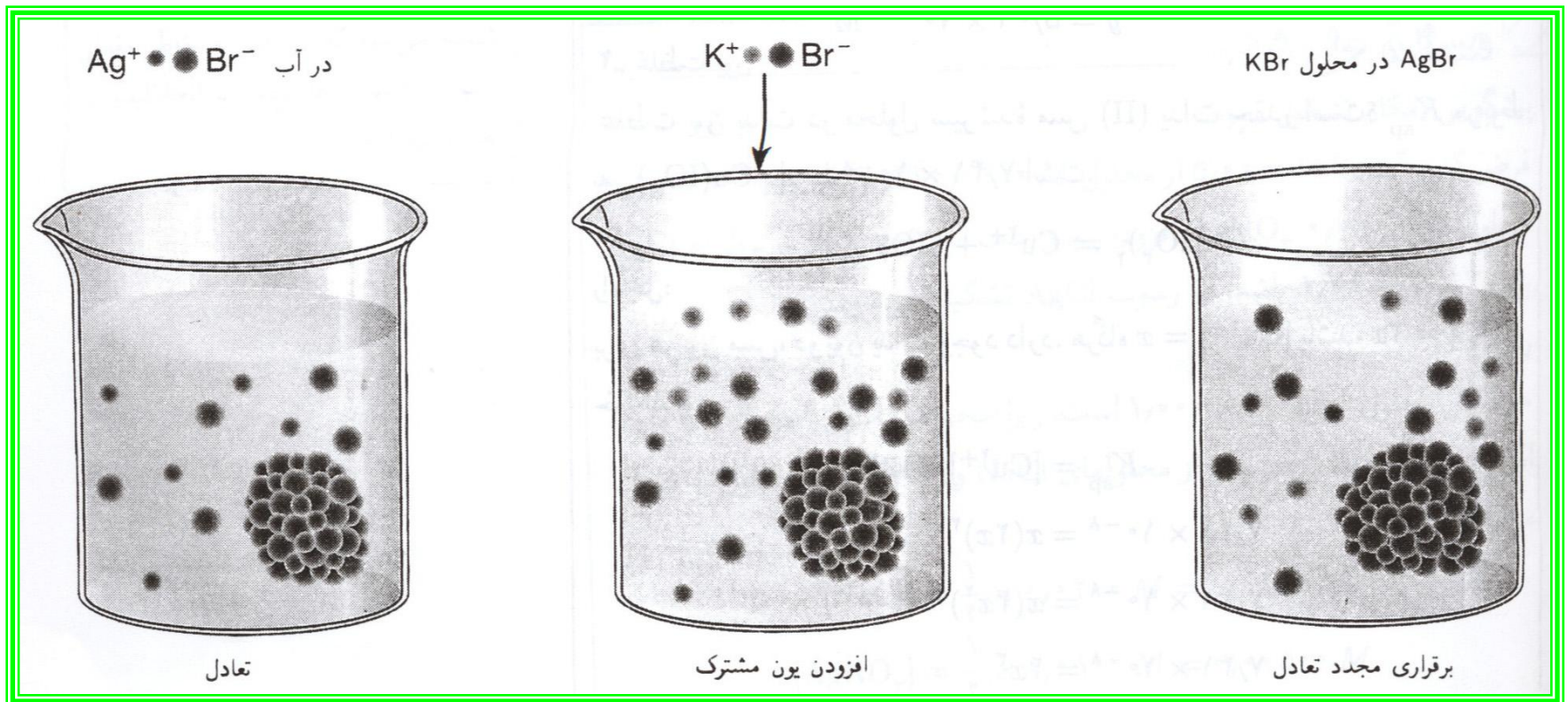


افزودن یک یون مشترک  
موجب زیاد شدن غلظت  
یکی از محصولات یونش  
می شود .



## تعادل های یونی

افزودن یون مشترک  $Br^-$  به سیستم تعادلی  $AgBr$  موجب می شود که همزمان با رسوب مقدار بیشتر  $AgBr$ ، غلظت یون  $Ag^+$  کاسته شود.

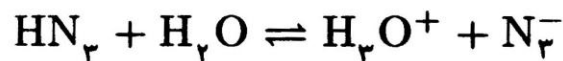




غلظت یون هیدرونیوم در محلولی شامل  $0,10\text{ M}$  هیدرازوئیک اسید،  $\text{HN}_3$ ، و  $0,050\text{ M}$  سدیم آزید،  $\text{NaN}_3$ ، چقدر است؟  $K_a = 1,9 \times 10^{-5}$ .

راه حل:

ابتدا معادله سیستم تعادلی را بنویسید



آنگاه عبارت ثابت تعادل آن را بنویسید.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{N}_3^-]}{[\text{HN}_3]}$$

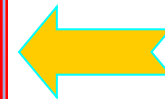
$$1,9 \times 10^{-5} = \frac{[x][x + 0,050]}{[0,10 - x]}$$

چون  $K_a$  برای هیدرازوئیک اسید بسیار کوچک است، می‌توان فرض کرد که بخش اندک آن که یونیده می‌شود، نسبت به مقدار اولیه خیلی کم است. این فرض می‌رساند که مقدار یونهای آزید حاصل نسبت به مقدار به‌دست آمده از نمک، بسیار کم است. در نتیجه، می‌توان مقدار  $x$  را در  $x + 0,050$  و در  $0,10 - x$  حذف کرد

$$1,9 \times 10^{-5} = \frac{[0,050x]}{[0,10]}$$

$$x = 3,8 \times 10^{-5}\text{ M}$$

>> مثال :





## مثال : «

غلظت  $H^+$  در یک محلول  $0.10 M$  اسید استیک که نسبت به سدیم استات ( $NaC_2H_3O_2$ )،  $0.15 M$  است، را به دست آورید.



$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]}$$

$$= \frac{[H^+](0.15)}{(0.10)}$$

$$[H^+] = 1.2 \times 10^{-5} M$$

## تعادل های یونی



غلظت یون هیدروکسید در محلول حاصل از حل کردن  $0.20 \text{ mol}$  را  
آمونیم کلرید ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) در  $100 \text{ mL}$  از آمونیاک  $0.15 \text{ M}$  را  
به دست آورید. فرض کنید که افزایش آمونیم کلرید جامد، حجم محلول  
را تغییر نمی دهد.

حل

آمونیم کلرید، یک الکترولیت قوی است. عده مول های  $\text{NH}_4^+$  در یک  
لیتر از محلول  $\text{NH}_4\text{Cl}$  افزوده شده

$$? \text{ mol NH}_4^+ = 1000 \text{ mL محلول} \left( \frac{0.020 \text{ mol NH}_4^+}{100. \text{ mL محلول}} \right) = 0.20 \text{ mol NH}_4^+$$

بنابراین، غلظت  $\text{NH}_4^+$ ، برابر  $0.20 \text{ M}$  است:



$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$
$$= \frac{(0.20)[\text{OH}^-]}{(0.15)}$$

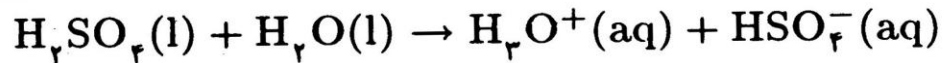
$$[\text{OH}^-] = 1.4 \times 10^{-5} \text{ M}$$

>> مثال

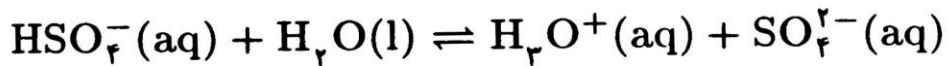


## ۱-۲ اسیدهای چند پروتونی

یک اسید چند پروتونی اسیدی است که بیش از یک اتم هیدروژن قابل یونش دارد.



به آسانی یونیده می شود  
(اسید قوی)



اندکی یونیده می شود  
(اسید ضعیف)



مربکبات سیتریک اسید فراوان دارند.  
سیتریک اسید، یک اسید سه پروتونی است که سه اتم هیدروژن قابل یونیده شدن دارد. این ماده نوعی اسید آلی است که سه گروه کربوکسیل دارد.

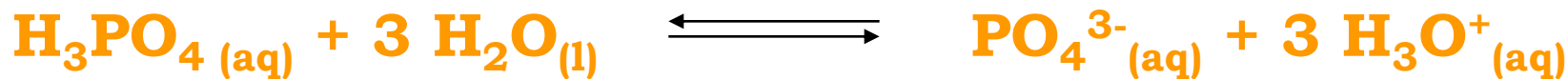
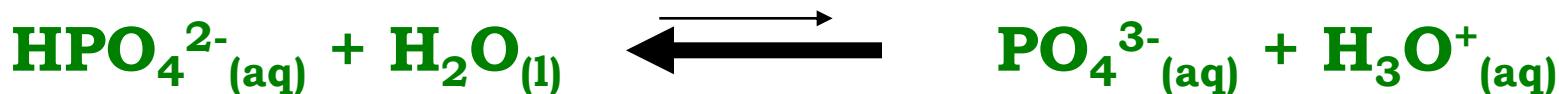
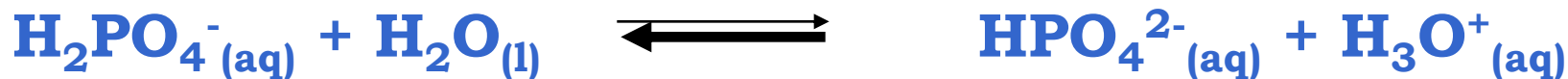
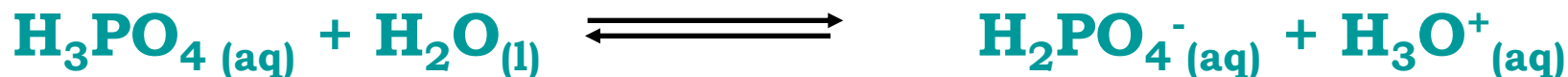




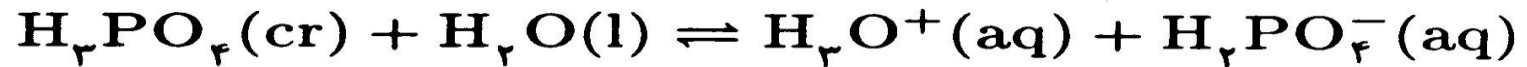
## تعادل های یونی

اسید فسفریک یک اسید سه پروتونی است .

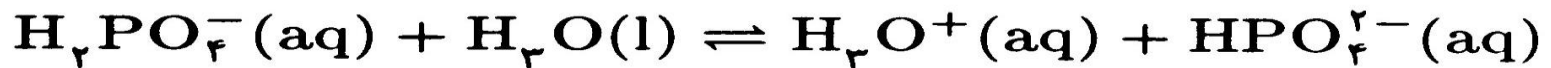
این اسید به صورت زیر یونیده می شود :



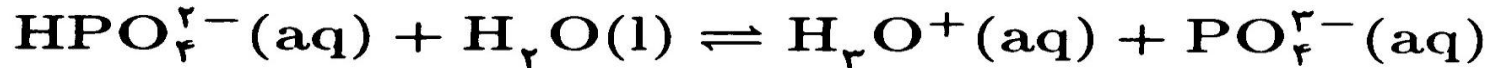
## تعادل های یونی



$$K_a = 7,08 \times 10^{-3}$$



$$K_a = 6,31 \times 10^{-8}$$



$$K_a = 4,17 \times 10^{-13}$$

اسید یونیده شده در هر مرحله ،  
ضعیف تر از اسید یونیده شده در  
مرحله قبل است .



در هر یک از مراحل متوالی ،  
 $K_a$  کوچکتر می شود



## تعادل های یونی

### Stepwise Dissociation Constants for Several Common Polyprotic Acids

Name	Formula	$K_{a_1}$	$K_{a_2}$	$K_{a_3}$
Phosphoric acid	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$7.5 \times 10^{-3}$	$6.2 \times 10^{-8}$	$4.8 \times 10^{-13}$
Arsenic acid	$\text{H}_3\text{AsO}_4$	$5 \times 10^{-3}$	$8 \times 10^{-8}$	$6 \times 10^{-10}$
Carbonic acid*	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$4.3 \times 10^{-7}$	$4.8 \times 10^{-11}$	
Sulfuric acid	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Large	$1.2 \times 10^{-2}$	
Sulfurous acid	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$1.5 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-7}$	
Hydrosulfuric acid <sup>†</sup>	$\text{H}_2\text{S}$	$1.0 \times 10^{-7}$	$\approx 10^{-19}$	
Oxalic acid	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$6.5 \times 10^{-2}$	$6.1 \times 10^{-5}$	
Ascorbic acid (vitamin C)	$\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$	$7.9 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-12}$	

\*This is really  $\text{CO}_2(aq)$ .

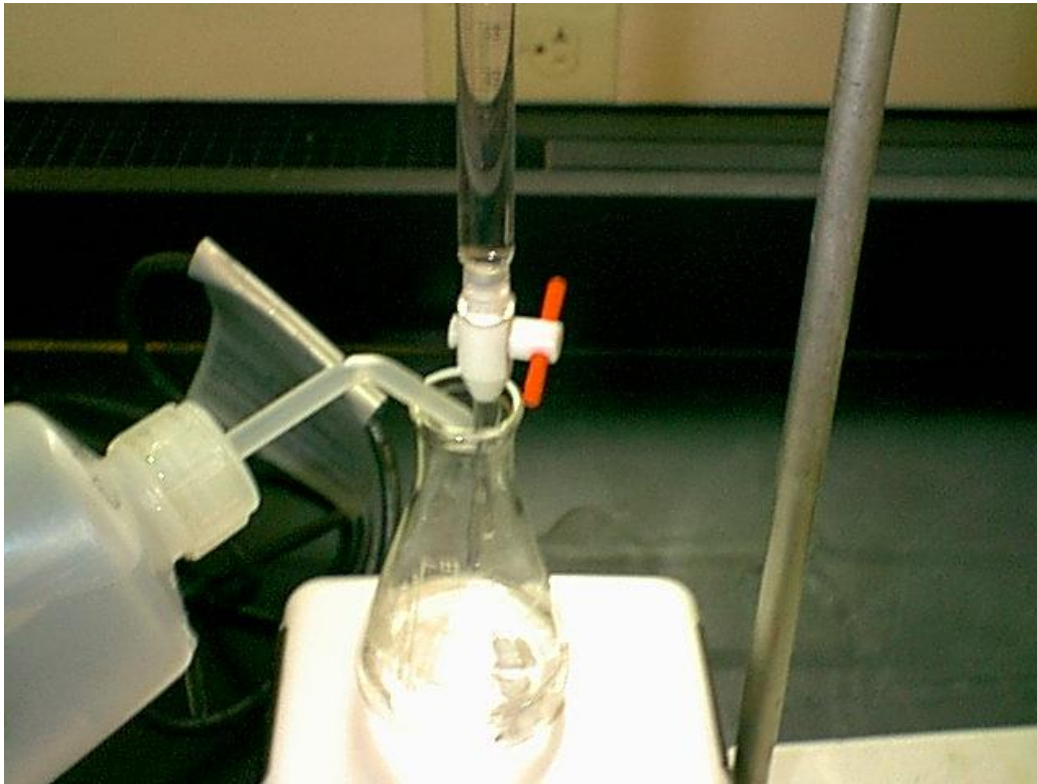
<sup>†</sup>The  $K_{a_2}$  value for  $\text{H}_2\text{S}$  is quite uncertain. Its small size makes it very difficult to measure.



## تعداد های یونی

### ۱۱-۲ تیتراسیون

اغلب ضرورت دارد که غلظت یک محلول را اندازه گیری کنیم .



تیتراسیون یک روش  
آزمایشگاهی است که در آن  
از یک محلول استاندارد برای  
تشخیص غلظت محلول دیگر  
استفاده می شود .

محلول استاندارد ، محلولی است با غلظت معلوم



## تعداد های یونی

برای انجام عمل تیتراژ، یک بورت را با محلولی استاندارد پر می‌کنیم، آنگاه اندکی شناساگر را به محلولی با حجم معلوم و غلظت مجهول می‌افزاییم. شیر بورت را باز می‌کنیم تا محلول استاندارد به آرامی در محلولی که می‌خواهیم تیتراژ شود، بریزد. در طول این مدت محلول را هم می‌زنیم. سرانجام لحظه‌ای فرا می‌رسد که با ریختن یک قطره دیگر از محلول، تغییر رنگ صورت می‌گیرد، که نشان‌دهنده نقطه پایانی واکنش است.



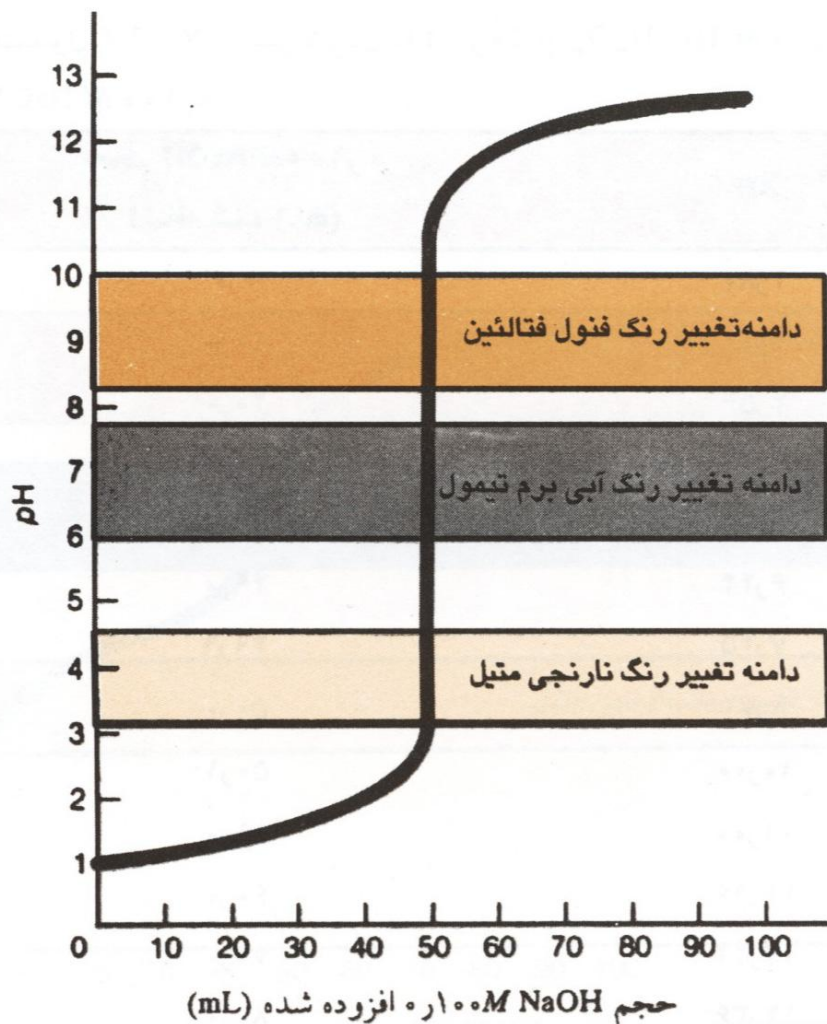
# تعادل های یونی





## تعادل های یونی

در تیتراسیون ، از مواد رنگی معروف  
به شناساگرها جهت تعیین نقطه پایانی  
استفاده می کنیم .



در نقطه پایانی ، مقدار  
مشخصی از محلول استاندارد  
مصرف می شود تا به طور  
کامل با محول تیترا شده  
واکنش دهد .

تیترا کردن 50 mL از  $0.1\text{ M HCl}$  با  $0.1\text{ M NaOH}$



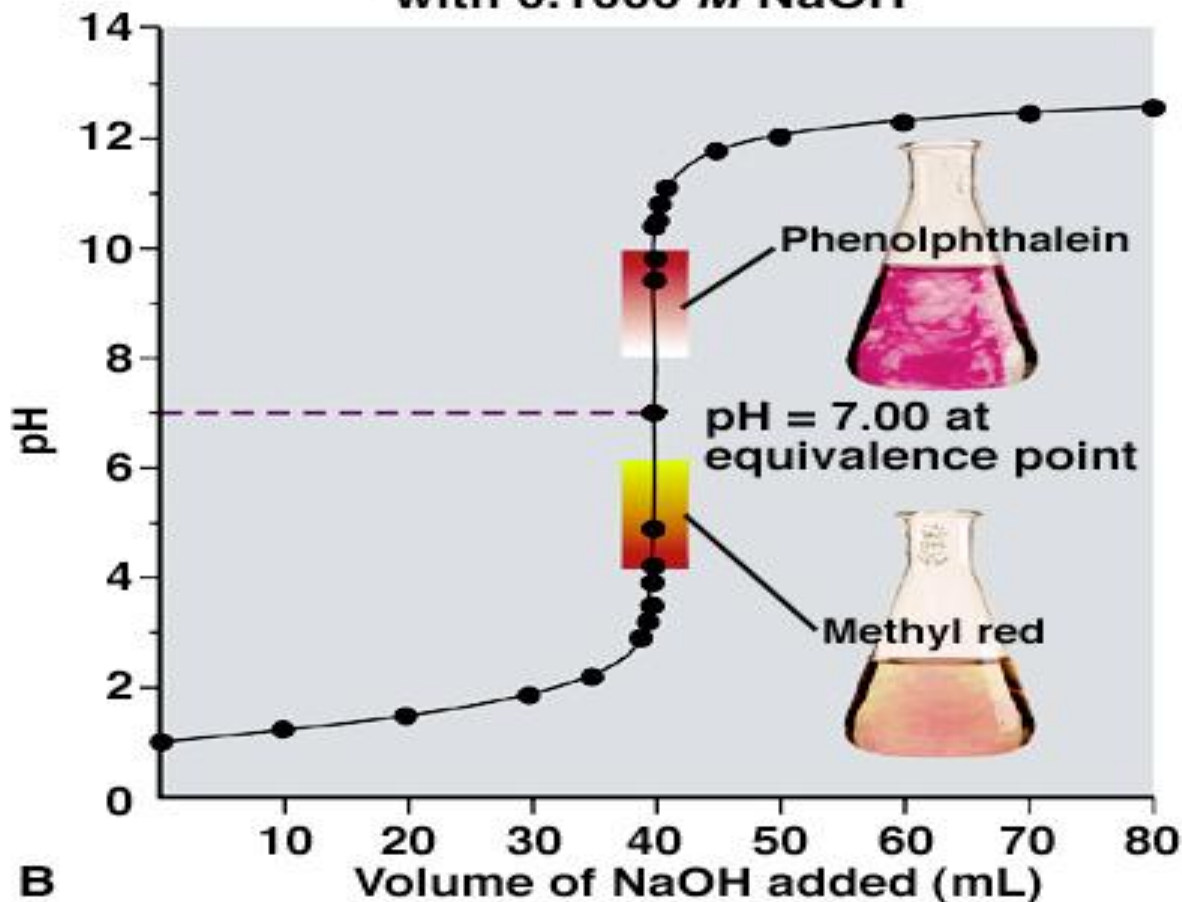
# تعادل های یونی

## نمودار تیتراسیون اسید قوی و باز قوی

Volume of NaOH added (mL)	pH
00.00	1.00
10.00	1.22
20.00	1.48
30.00	1.85
35.00	2.18
39.00	2.89
39.50	3.20
39.75	3.50
39.90	3.90
39.95	4.20
39.99	4.90
40.00	7.00
40.01	9.40
40.05	9.80
40.10	10.40
40.25	10.50
40.50	10.79
41.00	11.09
45.00	11.76
50.00	12.05
60.00	12.30
70.00	12.43
80.00	12.52

A

Titration of 40.00 mL of 0.1000 M HCl with 0.1000 M NaOH



B



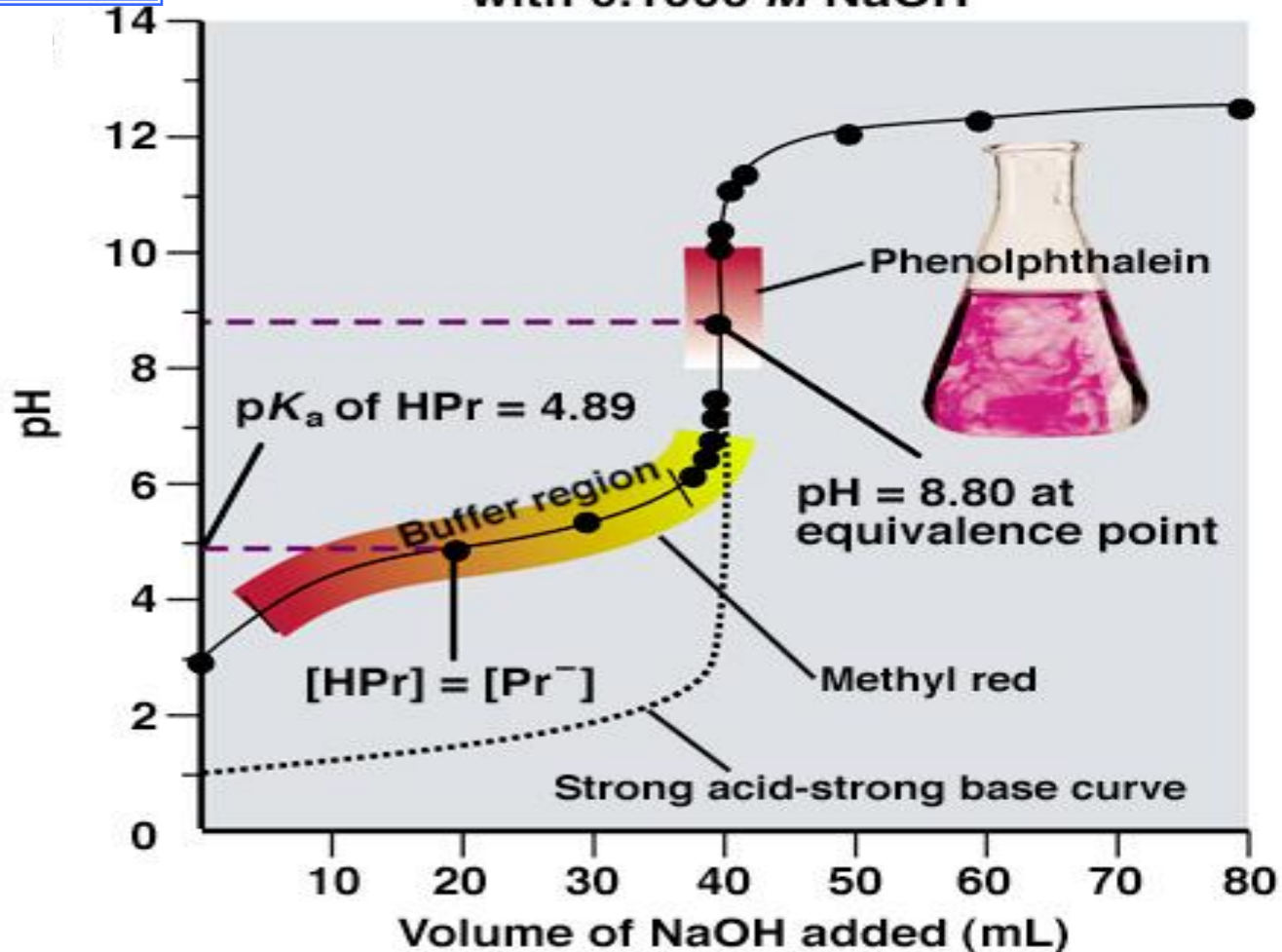


# تعادل های یونی

**HPr = Propionic Acid**

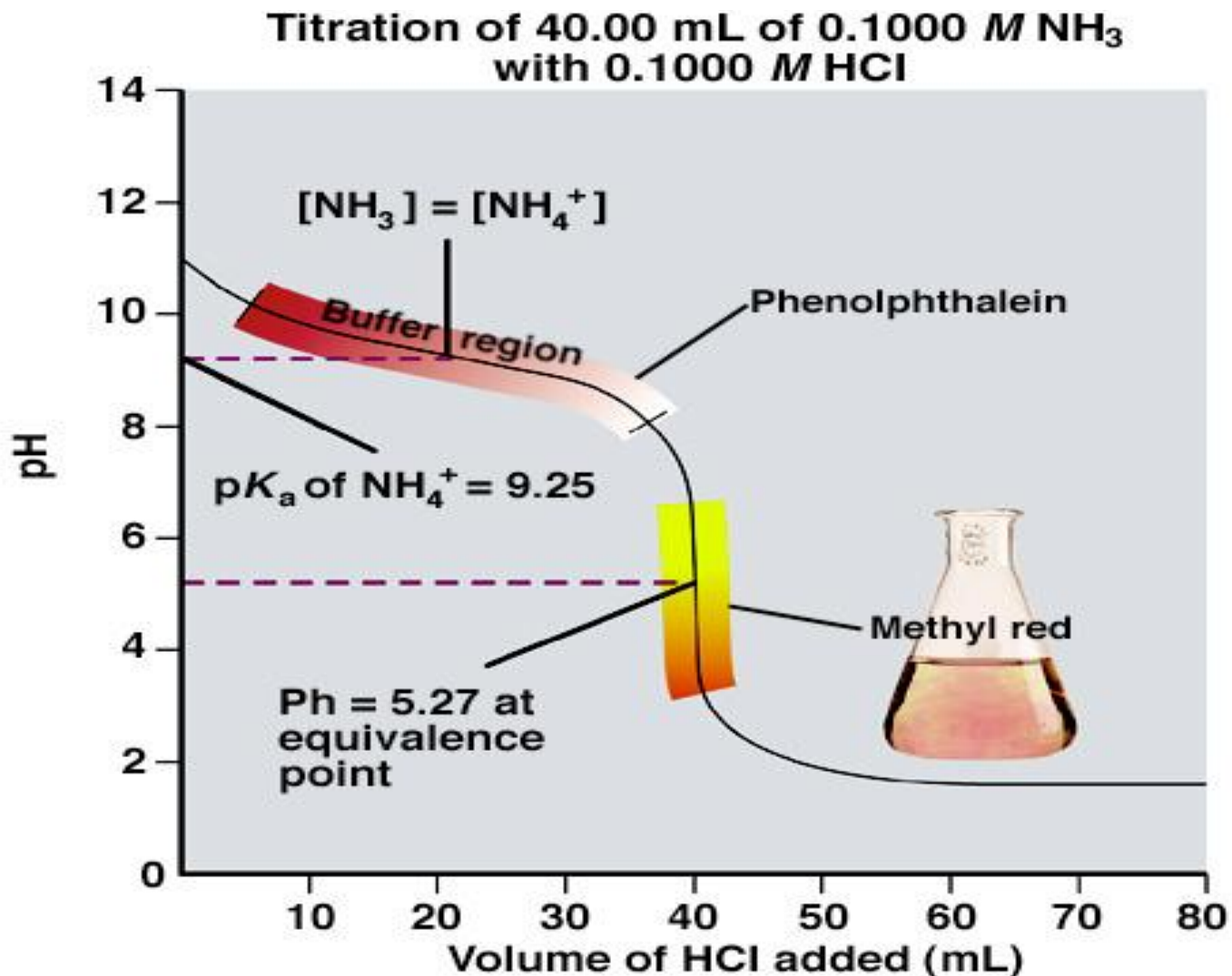
نمودار  
تیتراسیون  
اسید ضعیف  
و باز قوی

Titration of 40.00 mL of 0.1000 M HPr with 0.1000 M NaOH





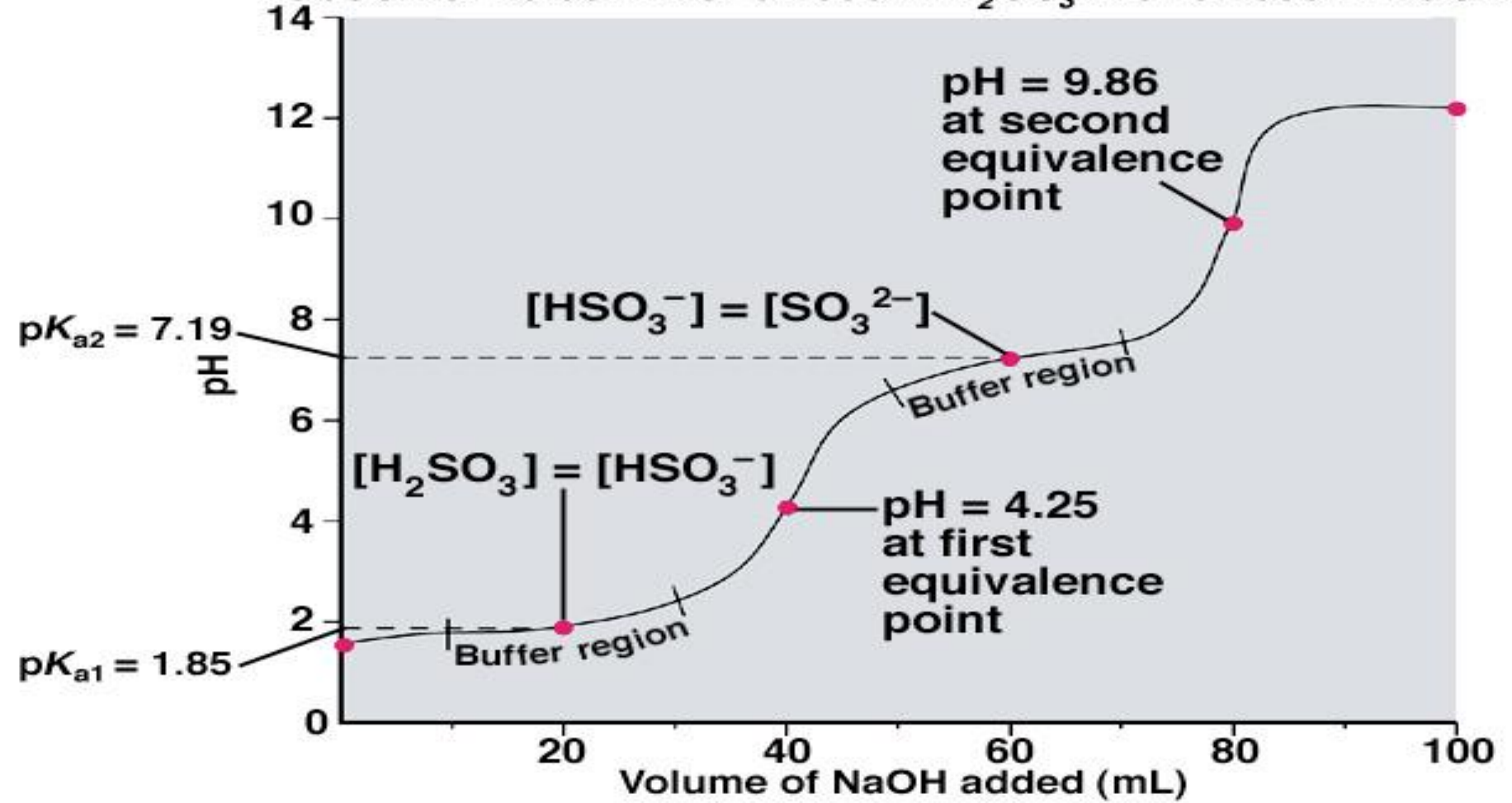
## نمودار تیتراسیون اسید قوی و باز ضعیف





## نمودار تیتراسیون یک اسید چند پروتونی

Titration of 40.00 mL of 0.1000 M  $\text{H}_2\text{SO}_3$  with 0.1000 M NaOH



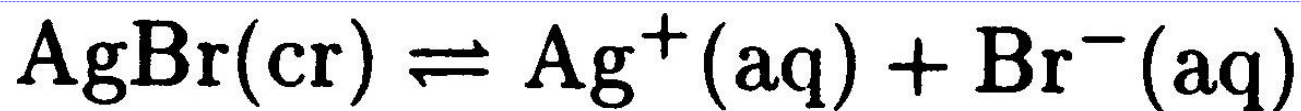




## تعادل های یونی

۱۲-۲ ثابت حاصل ضرب انحلال پذیری ( $K_{sp}$ )

معادله حالت تعادلی برای محلول سیر شده نقره برمید به صورت زیر است :



ثابت تعادل این سیستم عبارت است از :

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Br}^-]}{[\text{AgBr}]}$$



## تعدادل های یونی

چون غلظت جسم جامد **AgBr** ثابت است داریم :

$$K_{eq}[\text{AgBr}] = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Br}^-][\text{AgBr}]}{[\text{AgBr}]}$$

$$K_{eq}[\text{AgBr}] = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$$

جمله  $K_{eq}[\text{AgBr}]$  ثابت است . این ثابت جدید ،  
ثابت حاصلضرب انحلال پذیری  $K_{sp}$  نامیده می شود .

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



## تعداد های یونی

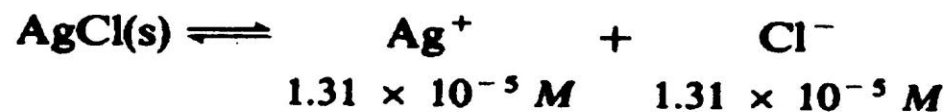
مثال : «««

در  $25^{\circ}\text{C}$ ، مقدار  $0.00188\text{ g AgCl}$  در یک لیتر آب حل می شود.  $K_{\text{SP}}$   $\text{AgCl}$  را محاسبه کنید.

حل  
عده مول های  $\text{AgCl}$  (وزن فرمولی،  $143$ ) حل شده در یک لیتر آب برابر است با:

$$\begin{aligned} ? \text{ mol AgCl} &= 0.00188 \text{ g AgCl} \left( \frac{1 \text{ mol AgCl}}{143 \text{ g AgCl}} \right) \\ &= 1.31 \times 10^{-5} \text{ mol AgCl} \end{aligned}$$

برای هر مول  $\text{AgCl}$  حل شده،  $1 \text{ mol Ag}^+$  و  $1 \text{ mol Cl}^-$  در یک لیتر تشکیل می شود:

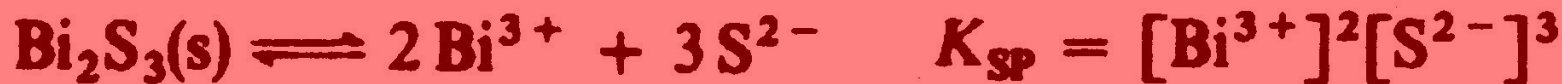


$$\begin{aligned} K_{\text{SP}} &= [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \\ &= (1.31 \times 10^{-5})^2 \\ &= 1.7 \times 10^{-10} \end{aligned}$$



## محاسبه $K_{sp}$ در ترکیباتی با بیش از دو یون

برای نمک‌هایی که بیش از دو یون در فرمول داشته باشند، غلظت‌های یونی را باید به توان ضرایب معادله شیمیایی موازنه شده برسانیم:





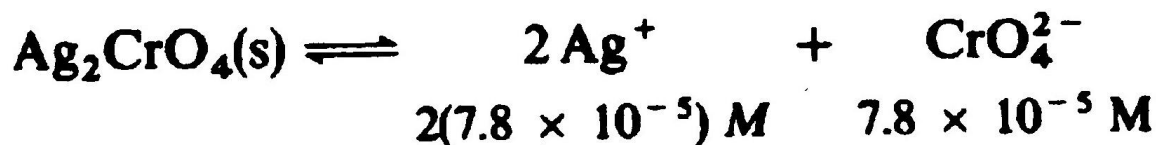


## مثال :

در دمای  $25^{\circ}\text{C}$ ، مقدار  $7.8 \times 10^{-5} \text{ mol}$  نقره کرومات در یک لیتر آب حل می شود.  $K_{SP}$  را برای  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  به دست آورید.

حل

برای هر مول از  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  حل شده، ۲ مول  $\text{Ag}^+$  و ۱ مول  $\text{CrO}_4^{2-}$  تشکیل می شود، بنابراین



$$\begin{aligned} K_{SP} &= [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] \\ &= (1.56 \times 10^{-4})^2(7.8 \times 10^{-5}) \\ &= 1.9 \times 10^{-12} \end{aligned}$$



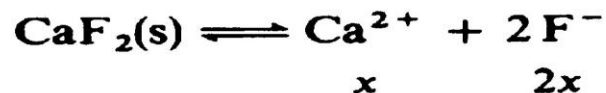
## تعادل های یونی

مثال : «««

مقدار  $K_{SP}$  برای  $\text{CaF}_2$  در  $25^\circ\text{C}$ ،  $3.9 \times 10^{-11}$  است. غلظت  $\text{Ca}^{2+}$  و  $\text{F}^-$  در محلول سیرشده را به دست آورید. چند گرم کلسیم فلوئورید در 100 mL آب در  $25^\circ\text{C}$  حل می شود؟

حل

در برابر با انحلال پذیری مولی  $\text{CaF}_2$  می گیریم:



$$K_{SP} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 3.9 \times 10^{-11}$$

$$x(2x)^2 = 3.9 \times 10^{-11}$$

$$4x^3 = 3.9 \times 10^{-11}$$

$$x = 2.1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

بنابراین،

$$[\text{Ca}^{2+}] = x = 2.1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{F}^-] = 2x = 4.2 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$? \text{ g CaF}_2 = 100. \text{ mL H}_2\text{O} \left( \frac{2.1 \times 10^{-4} \text{ mol CaF}_2}{1000 \text{ mL H}_2\text{O}} \right) \left( \frac{78 \text{ g CaF}_2}{1 \text{ mol CaF}_2} \right)$$

$$= 1.6 \times 10^{-3} \text{ g CaF}_2$$



## ۱۳-۲ حاصل ضرب یونی ( $Q$ )

• هنگامی که مقادیر غلظت یون های یک محلول نمک را در معادله ای شبیه به معادله  $K_{sp}$  آن نمک قرار دهیم ، نتیجه را حاصل ضرب یونی محلول می نامیم .

$Q < K_{sp}$  ← این محلول سیر نشده می باشد

$Q > K_{sp}$  ← این محلول فوق اشباع می باشد

$Q = K_{sp}$  ← این محلول سیر شده می باشد

مقایسه بین  $Q$  و  $K_{sp}$



## تعادل های یونی

### مثال : «««

مقدار  $K_{sp}$  از  $BaSO_4$  برابر با  $1.5 \times 10^{-9}$  است. انحلال پذیری  $BaSO_4$  در محلول  $Na_2SO_4$   $0.050 M$  چقدر است؟ (در  $25^\circ C$ ، محلول سیر شده  $BaSO_4$ ،  $3.9 \times 10^{-5} M$  است.)

حل

یون  $SO_4^{2-}$  حاصل از  $BaSO_4$  در مقایسه با  $[SO_4^{2-}]$  موجود در محلول ( $5.0 \times 10^{-2} M$ )، قابل صرف نظر کردن است:

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

$$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1.5 \times 10^{-9}$$

$$[Ba^{2+}](5.0 \times 10^{-2}) = 1.5 \times 10^{-9}$$

$$[Ba^{2+}] = 3.0 \times 10^{-8} M$$

انحلال پذیری  $BaSO_4$  به علت اثر یون مشترک، از  $3.9 \times 10^{-5} M$  به  $3.0 \times 10^{-8} M$  کاهش پیدا کرده است.

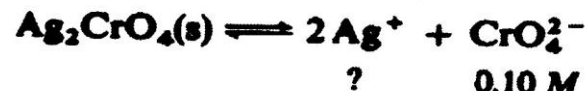
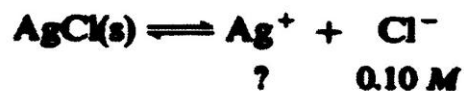


## مثال

محلولی نسبت به  $\text{Cl}^-$ ،  $0.10\text{ M}$  و نسبت به  $\text{CrO}_4^{2-}$ ،  $0.10\text{ M}$  است. اگر  $\text{AgNO}_3$  جامد به تدریج به این محلول افزوده شود، کدامیک زودتر رسوب خواهد کرد،  $\text{AgCl}$  یا  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ؟ فرض کنید که افزایش  $\text{AgNO}_3$ ، حجم محلول را تغییر نمی‌دهد. برای  $\text{AgCl}$ ،  $K_{\text{SP}} = 1.7 \times 10^{-10}$ ؛ برای  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ،  $K_{\text{SP}} = 1.9 \times 10^{-12}$  است.

## حل

در ابتدای تشکیل یک رسوب، حاصل ضرب یونی مربوط به آن، اندکی از  $K_{\text{SP}}$  جامد بیشتر شده است. بنابراین، غلظت  $\text{Ag}^+$  لازم برای رسوب دادن  $\text{AgCl}$  و  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  را به صورت زیر محاسبه می‌کنیم:



$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.7 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 1.9 \times 10^{-12}$$

$$[\text{Ag}^+](0.10) = 1.7 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+]^2(0.10) = 1.9 \times 10^{-12}$$

$$[\text{Ag}^+] = 1.7 \times 10^{-9}\text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+]^2 = 1.9 \times 10^{-11}$$

$$[\text{Ag}^+] = 4.4 \times 10^{-6}\text{ M}$$

به این ترتیب، ابتدا  $\text{AgCl}$  رسوب خواهد داد.



# ۱۴-۲ تعادل یون های کمپلکس

یون کمپلکس ، تجمعی شامل یک کاتیون فلزی مرکزی (اغلب یک یون فلز واسطه ) احاطه شده با عده ای از لیگاند هاست .

لیگاند های یک کمپلکس ممکن است آنیون ، مولکول ، یا ترکیبی از این دو باشند .

نمونه هایی از یون کمپلکس عبارتند از:  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  ،  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  ،

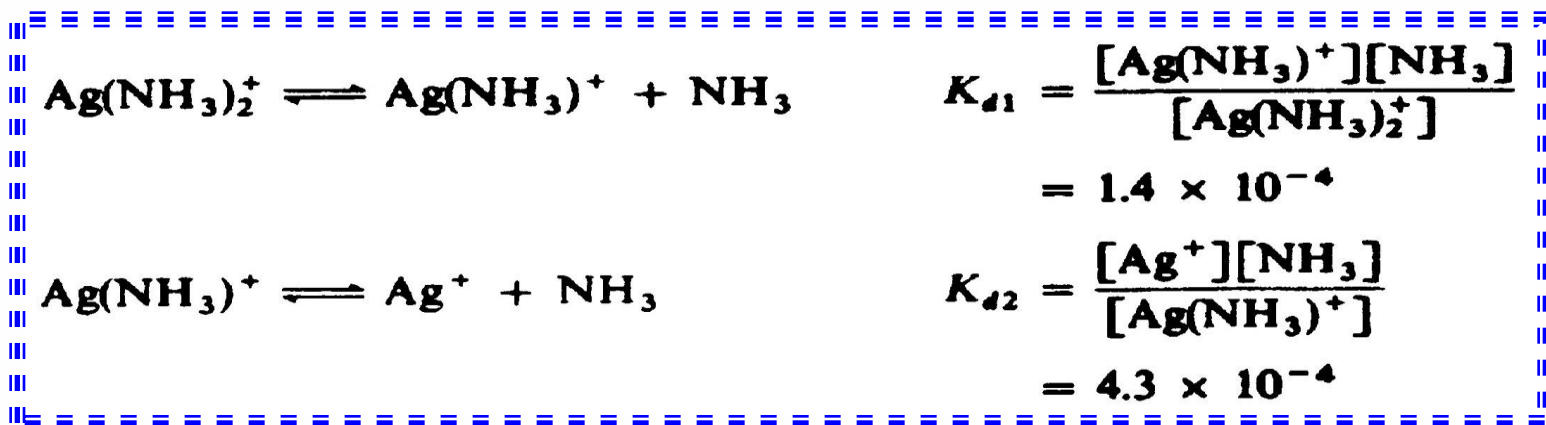
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$  ،  $\text{CdCl}_4^{2-}$  ،  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  ،  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  ،  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  ،

$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  و  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  .

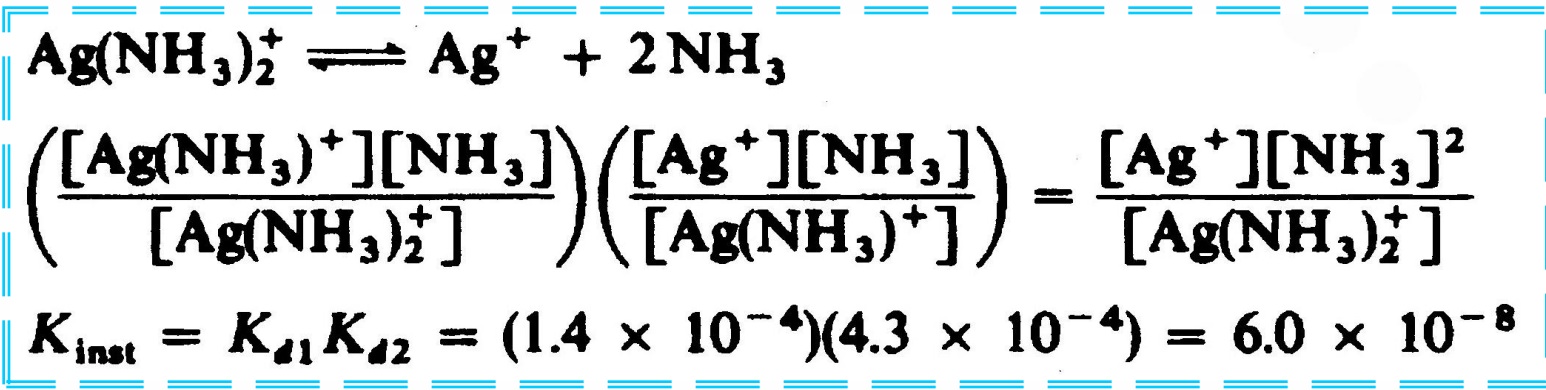


## تعداد های یونی

تفکیک یک یون کمپلکس مرحله به مرحله صورت می گیرد .



حاصل ضرب دو ثابت تفکیک را ثابت ناپایداری می نامند .

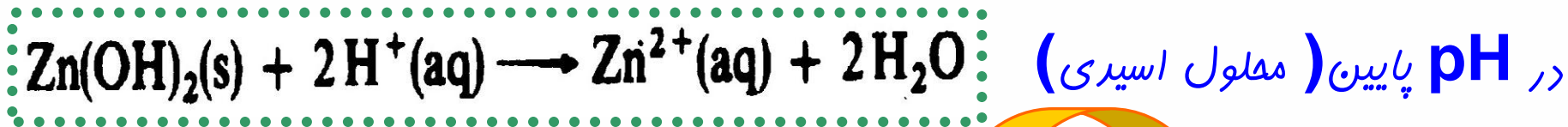


عکس ثابت تفکیک ، ثابت تشکیل یا ثابت پایداری نام دارد .

## ۱۵-۲ آمفوترها

هیدروکسید فلزات معینی می توانند نقش اسید یا باز داشته باشند ، و به هیدروکسید های دو خصلتی یا آمفوتری مشهورند .

این ترکیبات در آب انحلال ناپذیرند و در محلول هایی با **pH** بالا یا **pH** پایین حل می شود .







## تعادل های یونی ( بخش سوم )

ماری انجل پنینگتون

Mary Engle Pennington (۱۸۷۲-۱۹۵۲)

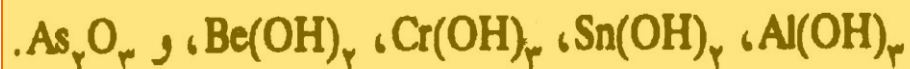
ماری انجل پنینگتون از ۱۲ سالگی به شیمی دارویی علاقه نشان داد. او در سال ۱۸۹۰ وارد دانشگاه پنسیلوانیا شد و در عرض دو سال درسهای مربوط به دوره لیسانس را گذراند. اما به علت زن بودن! درجه لیسانس به او اعطا نشد. جالب آنکه او سرسختانه درجه دکترا (Ph.D) خود را در شیمی در سال ۱۸۹۵ دریافت کرد. ماری انجل پنینگتون کار خود را با انجام دادن تجزیه و تحلیلهای باکتری شناختی برای پزشکان محلی آغاز کرد و سرانجام سرپرستی آزمایشگاه پژوهش در مواد غذایی وابسته به وزارت کشاورزی ایالات متحده را عهده دار شد و روشهایی برای جلوگیری از فساد مواد غذایی ابداع کرد.



اکسید مربوط به یک هیدروکسید دو خصلتی نیز به همین شیوه واکنش می دهد .



نمونه های دیگر از ترکیبات دو خصلتی (آمفوتری) عبارتند از



# فهرست مطالب فصل سوم :

۵-۱ اکسایش و کاهش

۵-۲ عدد اکسایش

۵-۳ عوامل اکسنده و کاهشنده

۵-۴ واکنش های اکسایش و کاهش

# ادامه فهرست مطالب :

۳-۵ رسانایی فلزی و اختلاف پتانسیل

۳-۶ رسانش الکتریکی

۳-۷ انواع پیل های الکترو شیمیایی

۳-۸ الکترو لیز

۳-۹ سلول ولتایی

۳-۱۰ بیان طرح پیل ها

۳-۱۱ انواع پیل های ولتایی تجاری

# ادامه فهرست مطالب :

۱۲-۳ نیروی محرکه الکتریکی

۱۳-۳ پتانسیل الکتروود و پتانسیل استاندارد الکتروود

۱۴-۳ الکتروود استاندارد هیدروژن

۱۵-۳ پتانسیل پیل

۱۶-۳ تاثیر غلظت بر پتانسیل

فصل سوم :

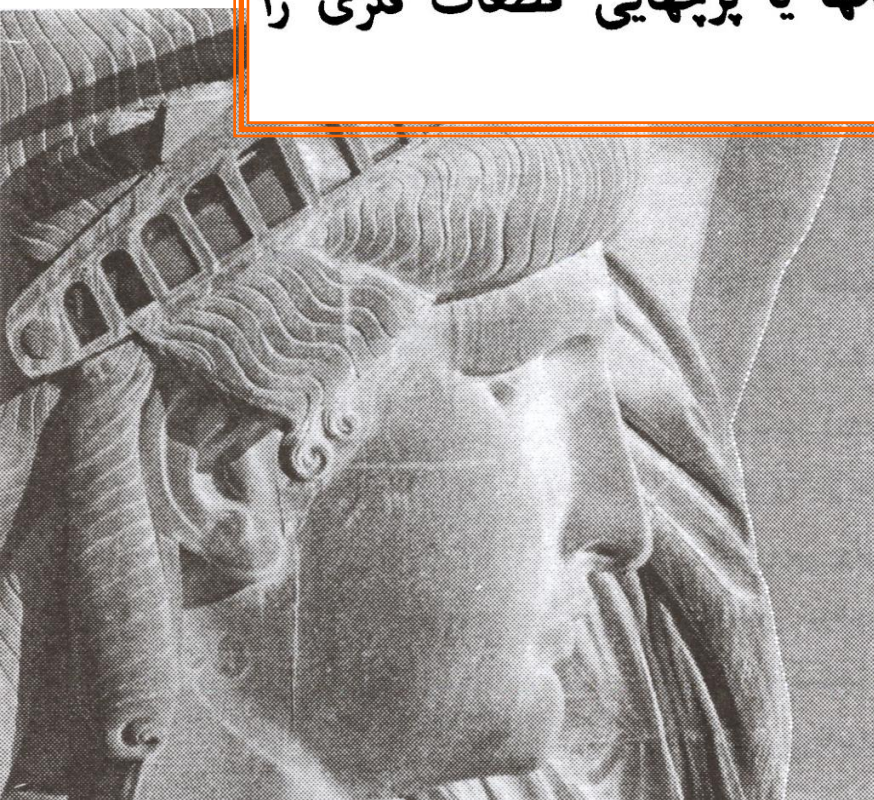
الکترو شیمی



مقدمه :

مجسمه‌های تاریخی که از مس و برنز ساخته شده و بر پایه‌های آهنی و فولادی استوارند، طی دهها و بعضاً صدها سال به تدریج زنگ می‌زنند و خورده می‌شوند. غالباً روی مجسمه‌های باستانی زنگاری به صورت پوشش سبز رنگ دیده می‌شود. بیشترین خوردگی در نقاطی آشکار می‌شود که میخها یا پرچهایی قطعات فلزی را به یکدیگر وصل می‌کنند.

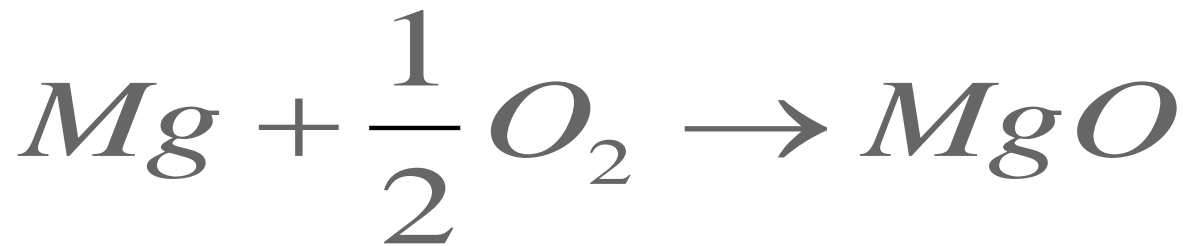
فرآیندهای زنگ زدن و خوردگی فلزات شامل نوعی واکنش شیمیایی موسوم به اکسایش - کاهش است.



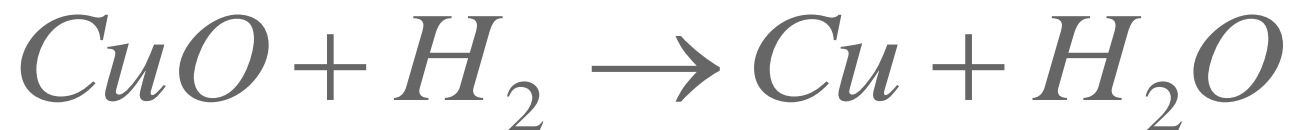
## ۳-۱ اکسایش و کاهش

الکترشیمی ، شاخه ایی از علم شیمی است که در باره تبدیل انرژی های شیمیایی و الکتریکی به یکدیگر ، با توجه به اکنش های اکسایش و کاهش بحث می کند.

هرگاه عنصری با اکسیژن ترکیب شود . ← اکسایش صورت گرفته است .



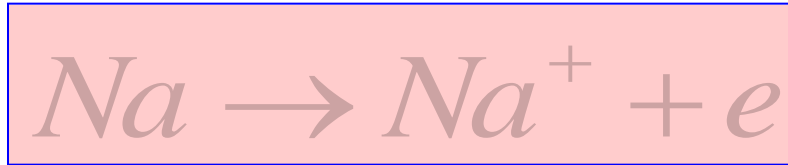
هرگاه عنصری اکسیژن خود را از دست دهد . ← کاهش صورت گرفته است .



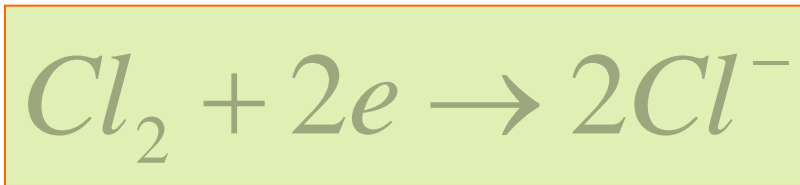
تعریف  
قدیم



اکسایش ← عنصر الکترون از دست می دهد



کاهش ← عنصر الکترون را جذب می نماید



تعریف  
جدید

• “LEO the lion growls GER.”

**L**ose  
**E**lectrons =  
**O**xidation

**G**ain  
**E**lectrons =  
**R**eduction



GER!



عبارت است از تعداد بار الکتریکی مثبت یا منفی که می توان به اتم های یک عنصر در یک ترکیب نسبت داد .

**قاعده ۱-** عدد اکسایش هر عنصر آزاد صفر است. این عبارت درباره همه ساختارهای اتمی و مولکولی صادق است. این ساختارها ممکن است یک اتمی، دو اتمی یا چند اتمی باشند.

**قاعده ۲-** عدد اکسایش یک یون یک اتمی ( $\text{Na}^+$  ،  $\text{Ca}^{2+}$  ،  $\text{Al}^{3+}$  ،  $\text{Cl}^-$ ) برابر بار موجود روی آن یون است. بعضی اتمها چند عدد اکسایش ممکن دارند. برای مثال، آهن ممکن است به صورت  $2+$  یا  $3+$ ، و قلع به شکل  $2+$  و  $4+$  باشد.

**قاعده ۳-** عدد اکسایش هر اتم هیدروژن در اغلب ترکیبهای آن  $1+$  است. در این مورد چند استثنا وجود دارد. در ترکیبهایی مانند لیتیم هیدرید ( $\text{LiH}$ )، هیدروژن به عنوان اتم الکترون گاتیوتر، عدد اکسایش  $1-$  دارد.

**قاعده ۴-** عدد اکسایش هر اتم اکسیژن در اغلب ترکیبهای آن  $-2$  است (مثلاً  $H_2O$ ). در پروکسیدها ( $H_2O_2, Na_2O_2$ ) به هر یک از اتمهای اکسیژن عدد اکسایش  $-1$  نسبت داده می‌شود.

**قاعده ۵-** مجموع عددهای اکسایش همه اتمها در یک ذره باید برابر بار ظاهری آن ذره باشد. در  $SO_4^{2-}$ ، گوگرد عدد اکسایش  $+6$  و هر یک از اکسیژن‌ها عدد اکسایش  $-2$  دارند. بار نهایی این ذره برابر  $-2$  است.

**قاعده ۶-** عناصر گروه (IA)  $+1$ ، گروه (IIA)  $+2$  و آلومینیم، در ترکیبات به ترتیب عدد اکسایش  $+1$ ،  $+2$  و  $+3$  دارند.

عددهای اکسایش عناصر را در  $Na_2SO_4$  مشخص کنید.

راه حل:

بر حسب قاعده شماره ۶، عدد اکسایش سدیم  $+1$  است.

بر حسب قاعده شماره ۴، عدد اکسایش اکسیژن  $-2$  است.

بر حسب قاعده شماره ۵، مجموع عددهای اکسایش در واحد فرمولی نامبرده صفر

است. چنانچه عدد اکسایش گوگرد را  $x$  بگیریم، خواهیم داشت.

$$2(+1) + x + 4(-2) = 0$$

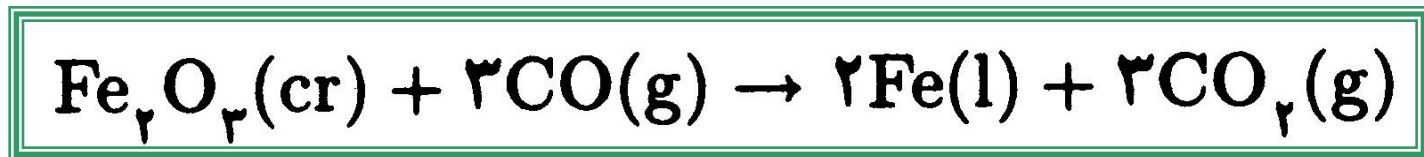
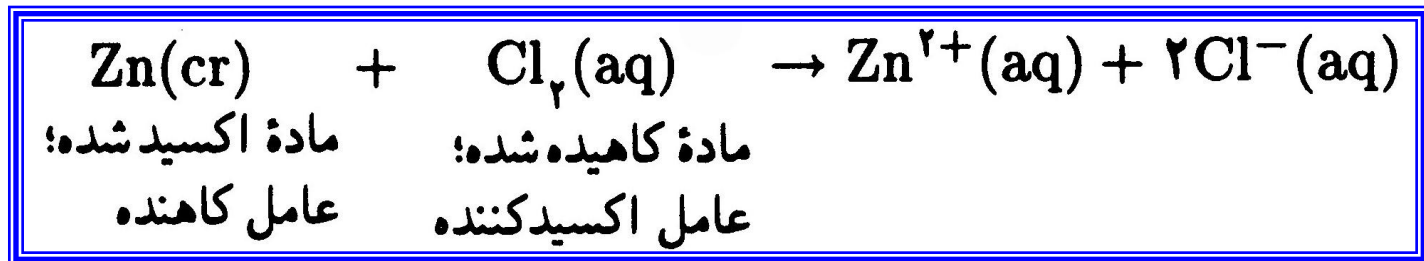
$$x = +6$$



## ۳-۳ عوامل اکسنده و کاهشنده

ماده ای که در این واکنش اکسایش - کاهش الکترون از دست می دهد ، عامل کاهشنده نامیده می شود .

ماده ای که در واکنش اکسایش - کاهش الکترون دریافت می کند ، عامل اکسید کننده نامیده می شود .



عنصر آهن ، کاهشنده شده است  
 عنصر کربن ، اکسید شده است

عامل اکسید کننده است .  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ←

عامل کاهشنده است .  $\text{CO}$  ←

اکسایش = کاهش = اکسید شونده = احیا کننده

کاهش = اکسند = اکسید کننده = احیا شونده

همیشه داریم :

آذرخش انرژی لازم برای واکنش اکسایش-کاهش را فراهم می کند که در آن گازهای نیتروژن و اکسیژن با یکدیگر واکنش می دهند و نیتروژن (II) اکسید، NO، پدید می آورند. مطابق یک برآورد تقریبی، سالانه در حدود ۴۰ میلیون تن  $N_2$  به کمک آذرخش به NO اکسید می شود.





## ۳-۴ واکنش های اکسایش و کاهش

یون ها یا مولکول ها بدون تغییر ظاهری  
در ساختار الکترونی ذرات با یکدیگر  
ترکیب می شوند .

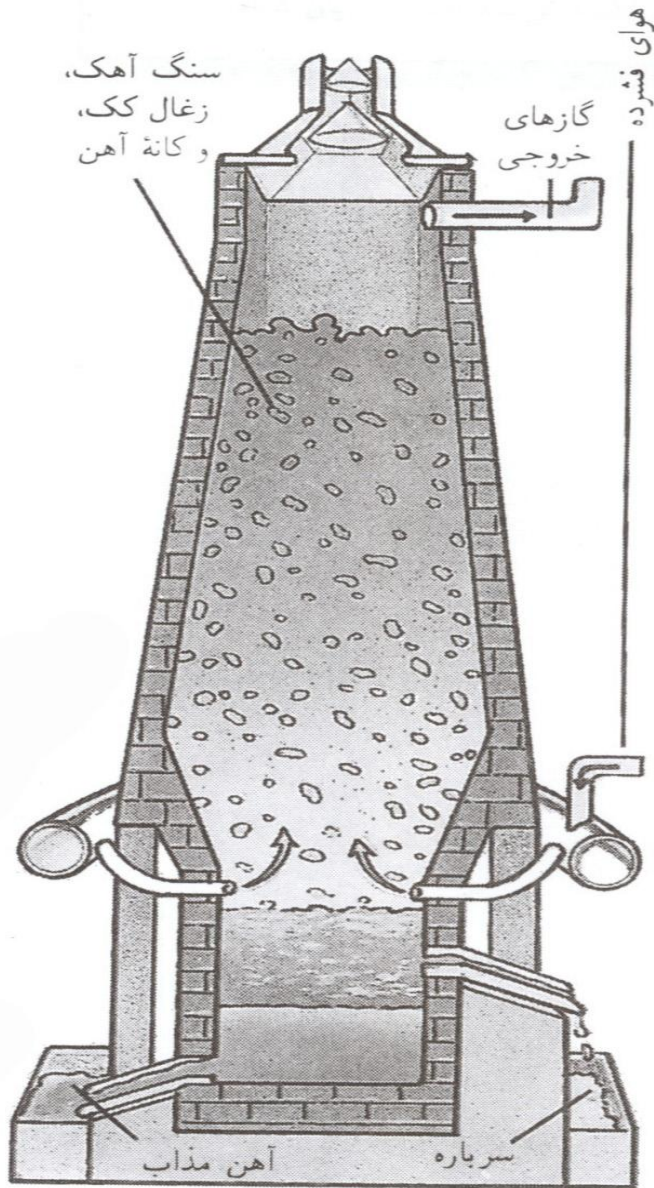
1

واکنش های شیمیایی  
دو دسته اند :

2

ساختار الکترونی یون ها یا اتم ها تغییر می کنند .

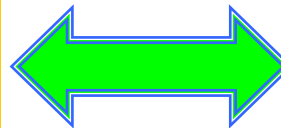
واکنش های نوع دوم ، که شامل تغییر الکترونی است واکنش های اکسایش و کاهش یا ردوکس ( **Redox** ) نامیده می شوند .



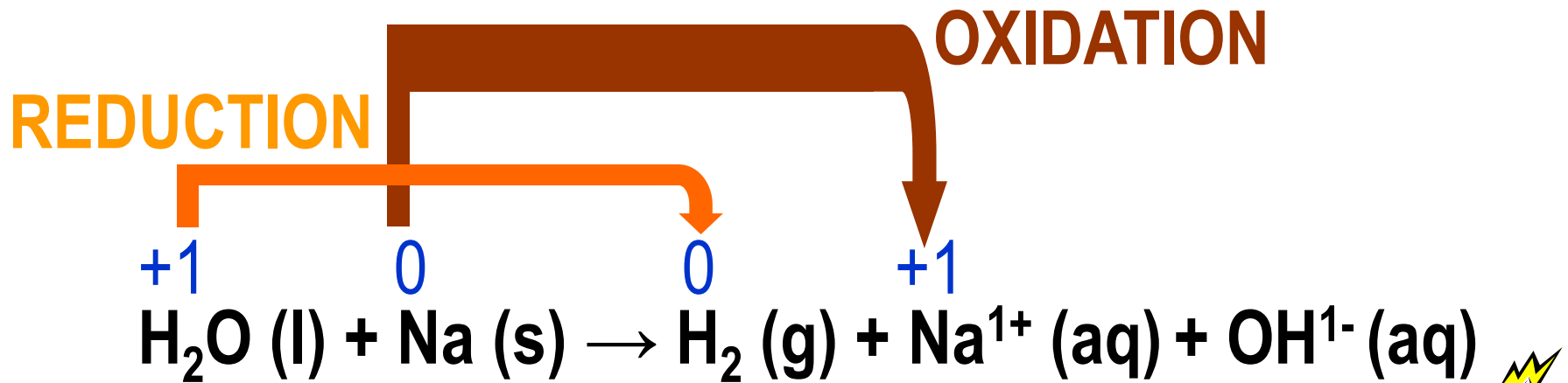
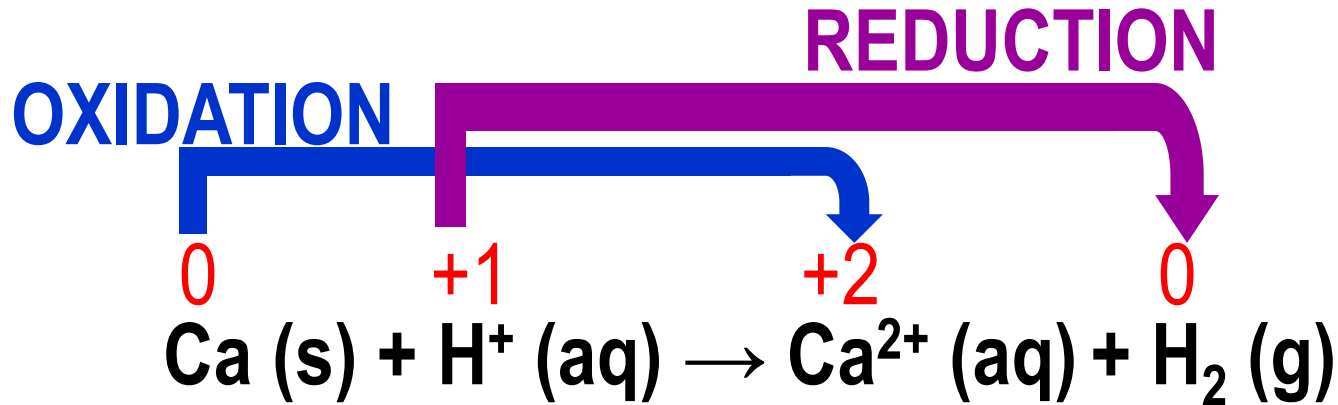
۱. در یک واکنش اکسایش - کاهش ،  
الکترون ها منتقل می شوند .

۲. الکترون ها هم زمان از دست  
می روند و به دست می آیند .

۳. تعداد الکترون های از دست رفته  
باید برابر تعداد الکترون های  
به دست آمده باشد .



کوره ی بلند ذوب آهن  
برای کاهش کانه آهن به  
کار می رود . آهن مذاب از  
ته کوره خارج می شود .



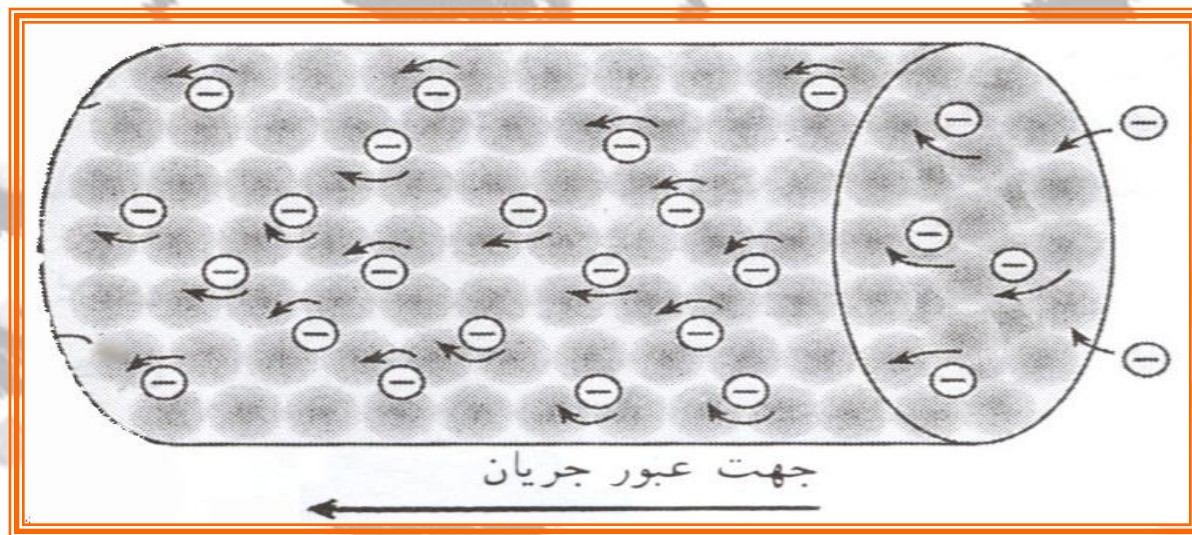


## ۳-۵ رسانش فلزی و اختلاف پتانسیل

چنانچه انرژی پتانسیل الکترون ها را در فلزات بالا ببریم ، آنها به سمتی که انرژی پتانسیل کمتری دارد روانه می شوند .

بنابر این ، رسانش از طریق جابه جا شدن الکترون ها در فلزات برقرار می شوند .

این گونه رسانش را رسانش فلزی یا رسانش الکترونی می نامند .





# الکترو شیمی

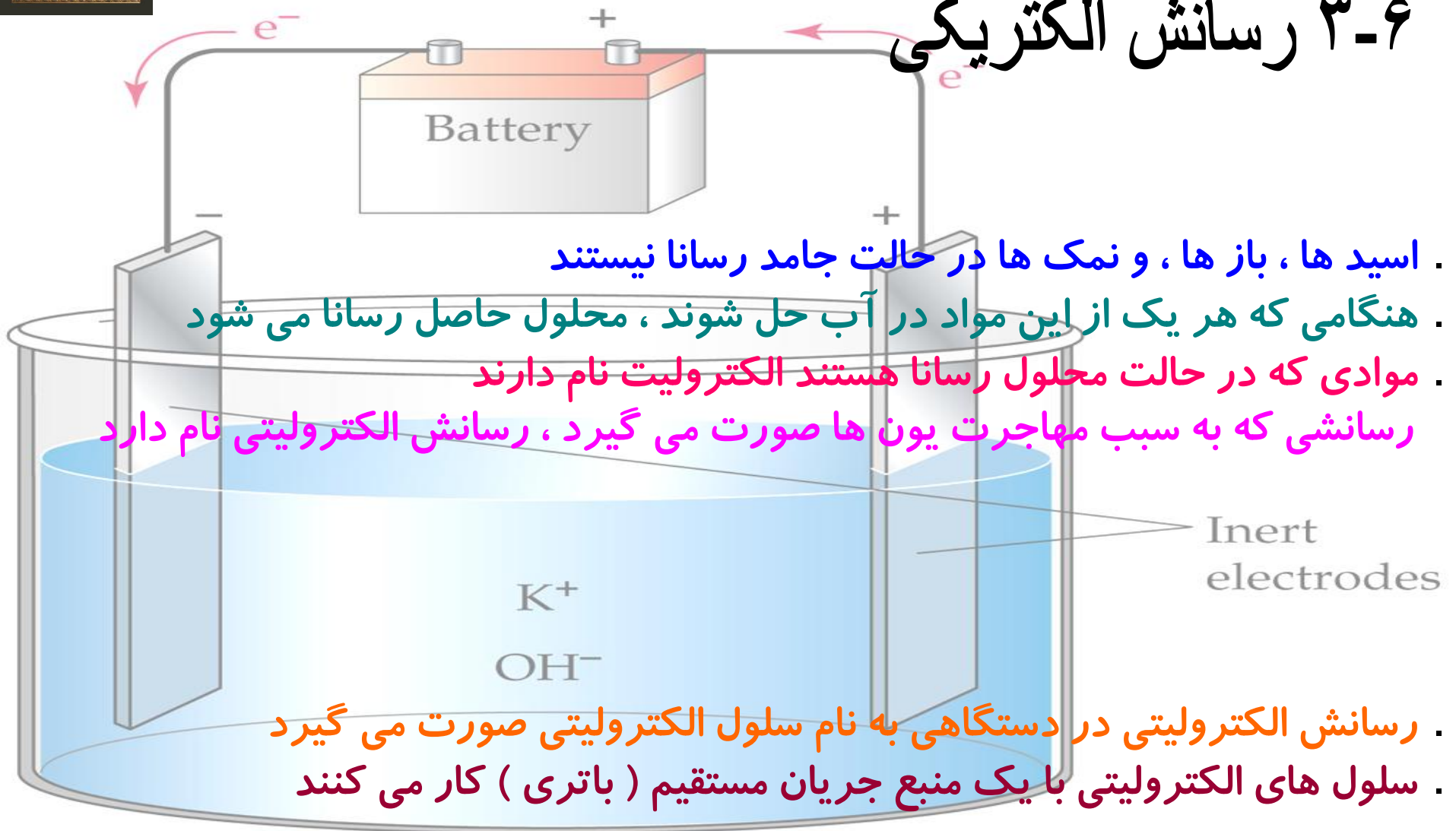
- یک روش معمول برای ایجاد اختلاف پتانسیل ، استفاده از مولد است .
- اختلاف انرژی پتانسیل در دو سر یک سیستم باعث برقراری جریان می شود .
- اختلاف پتانسیل الکتریکی با واحدی به نام ولت بیان می شود .
- جریان الکتریکی یا به عبارتی تعداد الکترون هایی که در هر ثانیه از مدار می گذرند را آمپر می نامند .



الکساندر ولتا (۱۸۲۷-۱۷۴۵) فیزیکدان ایتالیایی و مخترع اولین باتری است که اکنون پیل ولتا نامیده می شود. این پیل شامل صفحات متناوبی از مس و روی است که توسط صفحات مقوایی نازک که در محلول نمکی غوطه وورند، از هم جدا شده اند. به خاطر کمک او به علم الکتریسیته، واحد اختلاف پتانسیل الکتریکی (ولت) به نام او است.



## ۳-۶ رسانش الکتریکی





# الکترو شیمی

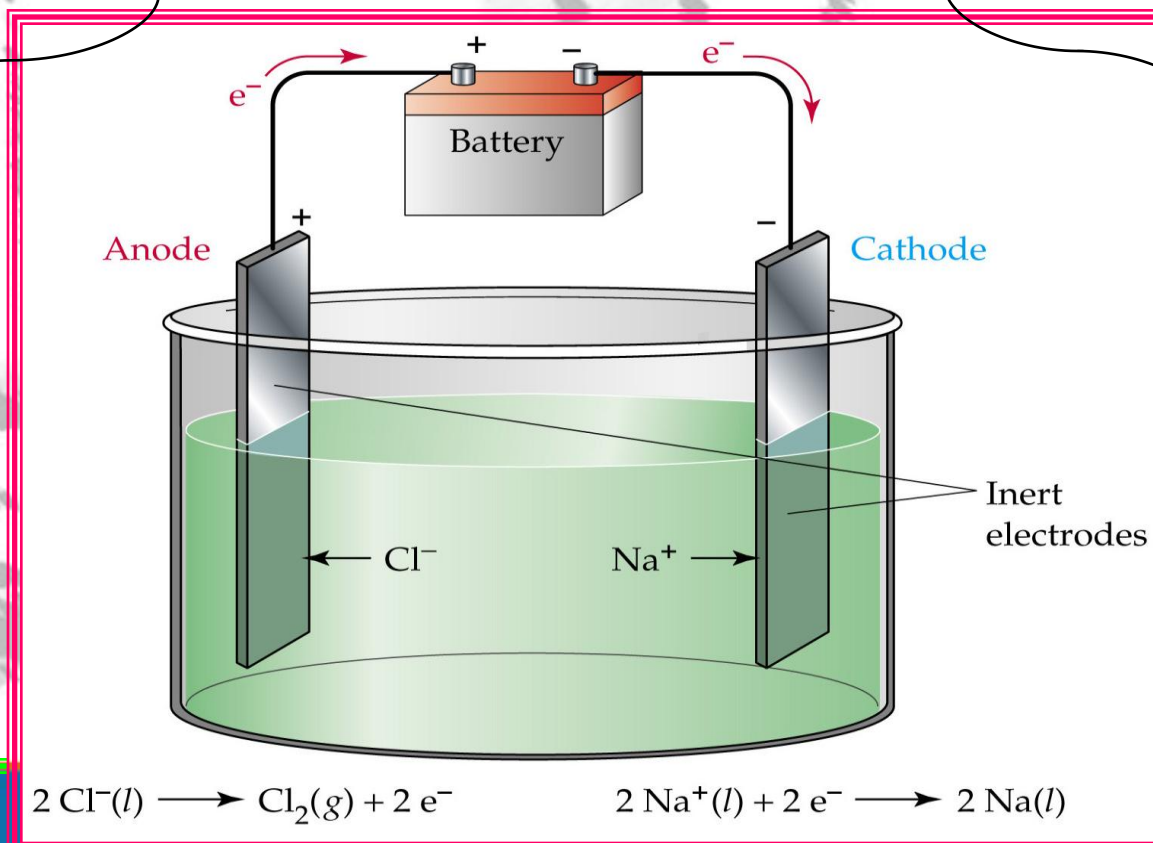
هر سلول شامل دو الکتروود می باشد :

الکتروودی که به قطب مثبت  
باتری نصب می شود .

الکتروودی که به قطب منفی  
باتری نصب می شود .

آند

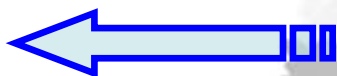
کاتد



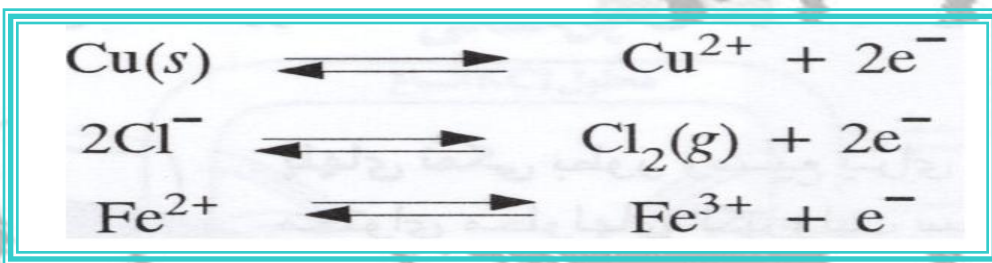


# الکترو شیمی

عمل اکسایش در آند  
رخ می دهد .



آنیون ها جذب آند  
می شوند .

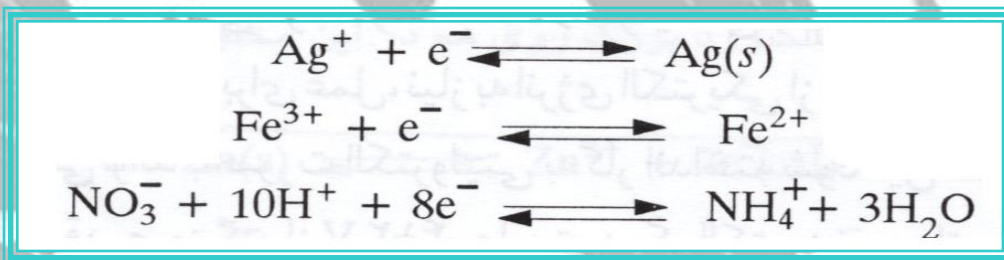


در سلول  
الکتروشیمیایی

عمل کاهش در کاتد  
رخ می دهد .



کاتیون ها جذب کاتد  
می شوند .



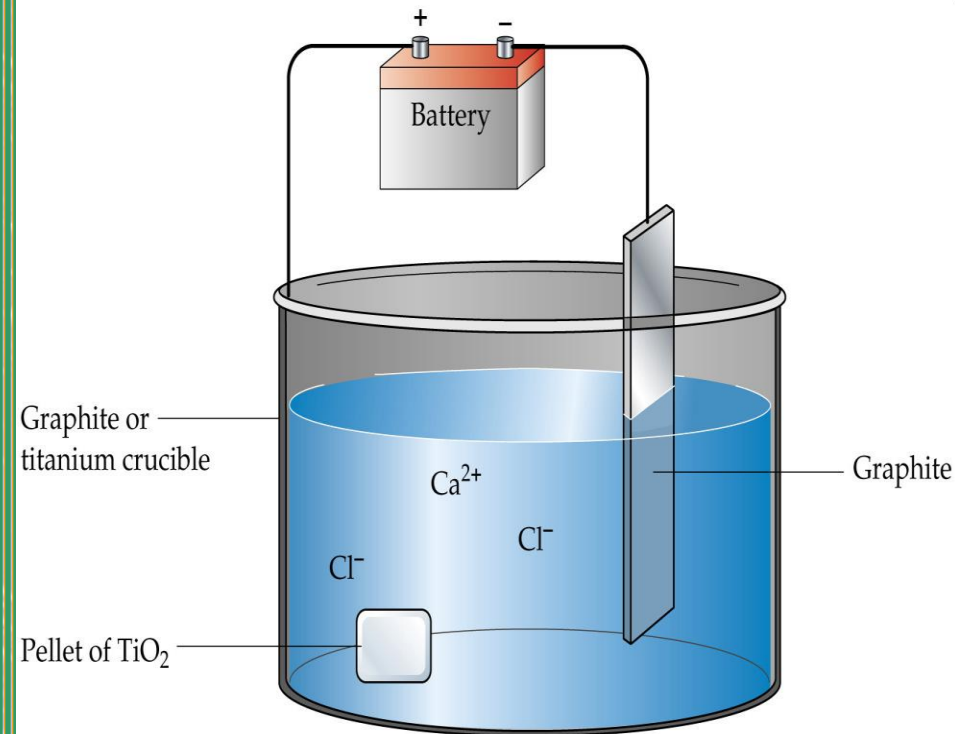
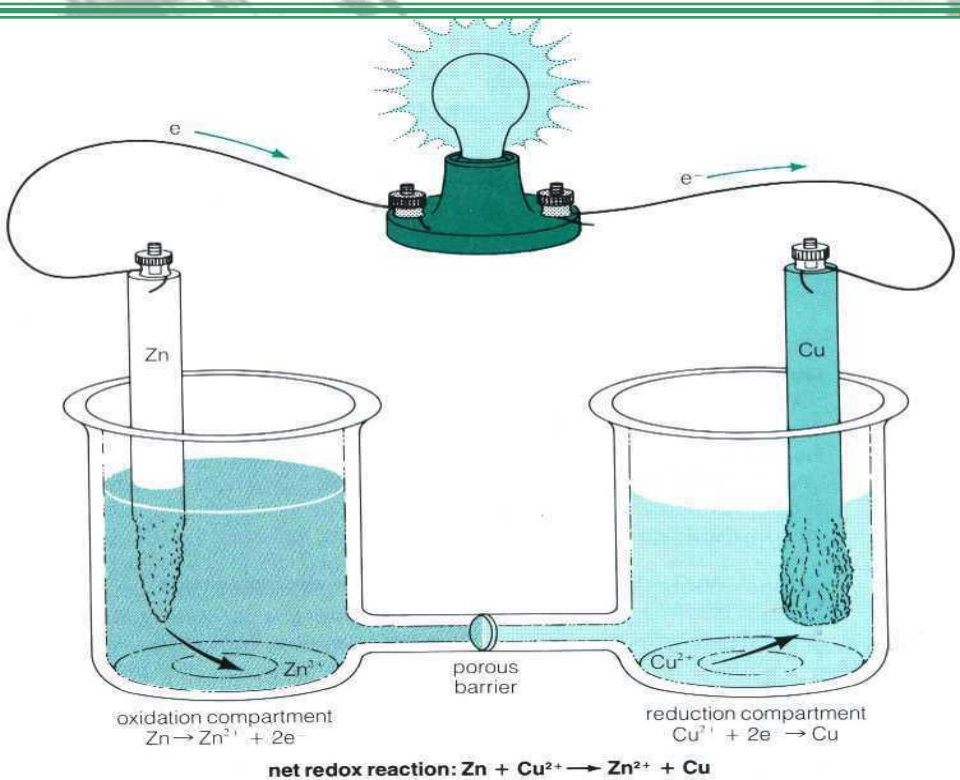


# الکترو شیمی

## ۳-۷ انواع پیل های الکترو شیمیایی

۱ - پیل های گالوانی : انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می کند .

۲ - پیل های الکترولیتی ( سلول الکترویز ) انرژی الکتریکی را به انرژی شیمیایی تبدیل می کنند .





## قرار دادهای مربوط به الکترودها

آند	کاتد	
آنیون	کاتیون	یونهای جذب شده
به سوی بیرون پیل	به سوی درون پیل	جهت حرکت الکترونها
اکسایش	کاهش	نیم واکنش
مثبت	منفی	علامت پیل الکترولیز
منفی	مثبت	علامت پیل گالوانی

توجه کنید که هم در پیل گالوانی و هم در سلول الکترولیز ، عمل الکترون دهی ( اکسایش ) در آند و الکترون گیری ( کاهش ) در کاتد رخ می دهد .

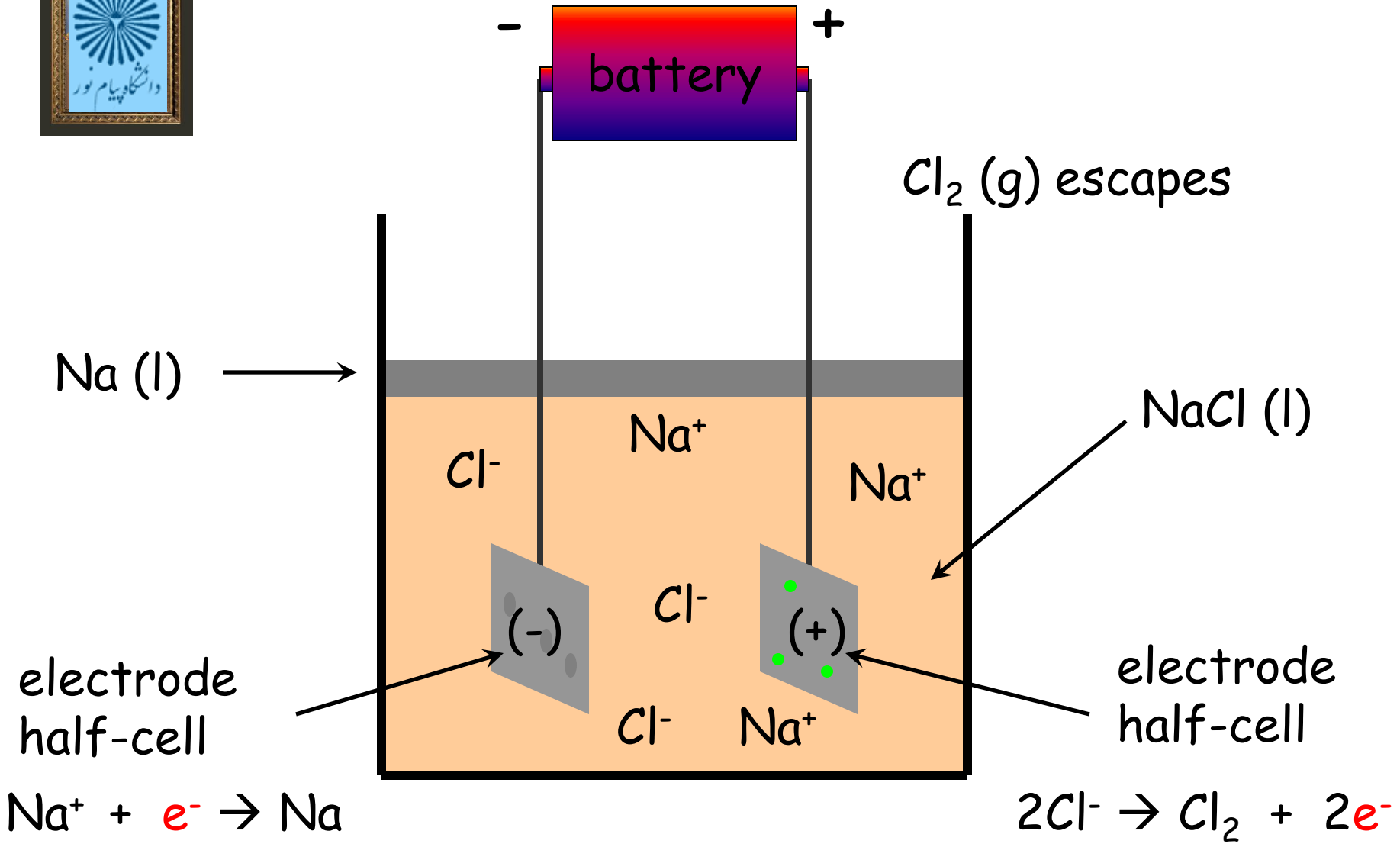
## ۳-۸ الکترولیز

۱ - الکترولیز سدیم کلرید مذاب : یک روش صنعتی جهت تولید فلز سدیم و گاز کلر است .

# Molten NaCl

الکتر و شیمی

Observe the reactions at the electrodes

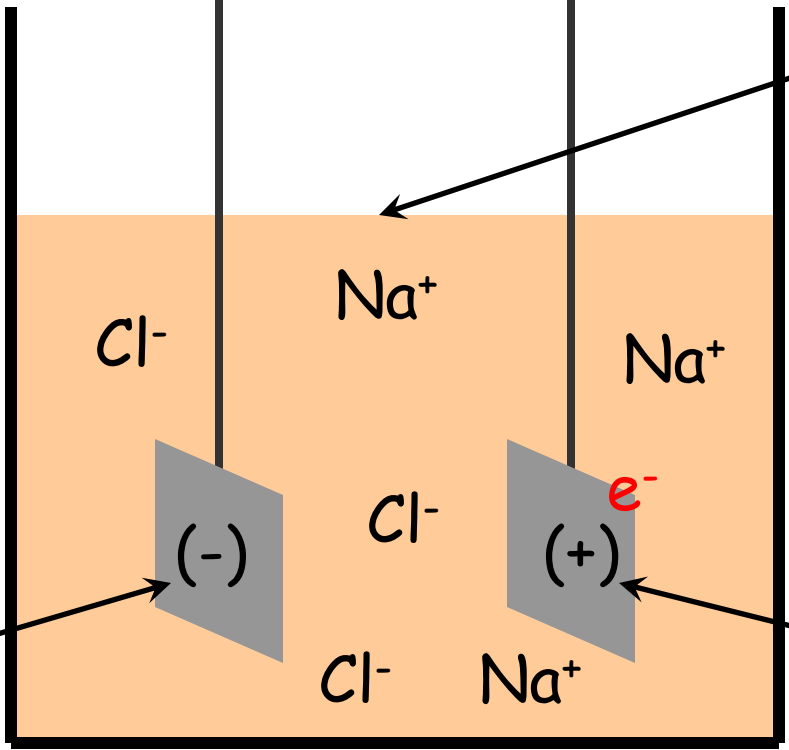
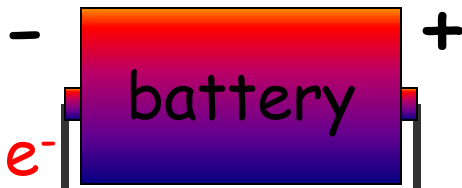


# Molten NaCl

الکترو شیمی



At the microscopic level



cations migrate toward (-) electrode

anions migrate toward (+) electrode

cathode

anode







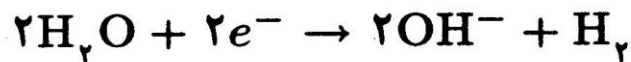
$H^+$   $Na^+$  کاتیون های موجود در محلول شامل

$OH^-$   $Cl^-$  آنیون های موجود در محلول شامل

۲- الکترو لیز محلول  
سدیم کلرید

در رقابت الکترون دهی بین آنیون ها ، یون های کلرید غلبه خواهند داشت .

در رقابت الکترون گیری بین کاتیون ها ، یون های هیدروژن برتری خواهند داشت .



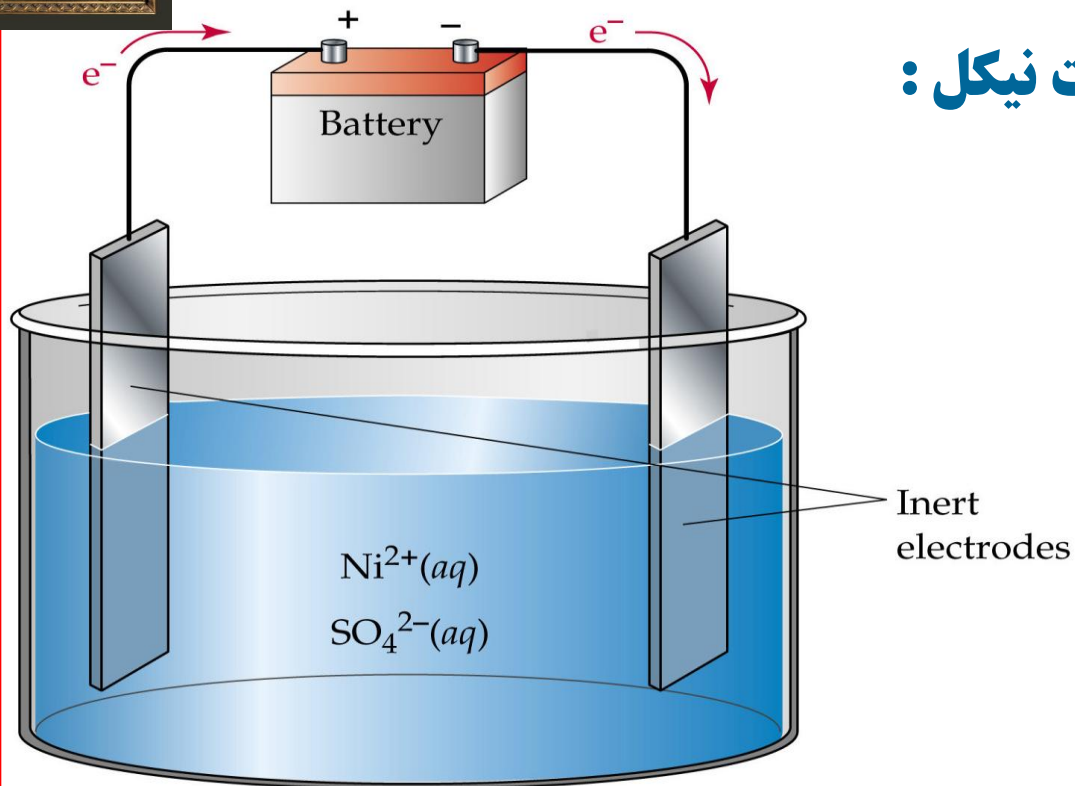
معادله کلی واکنش ممکن است به صورت زیر نوشته شود.



توجه داشته باشید که این رقابت به دلیل وجود اختلاف در پتانسیل کاهش این عناصر می باشد .



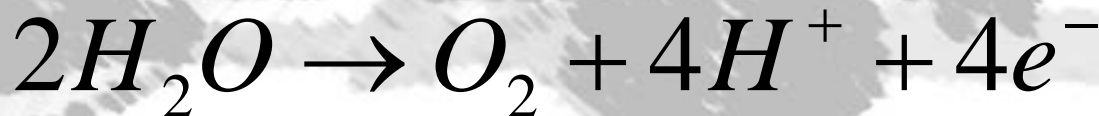
۳ - الکترولیز محلول آبی سولفات نیکل :



در این سلول یون های  $H^+$  به سمت آند و یون های  $OH^-$  به سمت کاتد خواهند رفت.



واکنش در کاتد

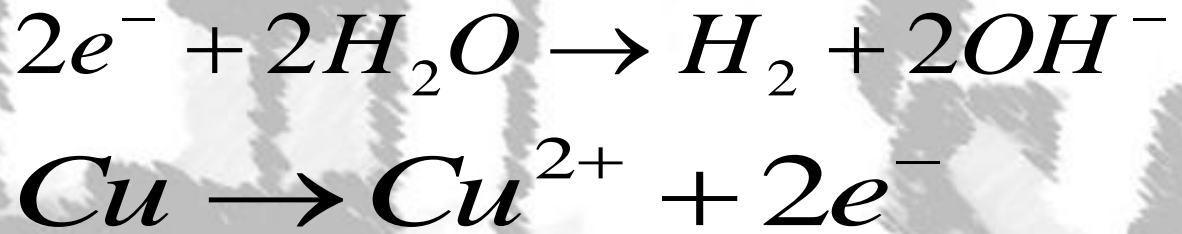


واکنش در آند

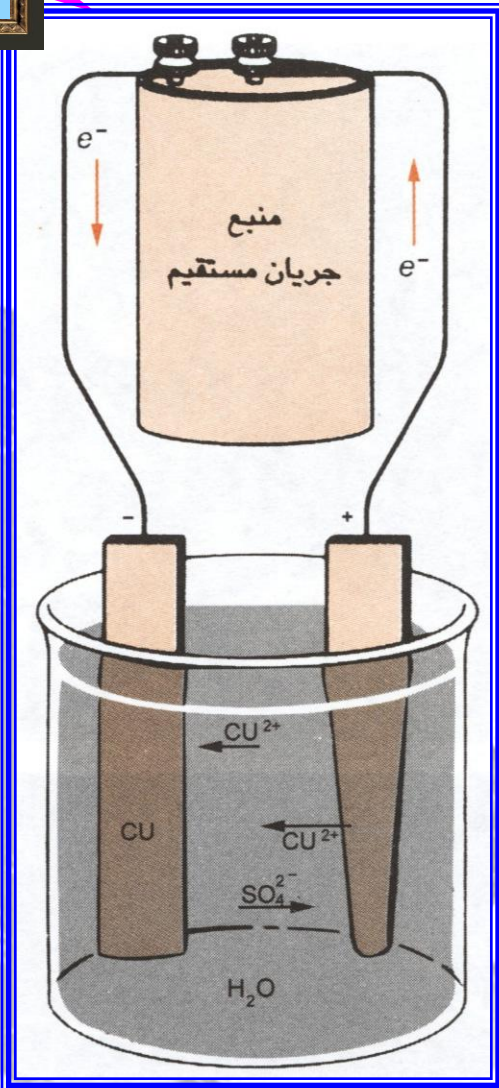


## ۵ - الکتولیز محلول آبی سولفات مس بین الکترودهای مسی

فرآیندهای الکتروکاتود و کاتد این سلول به صورت زیر است:



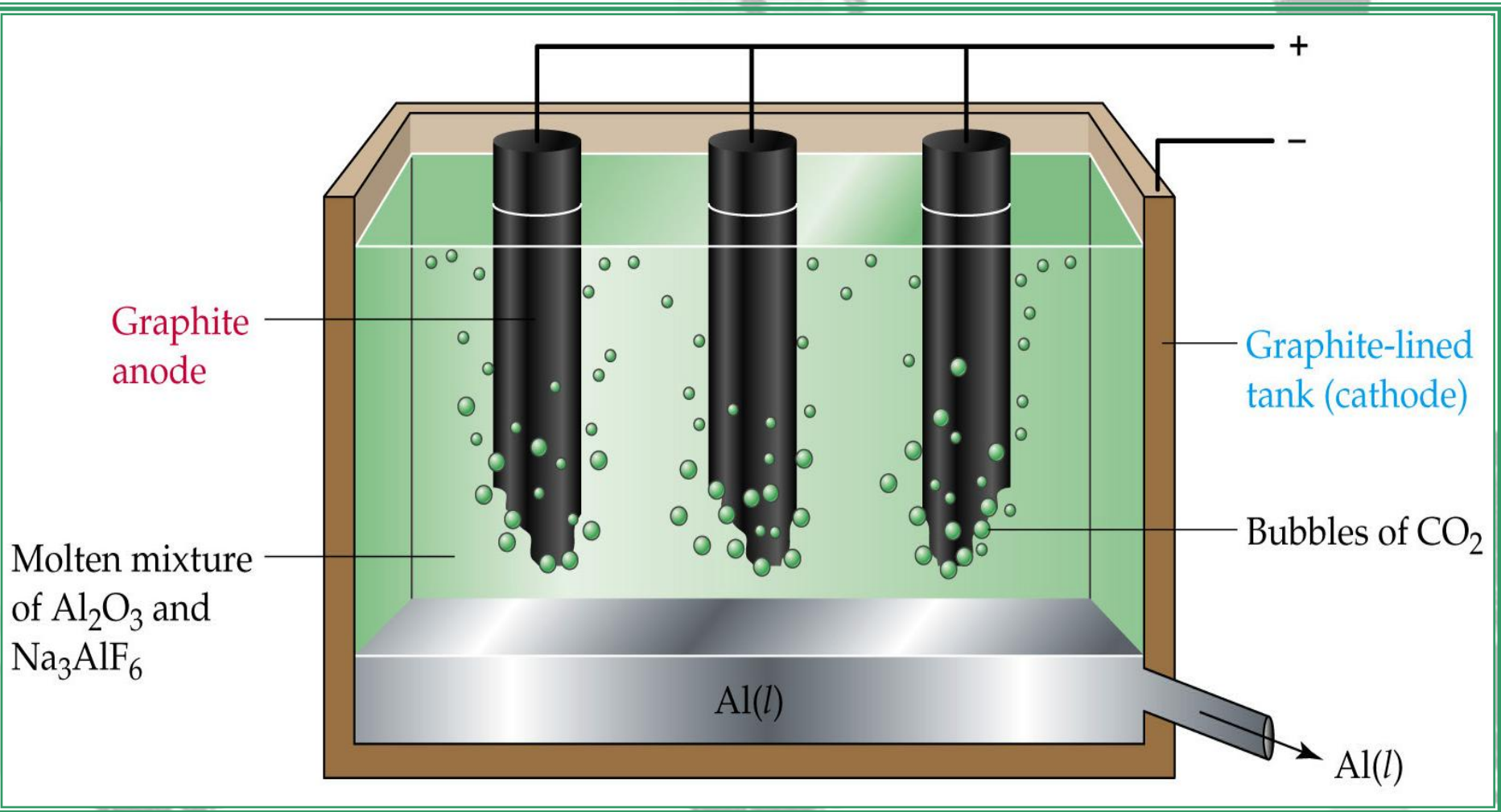
قابل ذکر است که محلول در اطراف الکتروکاتود به دلیل وجود یون های  $OH^-$  دارای خاصیت قلیایی می باشد .





# الکترو شیمی

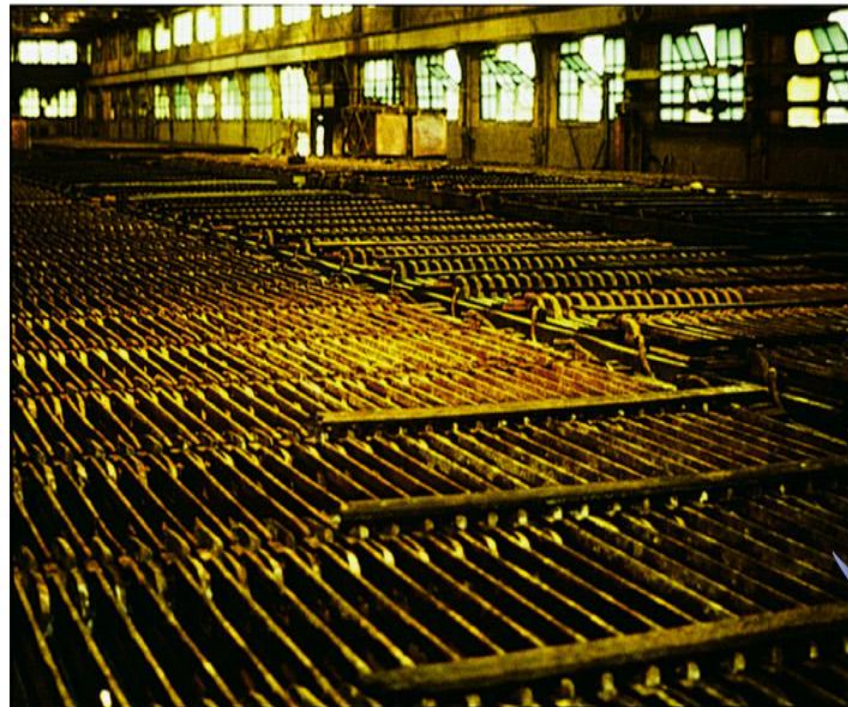
## کاربرد شیمی در متالورژی : استخراج آلومینیوم به وسیله الکترو لیز



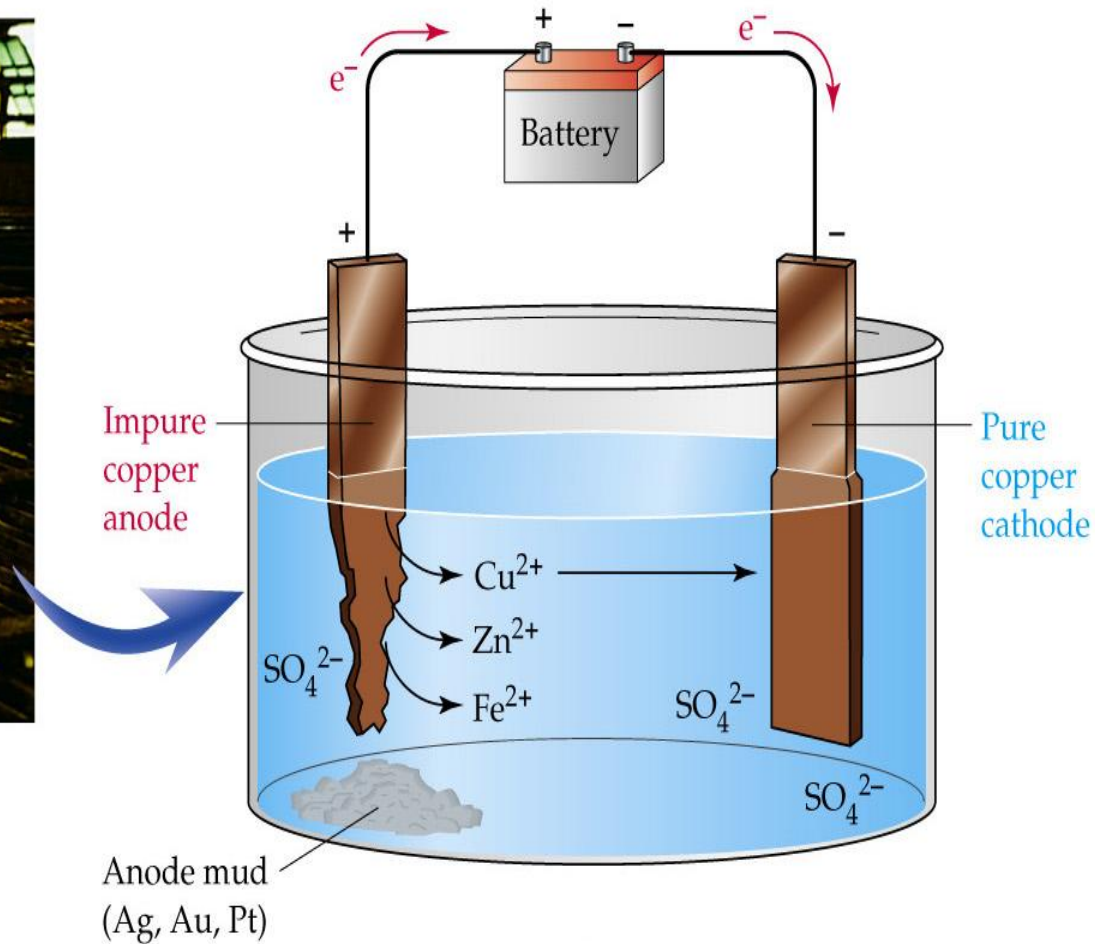


# الکترو شیمی

## کاربرد شیمی در متالورژی: استخراج مس به وسیله الکترولیز



(a)



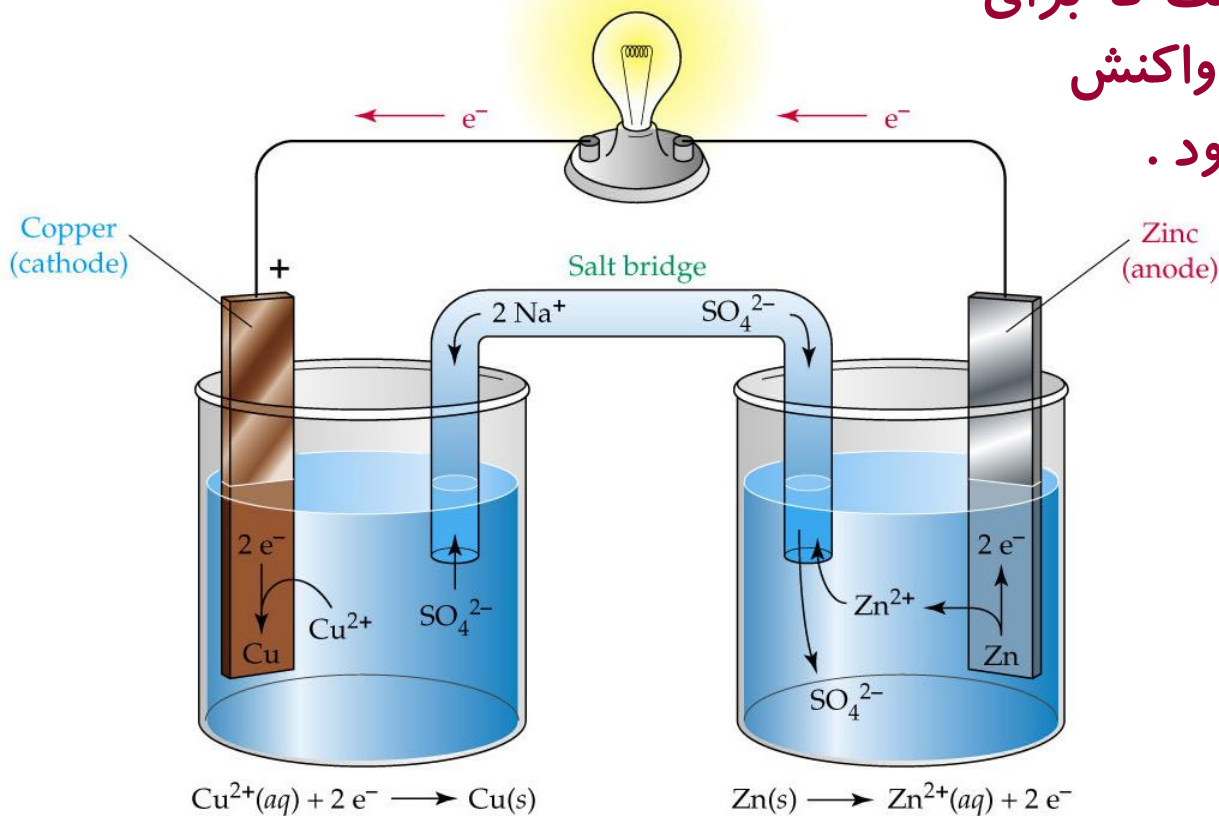
(b)



# الکترو شیمی

## ۳-۹ سلول ولتایی (پیل گالوانیک)

یک سلول ولتایی وسیله ای است که برای تولید انرژی الکتریکی از یک واکنش اکسایش و کاهش به کار می رود.



(a)



(b)



## الکترو شیمی

### پل نمکی :

انتقال و توازن بار الکتریکی و همچنین مهاجرت آنیون ها را بر عهده خواهد داشت .  
در صورت نبود پل نمکی اختلاف پتانسیل پیل بعد از مدتی کاهش یافته و به صفر  
خواهد رسید .

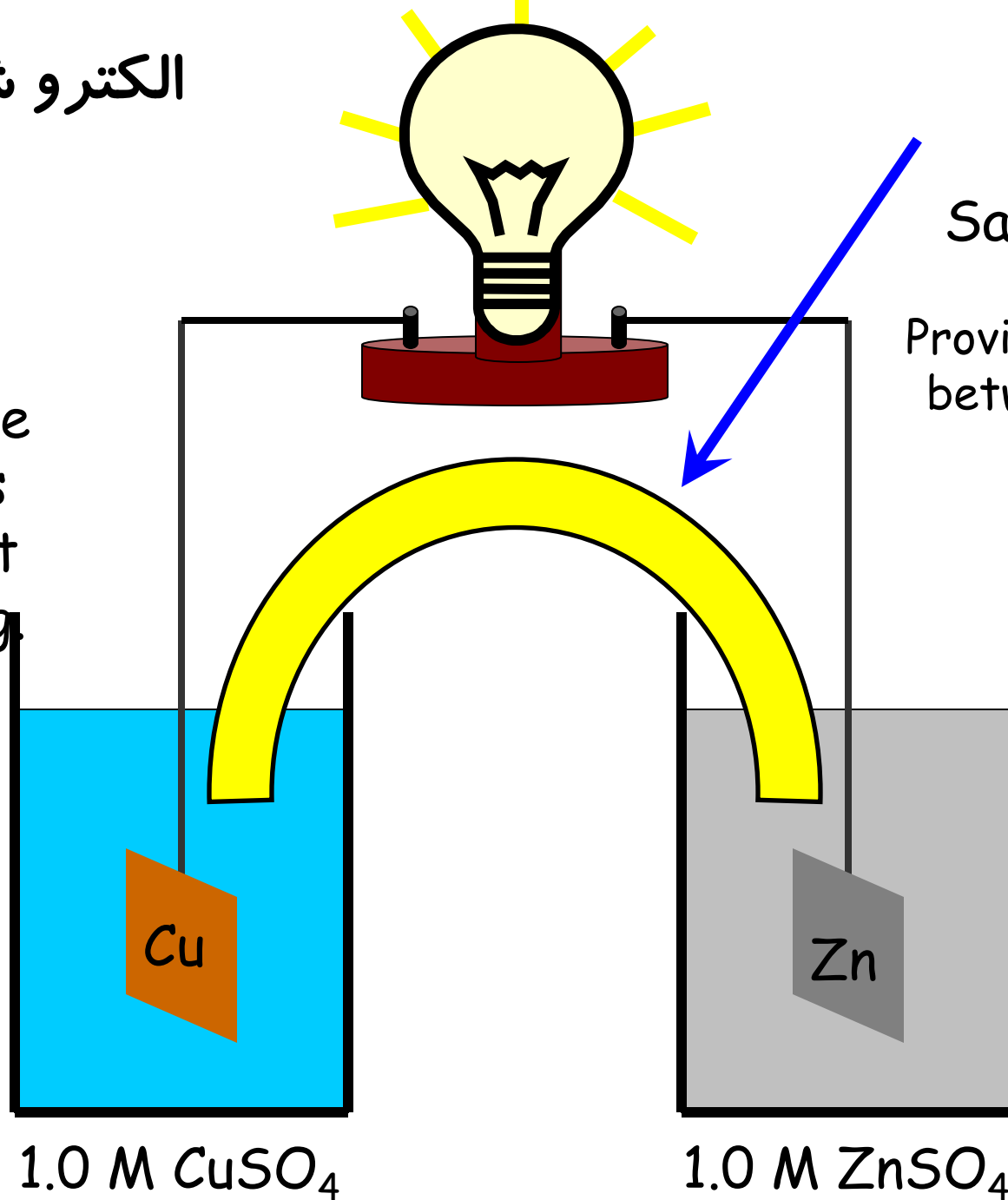


میشل فارادی (۱۸۶۷-۱۷۹۱) یکی از مشهورترین شیمیدانان و فیزیکدانان زمان خود بود. از مهمترین کشفیات او، قانون فارادی در الکترولیز است. اگرچه فارادی در زمینه ریاضیات چندان تبحر نداشت، اما در زمینه عملی بسیار ماهر و یک سخنران و معلم تحسین برانگیز بود. مقدار بار یک مول الکترون، به افتخار او فارادی نامیده می شود.

# الکترو شیمی



Observe the electrodes to see what is occurring.



Salt bridge -  
KCl in agar  
Provides conduction  
between half-cells

1.0 M  $\text{CuSO}_4$

1.0 M  $\text{ZnSO}_4$



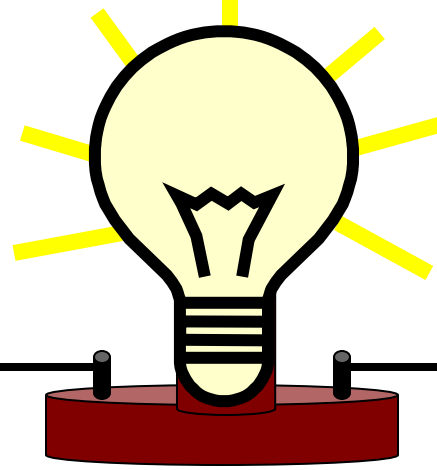
What about half-cell reactions?



الکترو شیمی

What about the sign of the electrodes?

- Why?



+

-

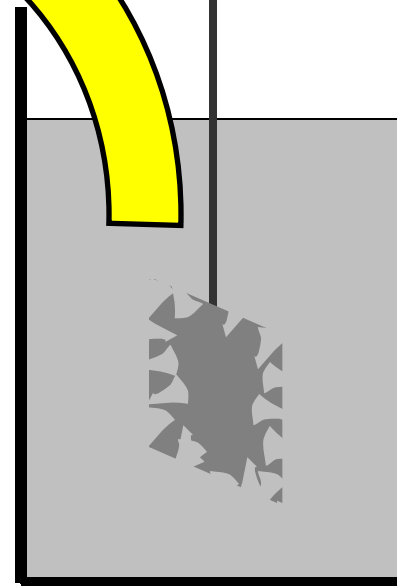
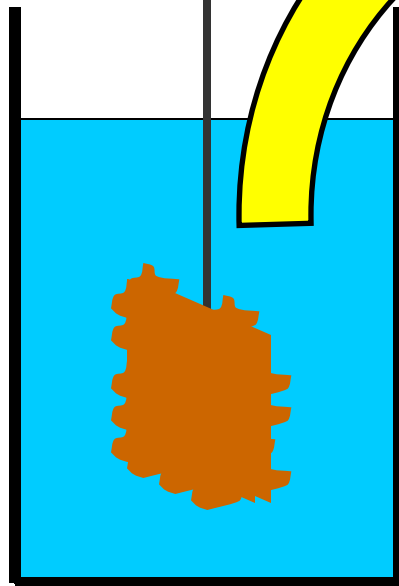
cathode half-cell  
 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}$

anode half-cell  
 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-}$

Cu plates out or deposits on electrode

Zn electrode erodes or dissolves

What happened at each electrode?

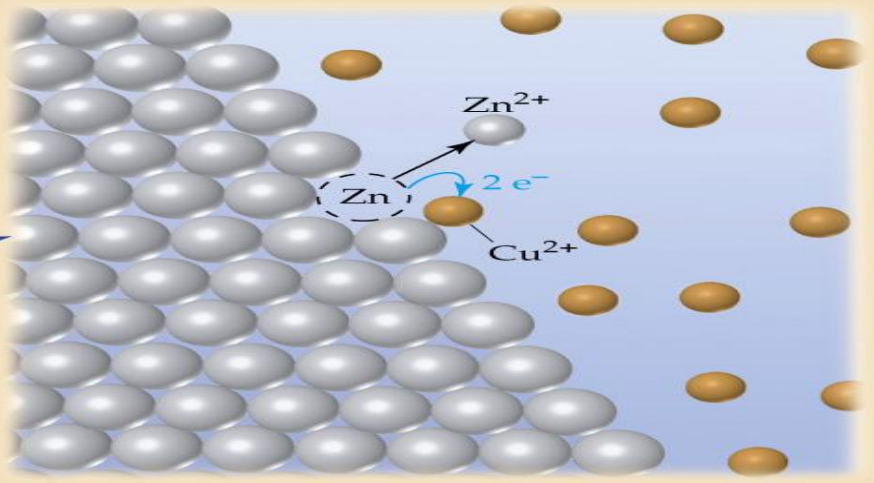


1.0 M  $\text{CuSO}_4$

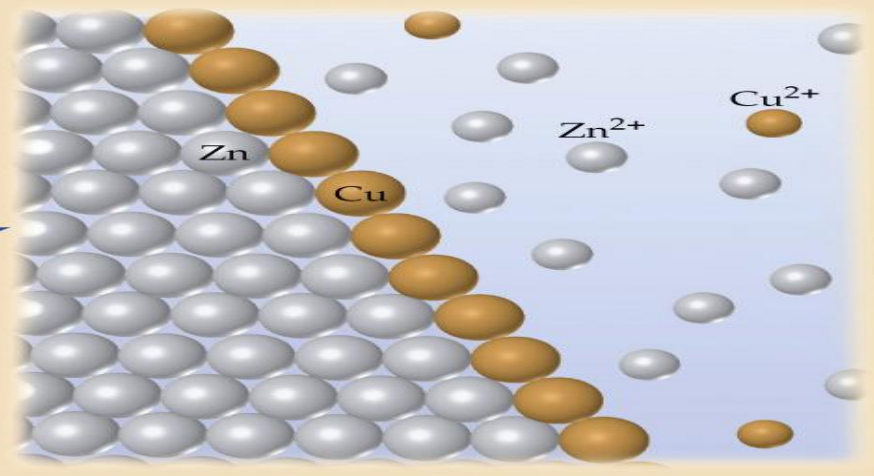
1.0 M  $\text{ZnSO}_4$



# الکترو شیمی



(a)



(b)



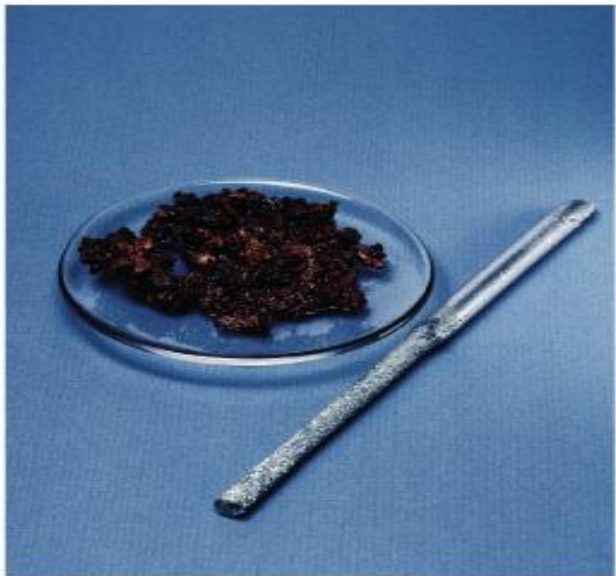
# الکترو شیمی



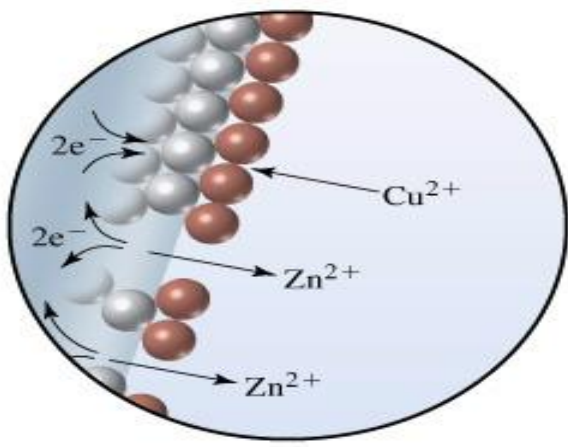
(a)



(b)



(c)





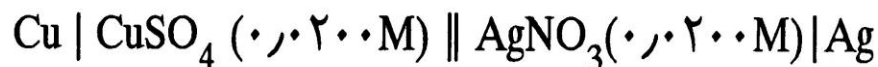
### ۱۰-۳ بیان طرح پیل ها

به طور قراردادی، در این نمایش، آند همیشه در سمت چپ و کاتد در سمت راست قرار میگیرد.

یک خط عمودی، تنها نشان دهنده مرز فازی یا سطح مشترک است که در عرض آن پتانسیلی برقرار می شود.



صورت دیگر نمایش این پیل به صورت زیر است.



حضور نقره در سمت چپ نشان می دهد که نقره آند است.





## ۱۱-۳ انواع پیل های ولتایی تجاری

### ۱- پیل خشک:

الف: نوع اسیدی

در نوع اسیدی آند شامل محفظه ای از روی است که با خمیر مرطوبی

از  $MnO_2$  و  $NH_4Cl$  و کربن در تماس است.

واکنش کاتدی

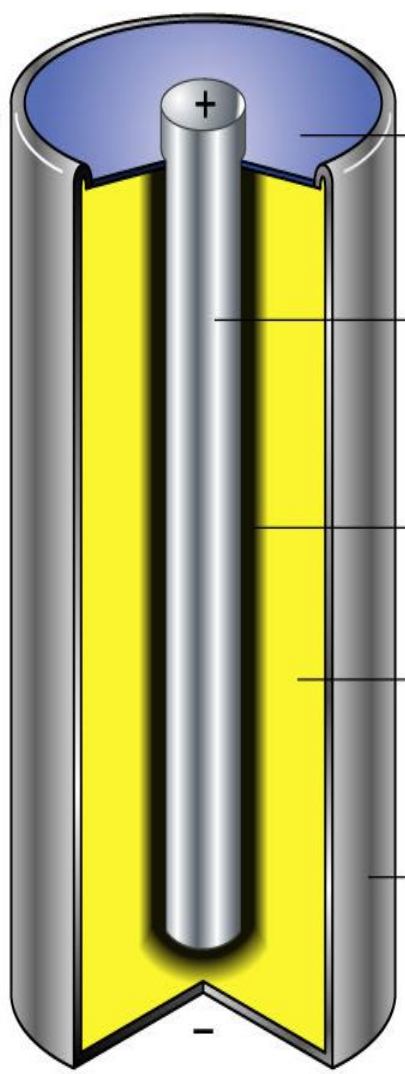


واکنش آندی





# الکترو شیمی



Insulator

Graphite rod  
(cathode)

MnO<sub>2</sub> and carbon black paste

NH<sub>4</sub>Cl and ZnCl<sub>2</sub> paste  
(electrolyte)

Zinc metal can  
(anode)

-

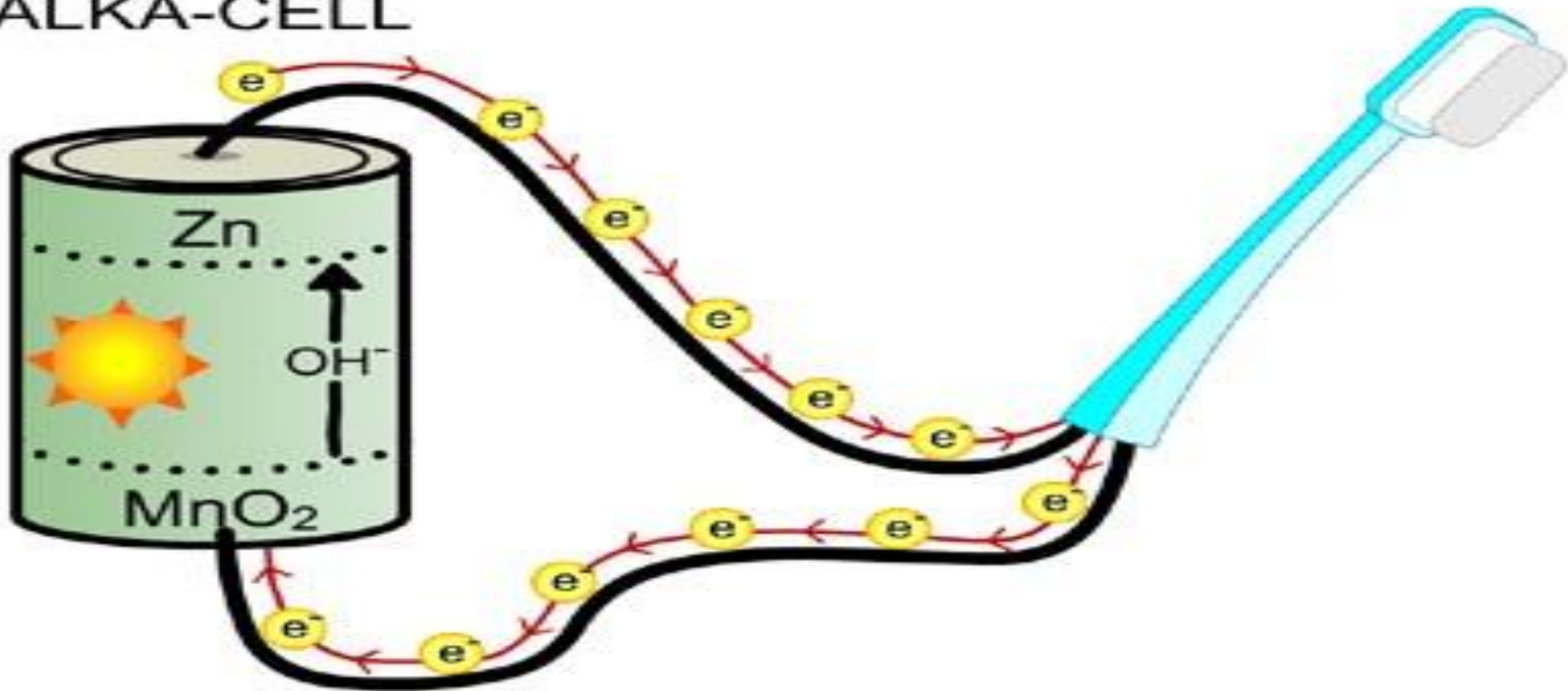


# الکترو شیمی

ب: نوع بازی: ( **ALKALINE** )

در نوع قلیایی به جای  $NH_4Cl$  از  $KOH$  استفاده می شود.

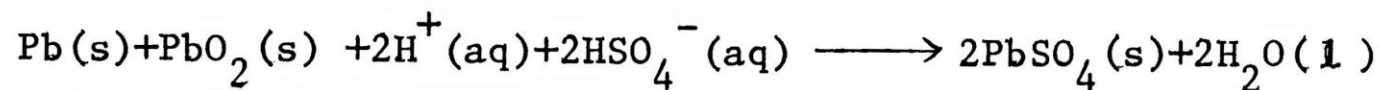
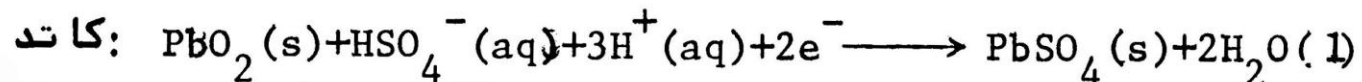
ALKA-CELL



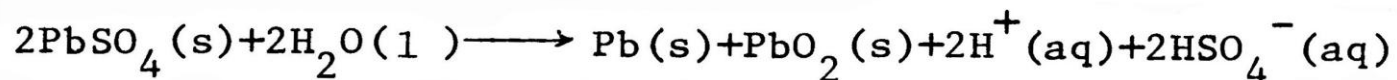


## ۲- پیل انباره سربی :

واکنش های آندی و کاتدی در یک انباره سربی عبارت است از :



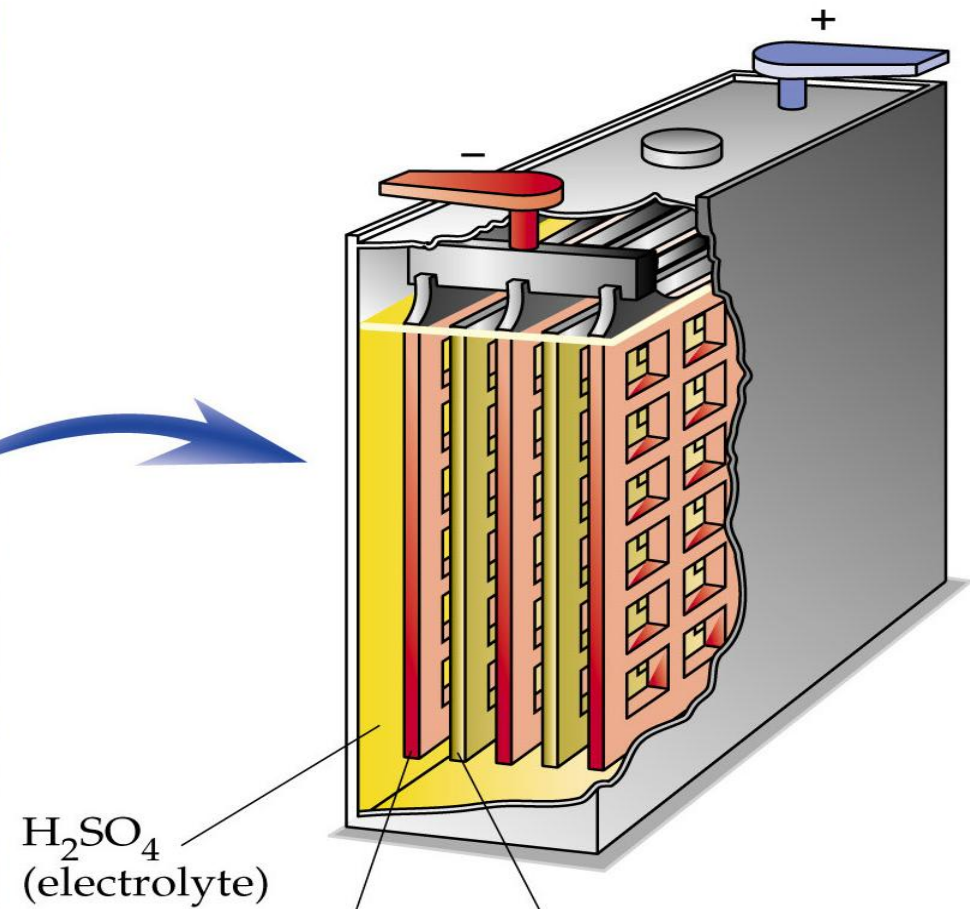
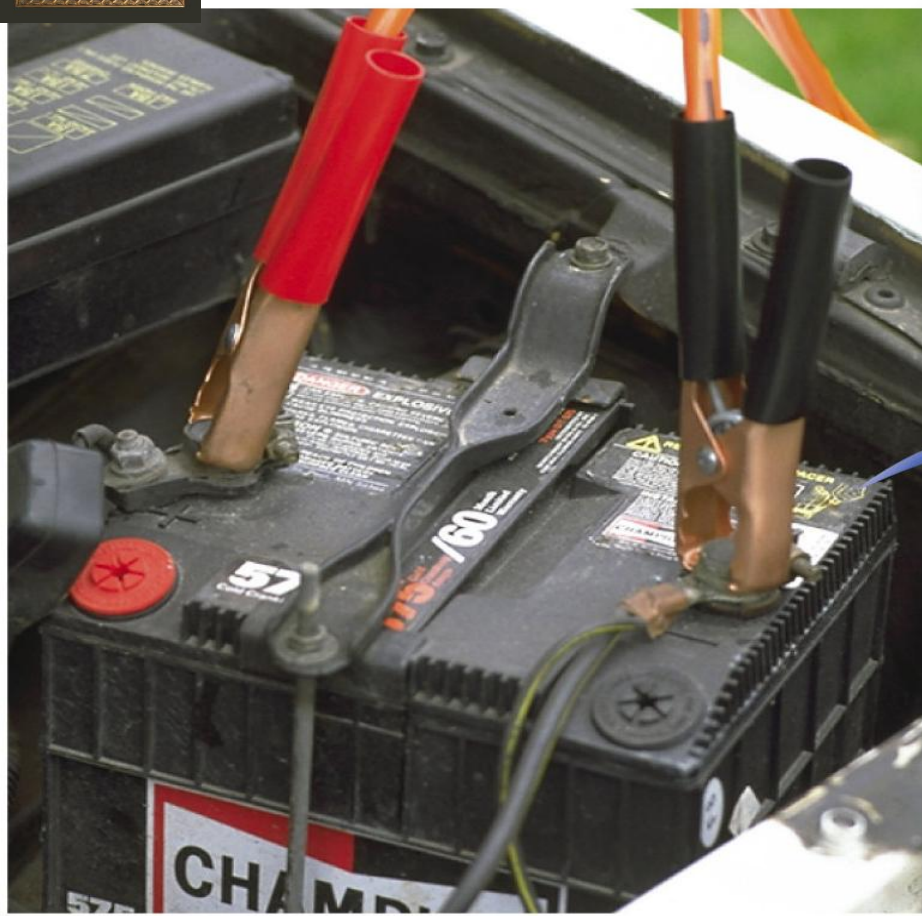
واکنش برگشت برای شارژ باتری مطابق زیر می باشد :







# الکترو شیمی



$H_2SO_4$   
(electrolyte)

Lead grid packed with spongy lead (anode)

Lead grid packed with  $PbO_2$  (cathode)

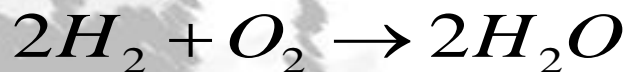
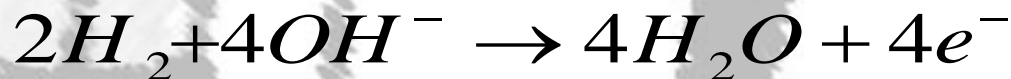
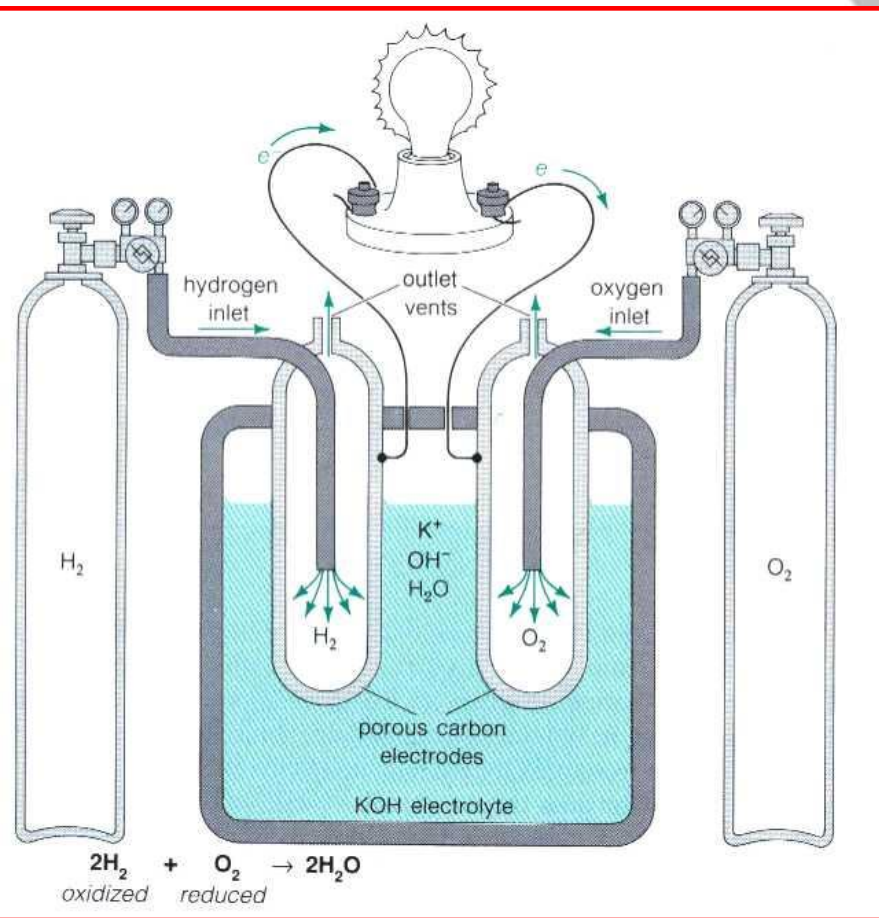


# الکترو شیمی

## ۳ - پیل سوختنی :

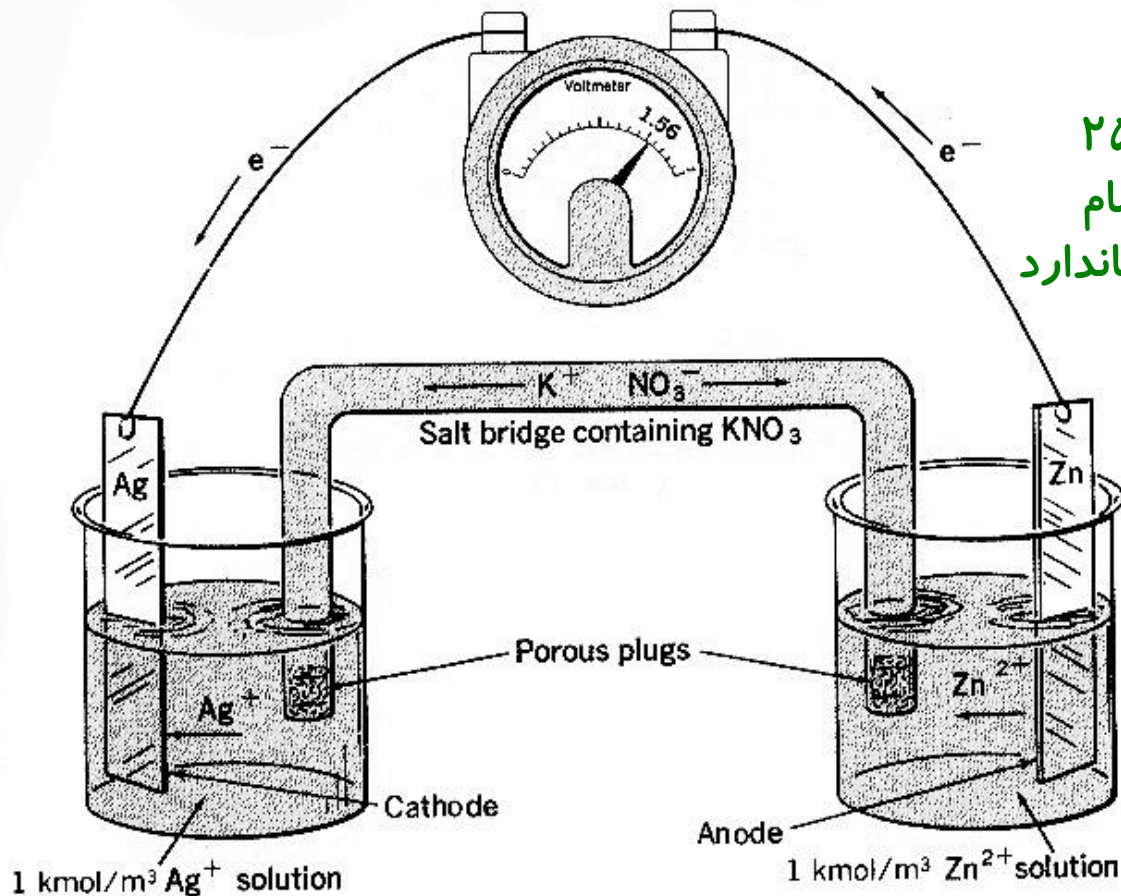
پیلها سولتایی که سوختهای معمولی در آنها به کار می روند به پیل سوختنی

معروفند مانند پیل  $N_2 - O_2$



## ۱۲-۳ نیروی محرکه الکتریکی

جریان الکتریکی تولید شده در یک پیل ولتایی نتیجه نیروی محرکه الکتریکی ( **emf** ) پیل است که بر حسب ولت اندازه گیری میشود .



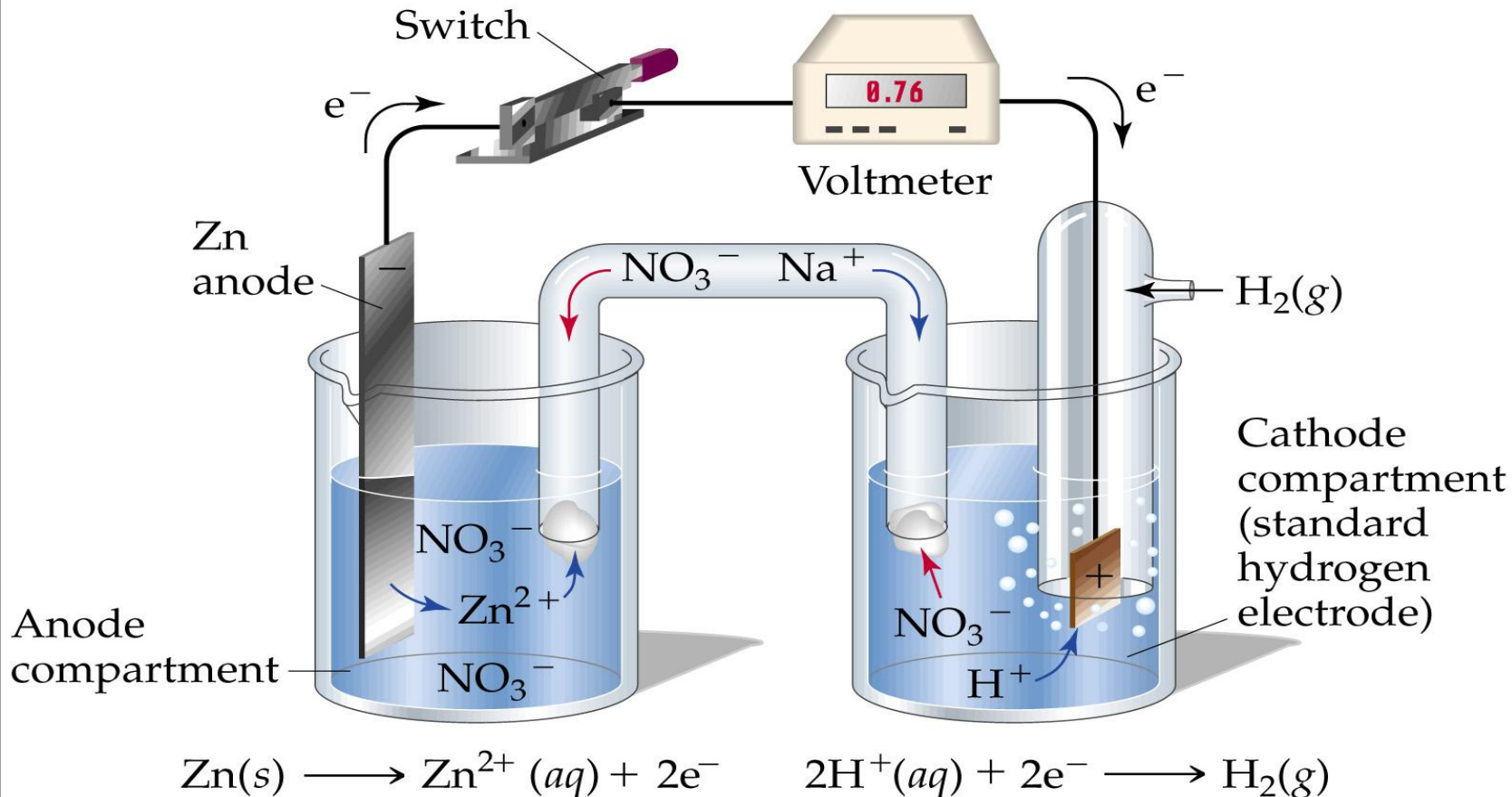
### emf استاندارد :

به نیروی محرکه پیلی در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد که در آن تمام واکنش دهنده ها در حالت استاندارد خود باشند اشاره دارد.

## ۳-۱۳ پتانسیل الکتروود و پتانسیل استاندارد الکتروود $E^\circ$

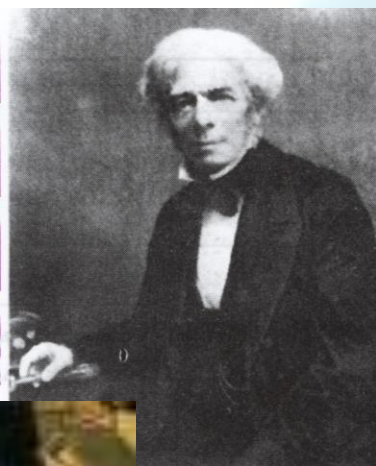
### ۱- پتانسیل الکتروود:

پتانسیل الکتروود، پتانسیل پبلی تعریف میشود که این پیل شامل الکتروودی با ترکیب نامعین به عنوان کاتد و الکتروود استاندارد هیدروژن به عنوان آند است.



## ۲ - پتانسیل الکترو د استاندارد :

پتانسیل استاندارد الکترو د ( $E^\circ$ ) یک نیم پیل ، به پتانسیل الکترو دی اطلاق میشود که فعالیت همه محصولات و واکنشگرهای آن واحد باشد.



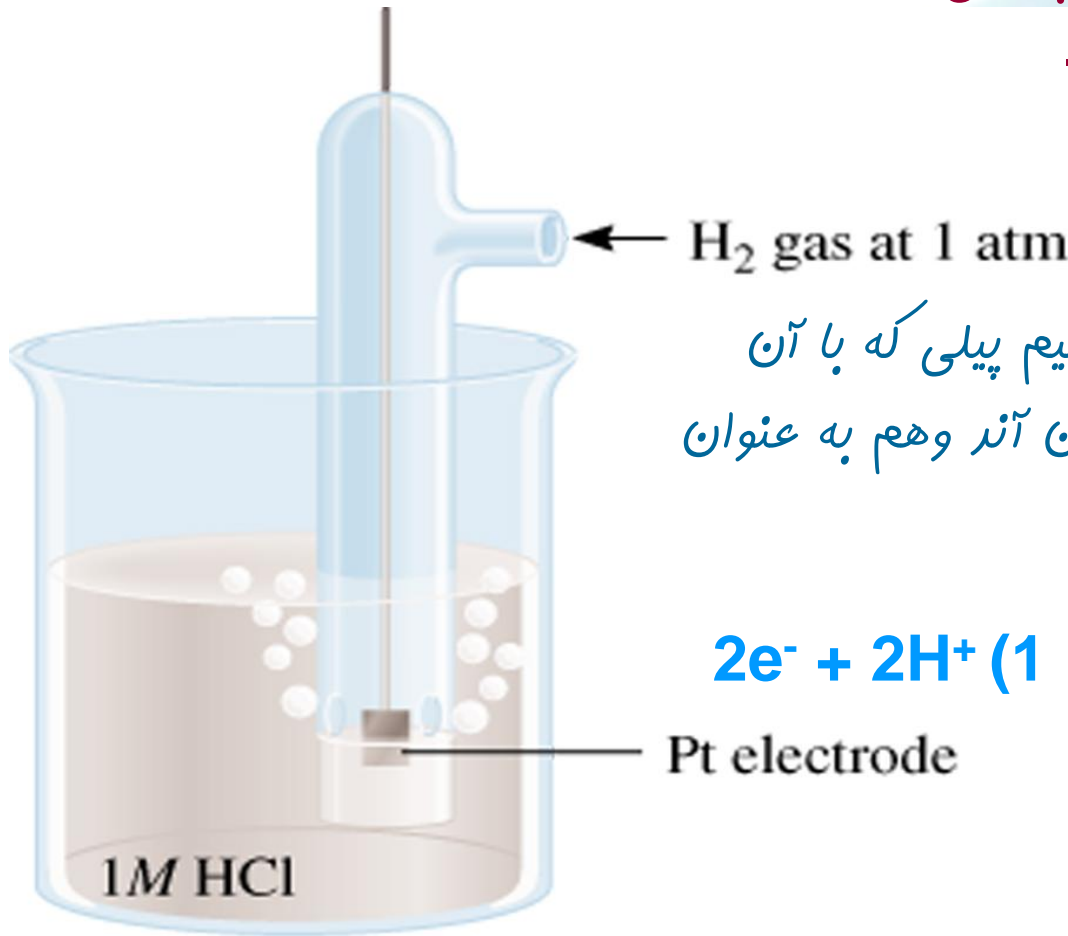
آندره ماری آمپر (۱۷۷۵-۱۸۳۶)

این ریاضی و فیزیکدان فرانسوی اولین کسی بود که ریاضیات را برای مطالعه جریان الکتریکی به کار برد. آمپر جریان مثبت را مطابق با تعریف بنجامین فرانکلین از بار مثبت و منفی، تعریف کرد که جریان مثبت در جهت حرکت بارهای مثبت است. اگرچه ما امروزه می‌دانیم که الکترونهای منفی حامل جریان الکتریکی هستند، ولی تعاریف آمپر تاکنون باقی مانده است. واحد جریان (آمپر) نیز به احترام وی به این نام خوانده شد.



۳-۱۴ الکتروود استاندارد هیدروژن (SHE)

الکتروود آن از جنس پلاتین است که گاز هیدروژن با فشار یک اتمسفر از روی آن می‌گذرد.



الکتروود هیدروژن بسته به نیم پیلی که با آن جفت می‌شود هم به عنوان آند و هم به عنوان کاتد عمل می‌کند.



$$E^0 = 0.000 V$$

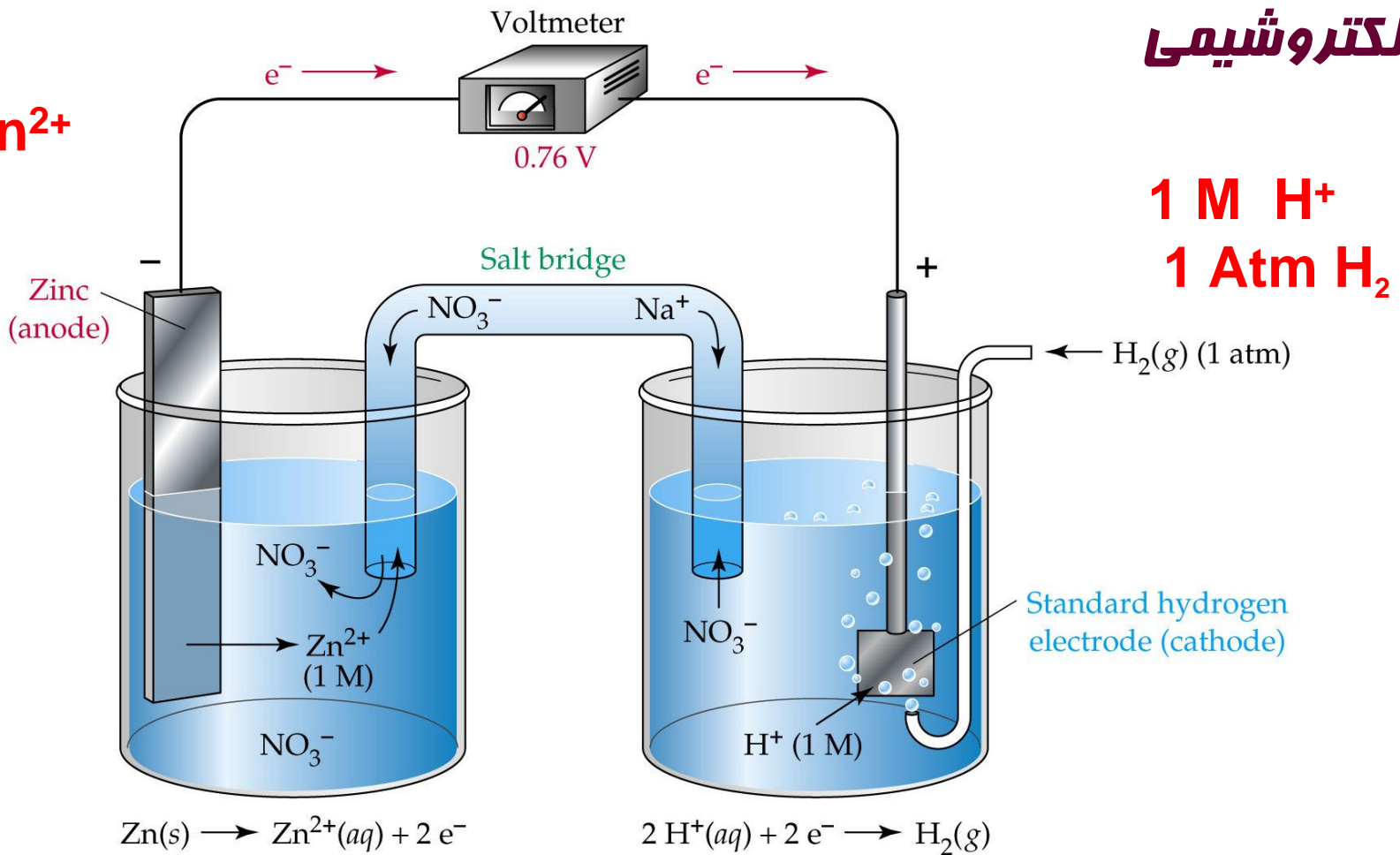
Standard hydrogen electrode (SHE)



دانشگاه پیام نور

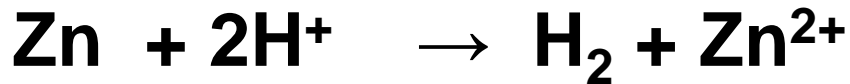
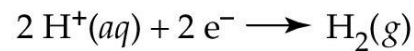


1 M Zn<sup>2+</sup>

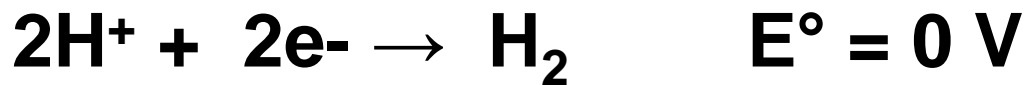


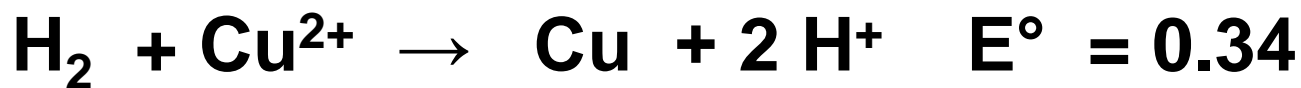
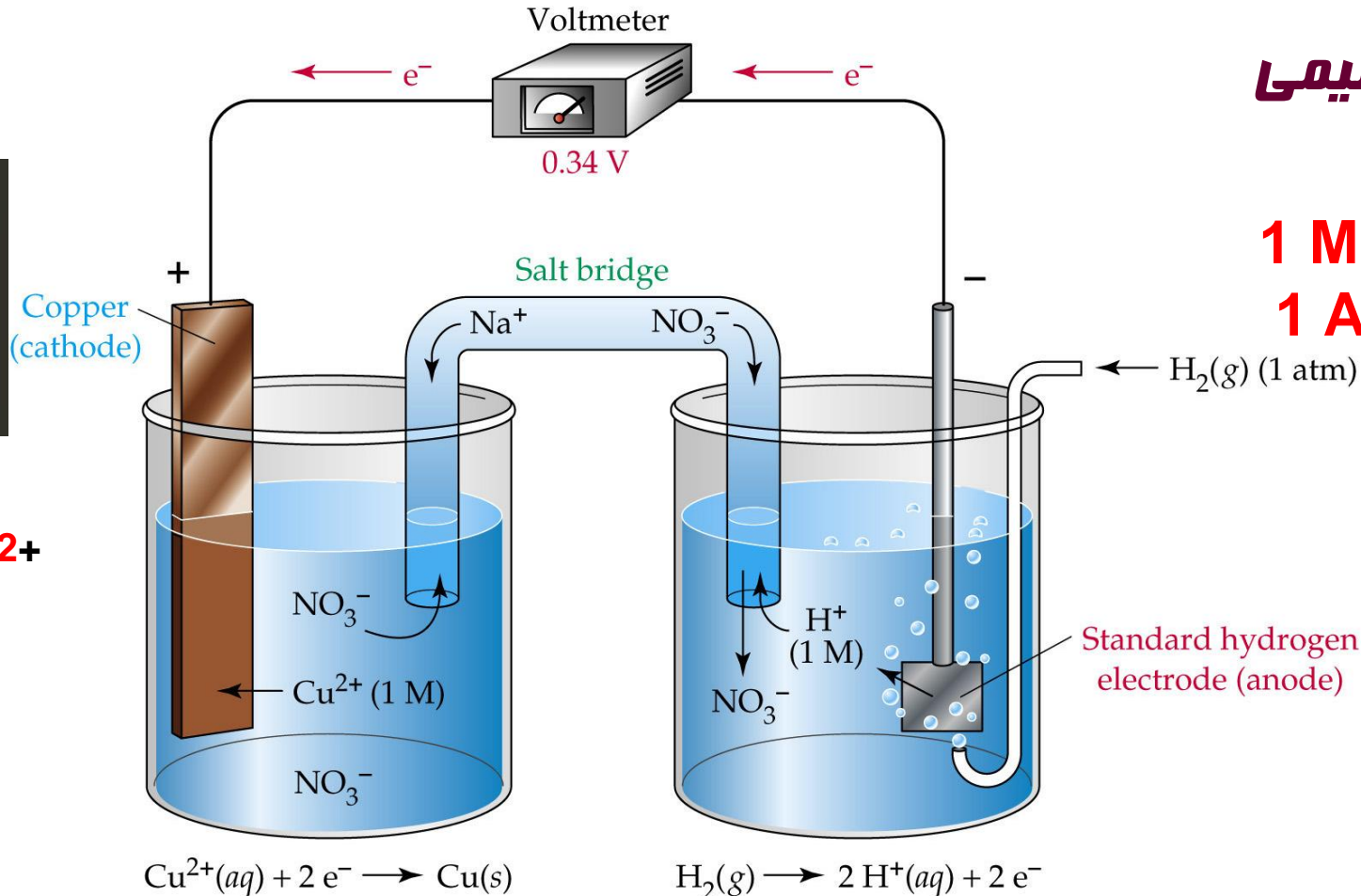
1 M H<sup>+</sup>  
1 Atm H<sub>2</sub>

Standard hydrogen electrode (cathode)



$$E^{\circ}\text{cell} = 0.76\text{V}$$







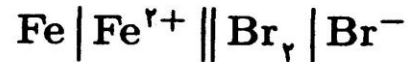
## ۱۵-۳ پتانسیل پیل

عبارت است از اختلاف پتانسیل بین دو نیم پیل که یکی از آنها در ارتباط با نیم واکنش کاتد و دیگری در ارتباط با نیم واکنش آند است.

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{red}}(\text{cathode}) - E^{\circ}_{\text{red}}(\text{anode})$$

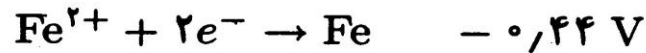
ولتاژی که باید از سلول زیر به دست آید، چقدر است؟

مثال



راه حل:

ولتاژ دو نیم واکنش مطابق آنچه که در جدول پتانسیلهای کاهش استاندارد دیده می شود، به قرار زیر است:



چون آهن به یونهای آهن (II) اکسید می شود، ولتاژ نیم سلول مربوط برابر  $+0,44 \text{ V}$  می شود. مجموع ولتاژ دو نیم سلول، پتانسیل سلول را مشخص می کند.

$$0,44 + 1,0652 = 1,51 \text{ V}$$

۳-۱۶ تاثیر غلظت بر پتانسیل ( رابطه نرنست )



$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{غلظت محصولات}}{\text{غلظت مواد واکنش دهنده}}$$

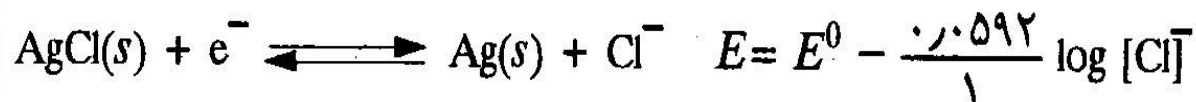
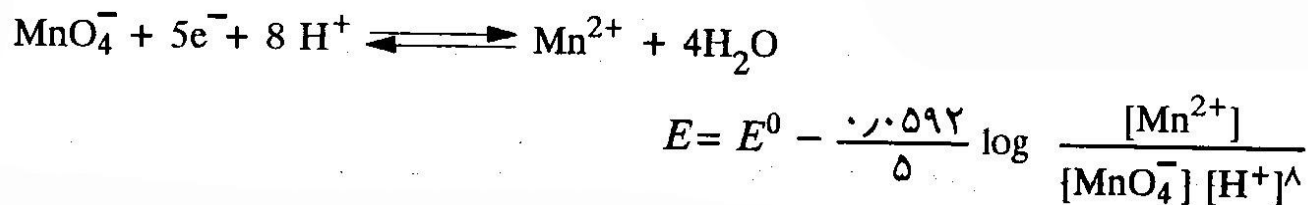
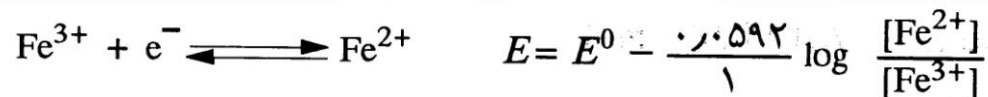
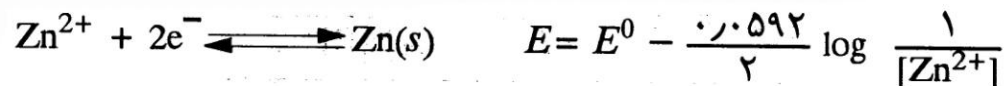
$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.05916}{n} \log \frac{\text{غلظت محصولات}}{\text{غلظت مواد واکنش دهنده}}$$

در دمای استاندارد



رابطه نرنست برای نیم واکنش های زیر به این صورت می باشد :

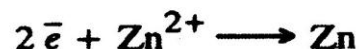


## مثال:

پتانسیل الکتروود یک الکتروود  $Zn^{2+}/Zn$  را که در آن غلظت یون‌های  $Zn^{2+}$  برابر با  $M$  ۱۰ باشد محاسبه کنید.

حل

معادله جزئی زیر



نشان می‌دهد که ۲ الکترون گرفته شده است. اگر نماد  $[Zn^{2+}]$  را برای مشخص کردن غلظت مولی یون‌های  $Zn^{2+}$  به کار ببریم:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \left( \frac{1}{[Zn^{2+}]} \right)$$

مقدار  $\mathcal{E}_{red}^{\circ}$  برای الکتروود  $Zn^{2+}/Zn$  برابر با  $0.76\text{ V}$  - است:

$$\mathcal{E} = -0.76 - \frac{0.0592}{2} \log \left( \frac{1}{0.1} \right)$$

$$\mathcal{E} = -0.76 - 0.0296(1) = -0.79\text{ V}$$



پیل "چگال دانیل" :

*Daniell cell*

این پیل از اولین پیل های گالوانیک است .

در اواسط قرن ۱۸ میلادی به عنوان یک باطری برای ایثار نیروی الکتریکی

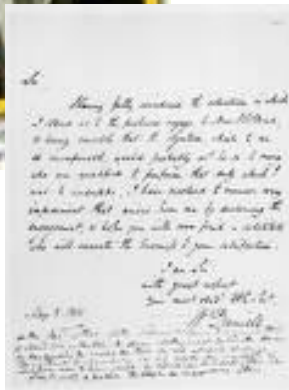
در سیستم های ارتباط تلگراف استفاده می شد .

ولتاژ این پیل به دلیل نداشتن پل نمکی به تدریج کاهش می یابد .

ولتاژ این پیل در حدود ۱٫۱ ولت است .

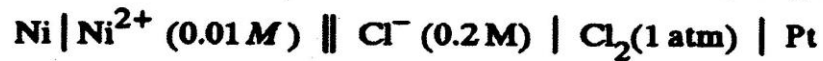


JOHN DANIELL SYSTEMS, 30



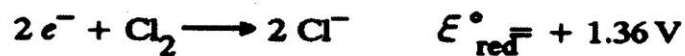
## مثال:

پتانسیل پیل زیر را محاسبه کنید

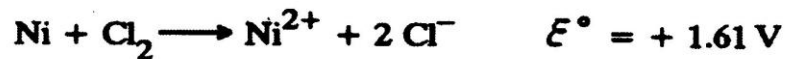


حل

اکسایش در الکتروود  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$  صورت می‌گیرد، زیرا این الکتروود آند پیل است. دو نیم واکنش پیل عبارتند از



بنابراین واکنش پیل و  $\mathcal{E}^{\circ}$  برای پیل به صورت زیر است

چون  $n = 2$ 

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \left( \frac{[\text{Cl}^-]^2 [\text{Ni}^{2+}]}{p_{\text{Cl}_2}} \right)$$

$$\mathcal{E} = + 1.61 - \frac{0.0592}{2} \log \left( \frac{(0.2)^2 (0.01)}{(1)} \right)$$

$$\mathcal{E} = + 1.61 - 0.0296 \log (0.0004)$$

$$\mathcal{E} = + 1.61 + 0.10 = + 1.71 \text{ V}$$



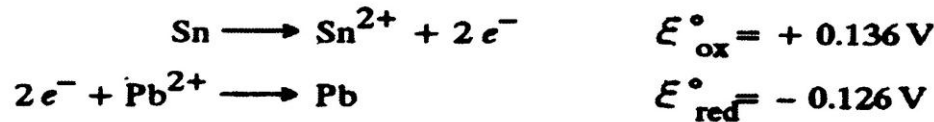
## مثال:

مقدار  $\mathcal{E}$  پیل زیر را حساب کنید.



حل

داده‌های زیر را می‌توان از جدول پتانسیل الکترودهای استاندارد به دست آورد:



به این ترتیب واکنش در یک پیل استاندارد چنین است:



برای پیل، به صورتی که در مسئله نمایش داده شده است،

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \left( \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} \right)$$

$$\mathcal{E} = + 0.010 - \frac{0.0592}{2} \log \left( \frac{1.0}{0.0010} \right)$$

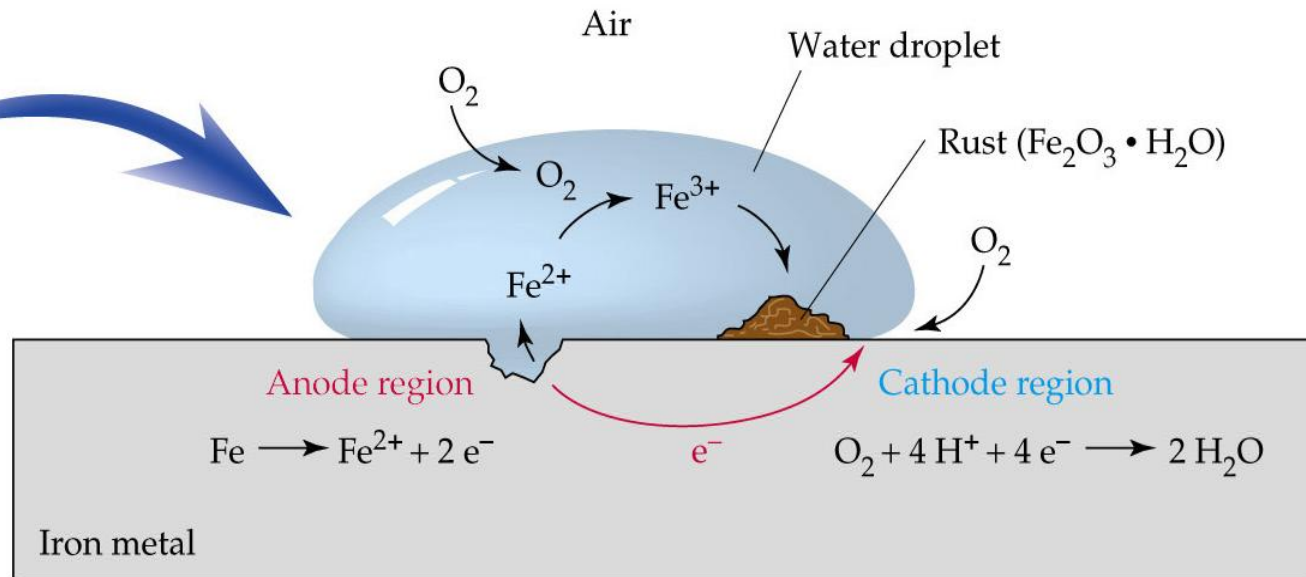
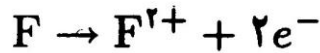
$$\mathcal{E} = + 0.010 - 0.0296 (3)$$

$$= + 0.010 - 0.089 = 0.079 \text{ V}$$

## شیمی در زندگی روز مره:

### خوردگی آهن:

- فرایندهای خوردگی از جمله زنگ زدن آهن، نوعی فرایند الکتروشیمیایی است. آب و اکسیژن برای زنگ زدن ضرورت دارند. حضور یونهای هیدروژن نیز واکنش را شتاب می دهند.
- آهن اکسید می شود و بدینسان نقش آند را ایفا می کند.

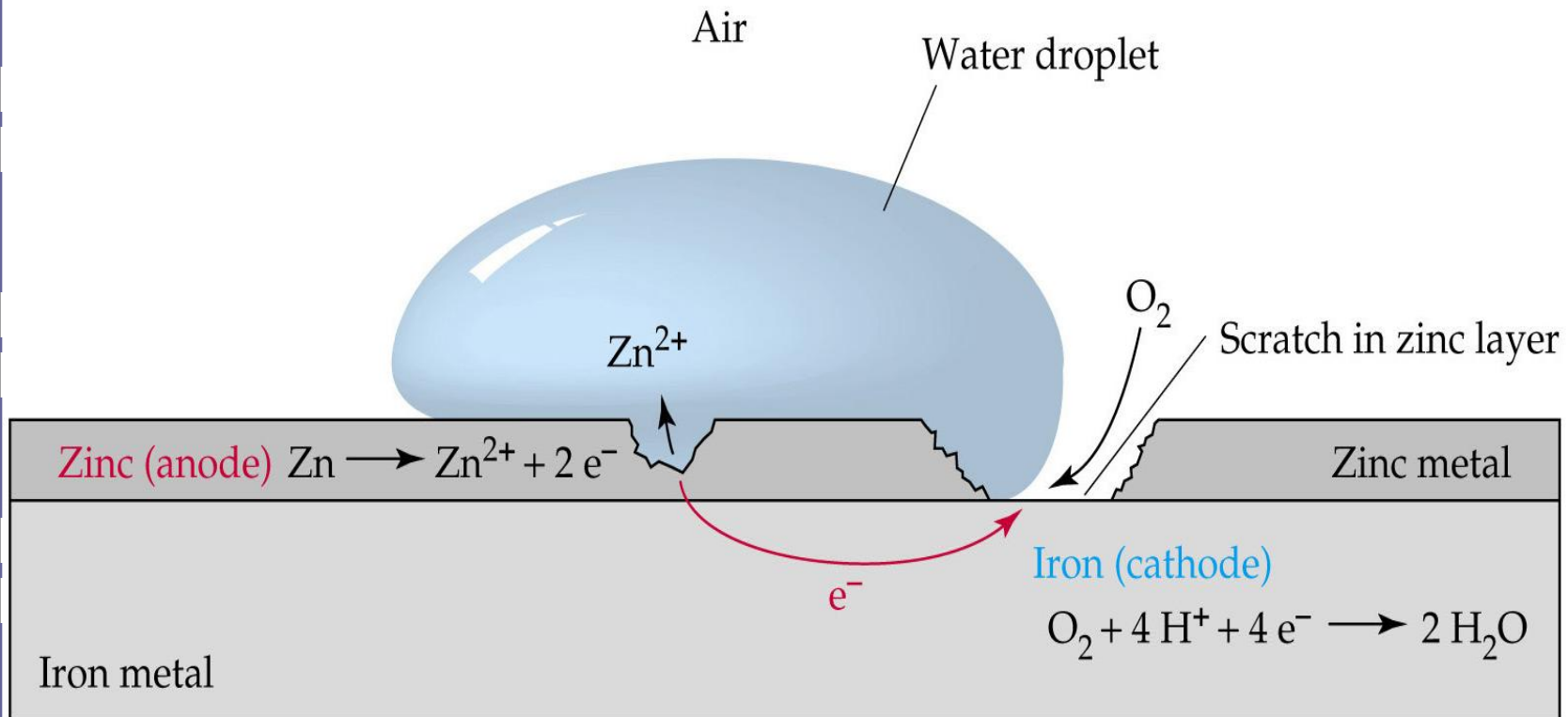




## شیمی در زندگی روز مره:

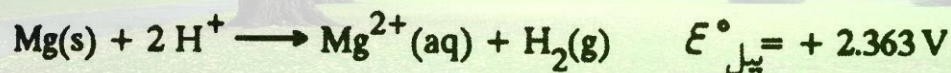
### حفاظت کاتدی:

مماظت از یک فلز به وسیله یک فلز الکترون دهنده تر را حفاظت کاتدی نامند.  
 فلز آهن، به وسیله فلز روی در برابر خوردگی مفاظت می شود.



## مثال:

پیلی براساس واکنش زیر در نظر بگیرید



غلظت  $\text{H}^+(\text{aq})$  پیلی که در آن  $[\text{Mg}^{2+}] = 1.00 \text{ M}$  و  $p_{\text{H}_2} = 1.00 \text{ atm}$  و emf پیل  $2.099 \text{ V} +$  باشد، چقدر است؟

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Mg}^{2+}] (P_{\text{H}_2})}{[\text{H}^+]^2}$$

$$+ 2.099 = + 2.363 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2}$$

$$- 0.264 = \frac{0.0592}{2} (- 2 \log [\text{H}^+])$$

$$\log [\text{H}^+] = - 4.46$$

$$[\text{H}^+] = 3.5 \times 10^{-5} \text{ M}$$



والتر هرمن نرنست (۱۸۶۴-۱۹۴۱) شیمی فیزیکدان آلمانی که شهرت زیاد وی شاید به خاطر کشف معادله‌ای باشد که به نام خودش ثبت شده است. او در درک و فهم ما از الکتروشیمی سهم بسیار زیادی دارد.



چه مقدار مس به وسیله جریان ۷٫۸۹ آمپر که برای مدت ۱۲۰۰ ثانیه عبور می‌کند، ته‌نشین می‌شود؟

راه حل:

واکنش کاتدی عبارت است از



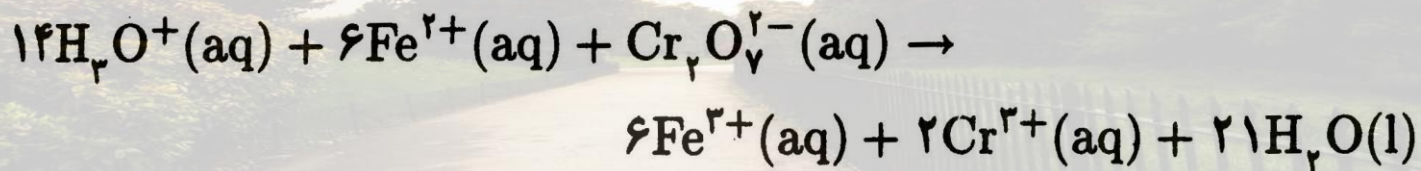
بنابراین ۲ مول الکترون، ۶۳٫۵ گرم  $\text{Cu}(\text{cr})$  را ته‌نشین می‌کند. با تلفیق رابطه‌ها، خواهیم داشت

۷٫۸۹ A	۱۲۰۰ s	۱ C	۱ mole $e^{-}$	۱ mole Cu	۶۳٫۵ g Cu
		A · s	۹۶۴۸۵ C	۲ mole $e^{-}$	۱ mole Cu
= ۳٫۱ g Cu					

مثال: »»»



چه مقدار یون  $\text{Cr}^{3+}$  به وسیله جریان  $0.713$  آمپر که برای  $12800$  ثانیه عبور می‌کند، حاصل می‌شود؟ معادله به صورت زیر است.



فلزات

فصل چهارم :





$I_A$  عناصر گروه اول

$II_A$  عناصر گروه دوم

عناصر گروه سوم ( به استثنای بور )

عناصر گروه چهارم ( ژرمانیم ، قلع و سرب )

عناصر واسطه

فلزات جدول تناوبی شامل :-

۱-۴ عناصر گروه  $I_A$

## ۱ - خواص فلزات قلیایی

✓ این گروه شامل عناصر لیتیم - سدیم - پتاسیم - روییدیم - سزیم و فرانسیم بوده که به فلزات قلیایی معروفند .

✓ آرایش الکترونی هر یک از آنها به  $ns^1$  ختم می شود .

➤ عدد اکسایش ( +۱ ) تنها حالت اکسایش برای این فلزات می باشد .

➤ هیچ یک از این عناصر به حالت آزاد در طبیعت یافت نمی شوند . بنابراین به وسیله الکترولیز نمک های مذاب آنها ، این فلزات را تهیه می نمایم .

➤ به طور کلی قدرت واکنش دهنده گی این عناصر با افزایش عدد اتمی افزایش می یابد . پس سزیم را فعال ترین عنصر این گروه و لیتیم دارای کمترین قدرت واکنش دهنده گی می باشد .

➤ این عناصر در هر دوره کمترین انرژی نخستین یونش را خواهند داشت و بالا ترین انرژی دومین یونش مربوط به این گروه می باشد زیرا  $E_2$  آنها با جهش همراه می باشد .

➤ نقاط ذوب و جوش آنها از بالا به پایین کاسته می شود به طوری که سزیم در دمای  $5/28$  درجه سانتیگراد به صورت مایع می باشد .

# فلزات



➤ عناصر این گروه فلزات نقره ای رنگ بوده و سزیم کمی به رنگ زرد طلایی می باشد .

➤ بیشترین پتانسیل الکتروودی در این گروه مربوط به عنصر لیتیم می باشد .



➤ این عناصر نسبتاً نرم بوده و به جز لیتیم مابقی آنها را می توان با چاقو برش داد . سختی عناصر این خانواده از بالا به پایین کاهش می یابد .



## ۲ - واکنش های فلزات قلیایی :

الف ) واکنش با هالوژن ها :

➤ به راحتی و با شدت با هالوژن ها ترکیب شده و جامدات یونی را به وجود می آورند . این واکنش ها شدیداً گرما ده خواهند بود .



ب ) واکنش با اکسیژن :

فلزات قلیایی در حضور حجم زیاد اکسیژن با نسبت های مختلفی می توانند ترکیب شوند به طوری که می توان گفت :

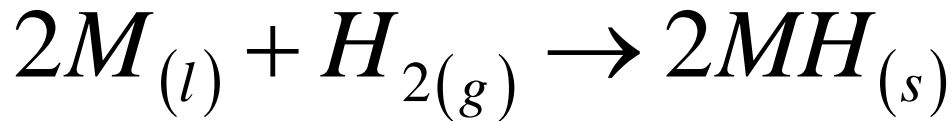
➤ لیتیم تنها قادر به تولید اکسید لیتیم است ، سدیم تولید اکسید و پراکسید می نماید ، پتاسیم علاوه بر اکسید و پراکسید ، سوپر اکسید را نیز تولید می کند .

# فلزات

ج) واکنش با هیدروژن :

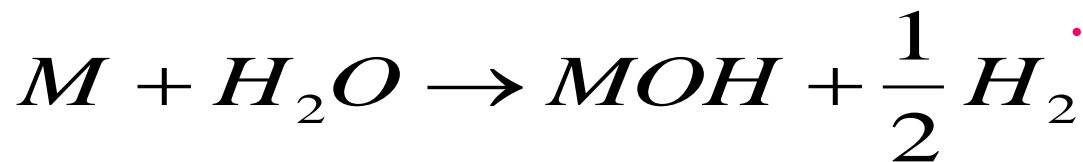
➤ فلزات قلیایی در حالت مذاب با گاز هیدروژن واکنش داده و هیدرید فلزی را به وجود می آورند .

➤ در این ترکیبات عدد اکسایش هیدروژن منفی یک (-۱) می باشد .



د) واکنش با آب :

➤ در این واکنش نیم مول گاز هیدروژن آزاد می شود و تمامی این واکنش ها گرماده می باشند .



تذکر : اکسید فلزات قلیایی در آب دارای خاصیت بازی بوده و فنول فتالتین را ارغوانی می نمایند .



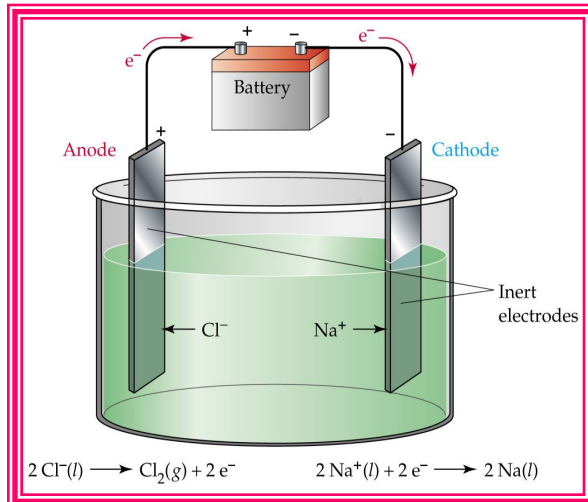


# فلزات

عنصر فرانسیم و ایزوتوپ های آن رادیو اکتیو بوده و در ” چشم الکتریکی ” کاربرد دارند .

## طریقه تهیه سدیم:

- اولین بار ” دیوی ” طرز الکترولیز هیدروکسید سدیم مذاب آن را تهیه نمود .
- امروزه سدیم از طریق الکترولیز کلرید سدیم مذاب تهیه می شود .



- چون تمایل این عناصر به اکسید شدن بسیار زیاد می باشد ، آنها را در نفت یا هیدرو کربن های دیگر نگه داری می کنند .



## ۲-۶ عناصر گروه $II_A$

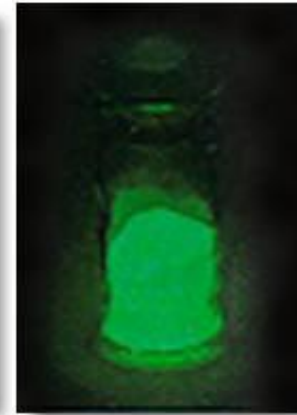
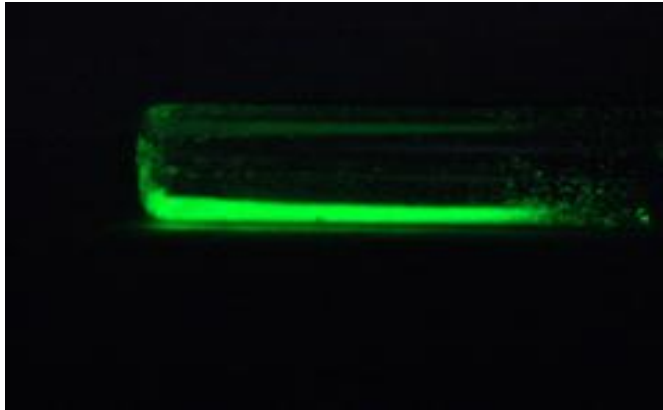
### ۱ - خواص فلزات قلیایی خاکی

- این گروه شامل فلزات برلیم - منیزیم - کلسیم - استرانسیم - باریم و رادیم می باشد که به فلزات قلیایی خاکی معروفند .
- آرایش الکترونی همه آنها به  $ns^2$  ختم می شود .
- کاملاً الکتروپزتیو بوده و به حالت آزاد در طبیعت یافت نمی شوند .
- فلزات قلیایی خاکی سفید رنگ با جلای نقره ای بوده که رسانای خوبی برای جریان الکتریسیته می باشند .
- این عناصر دارای نقاط ذوب و جوش و چگالی و سختی بیشتری نسبت به گروه اول می باشند .



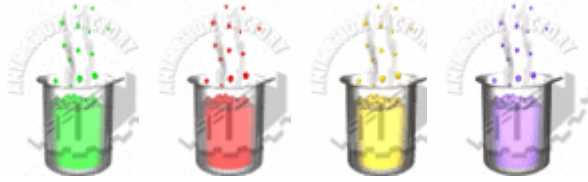
# فلزات

➤ در این خانواده رادیم عنصری نسبتا نایاب بوده و کلیه ایزوتوپ های آن رادیو اکتیو می باشند. این فلز توسط " ماری کوری " کشف شد.



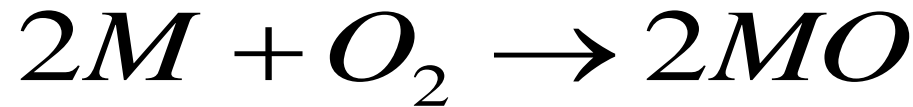
➤ حلالیت هیدروکسید فلزات این گروه با افزایش شعاع اتمی افزایش می یابد.

	$\text{OH}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{F}^-$	$\text{CrO}_4^{2-}$
$\text{Be}^{2+}$	$1.6 \times 10^{-26}$	-	-	-	-	-
$\text{Mg}^{2+}$	$8.9 \times 10^{-12}$	-	$10^{-5}$	$8.6 \times 10^{-5}$	$8 \times 10^{-8}$	-
$\text{Ca}^{2+}$	$1.3 \times 10^{-6}$	$2.4 \times 10^{-5}$	$4.7 \times 10^{-9}$	$1.3 \times 10^{-9}$	$1.7 \times 10^{-10}$	$7.1 \times 10^{-4}$
$\text{Sr}^{2+}$	$3.2 \times 10^{-4}$	$7.6 \times 10^{-7}$	$7 \times 10^{-10}$	$5.6 \times 10^{-8}$	$7.9 \times 10^{-10}$	$3.6 \times 10^{-5}$
$\text{Ba}^{2+}$	$5.0 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-9}$	$1.6 \times 10^{-9}$	$1.5 \times 10^{-8}$	$2.4 \times 10^{-5}$	$8.5 \times 10^{-11}$



۲- واکنش های فلزات قلیایی خاکی :  
الف) ترکیب با هالوژن ها :

➤ همه آنها با هالوژن ها به صورت زیر ترکیب می شوند .



تذکر : وجود  $MgCl_2$  در نمک های خوراکی سبب جذب رطوبت در نمک می شود.

ب) ترکیب با اکسیژن :  $M + X_2 \rightarrow MX_2$   
➤ واکنش آنها با اکسیژن تولید اکسید های فلزی را می نماید .

ج) ترکیب با کربن :  $M + 2C \rightarrow MC_2$

➤ فلزات این گروه در ترکیب با کربن تولید کریید های فلزی با فرمول را می نمایند .







# فلزات

( ) ترکیب با آب :

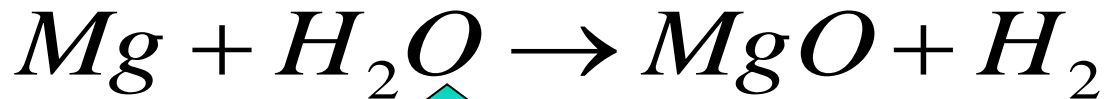
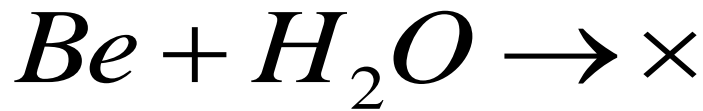
➤ عناصر این گروه در واکنش خود با آب یک مول گاز هیدروژن آزاد می نمایند.

➤ واکنش دهندگی آنها را با آب میتوان به صورت زیر دسته بندی نمود :

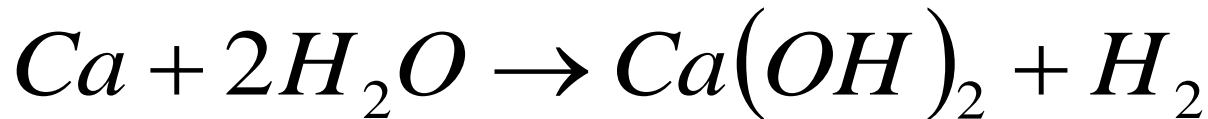
۱# - برلیم حتی در گرمای قرمز با آب واکنش نمی دهد .

۲# - منیزیم تنها با آب جوش واکنش می دهد .

۳# - مابقی عناصر این خانواده با آب سرد نیز واکنش خواهند داد .



آب جوش



# فلزات

## تفاوت خواص بریلیم با عناصر سنگین تر این خانواده :

✓ ۱ - یک هیدروکسید بریلیم ، یک هیدروکسید آمفوتری است .  
✓ ۲ - عنصر بریلیم با عناصری نظیر اکسیژن و فلوئور پیوند کووالانسی برقرار می نماید .

✓ ۳ - ترکیب کووالانسی  $BeCl_2$  مانند یک اسید لويس عمل می کند .  
✓ ۴ - بریلیم نسبت به هوا و رطوبت مقاوم بوده و با آنها فعالیت شیمیایی ندارد .

✓ ۵ - اکسید بریلیم (  $BeO$  ) با آب ترکیب نمی شود .

✓ ۶ - اکسید بریلیم نیز خاصیت آمفوتری دارد .

✓ ۷ - بریلیم در ترکیب با کربن تولید  $Be_2C$  می نماید .





### ۳-۴ عناصر گروه $III_A$ (به استثنای بور)

➤ خواص فلزات این گروه :

این گروه شامل عناصر بور - آلومینیوم - گالیوم - ایندیم و تالیم می باشد .

➤ آرایش الکترونی این خانواده به  $ns^2 np^1$  ختم شده و مهمترین حالت اکسایش آنها (  $3+$  ) می باشد .

تذکر : در اعضای سنگین تر این خانواده با عدد اکسایش (  $+1$  ) شناسایی شدند . زیرا الکترون  $np^1$  نسبت به الکترون ها  $ns^2$  آسان تر جدا می شوند .

➤ بنابراین برای عنصر تالیم حالت اکسایش (  $+1$  ) پایدار تر خواهد بود .

➤ عنصر آلومینیوم فراوان ترین فلز قشر زمین بوده و سومین عنصر پوسته زمین می باشد .

# فلزات

➤ آلومنیوم از نظر فیزیکی شبیه فلزات و از نظر خواص شیمیایی تا حدودی مشابه غیر فلزات خواهد بود .

➤ اغلب ترکیبات آلومنیوم همانند  $AlCl_3$  به دلیل خصلت کووالانسی هادی جریان الکتریسیته نمی باشند .

➤ عنصر آلومنیوم به صورت ترکیب با اکسیژن و سیلیسیم ، خاک رس را بوجود می آورد .

➤ هیدروکسید های این خانواده دارای فرمول  $M(OH)_3$  بوده که در آب انحلال نا پذیرند .

➤ هیدروکسید های آلومنیوم و گالیم خاصیت آمفوتری از خود نشان می دهند .



# فلزات

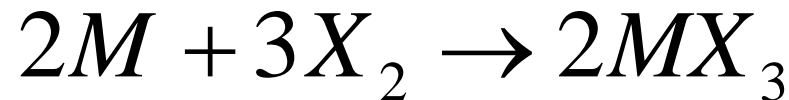
Gallium metal!  
Melts at 86 degrees!



➤ نقطه ذوب گالیم به طور غیر عادی پایین می باشد ( ۸/۲۹ درجه سانتیگراد ) ولی چون نقطه جوش آن بسیار بالا می باشد ( ۲۴۰۰ درجه سانتیگراد ) این فلز یک دامنه معیان استثنایی خواهد داشت و به عنوان سیال در دما سنج استفاده می شود .

۲ - واکنش های عناصر گروه سوم ( به استثنای عنصر بور ) :  
الف ) واکنش با هالوژن ها :

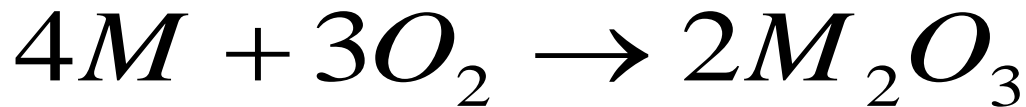
❖ این عناصر قادرند با هالوژن ها واکنش داده و هالید مر بوطه را به وجود آورند . قابل ذکر است که عنصر تالیم ، تولید  $TlX$  می کند .



## فلزات

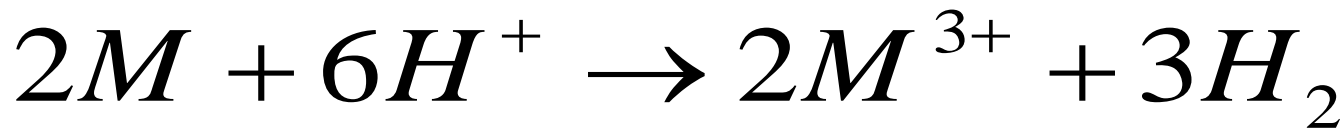
ب) واکنش با اکسیژن :

همه عناصر در دمای بالا، با اکسیژن تولید  $M_2O_3$  می کند ولی اکسید  
تالیوم به صورت  $Tl_2O$  می باشد.

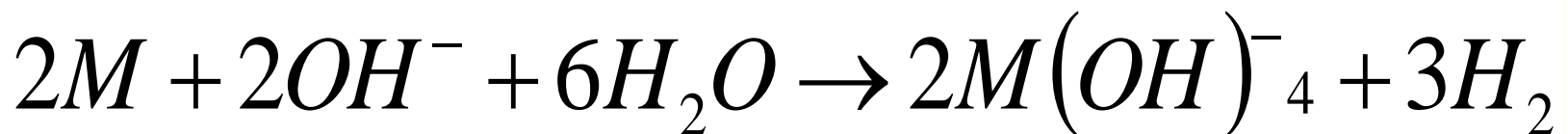


ج) واکنش با اسید ها :

عناصر این گروه با شش مول اسید واکنش داده و گاز هیدروژن آزاد می نماید.



د) واکنش با بازها :

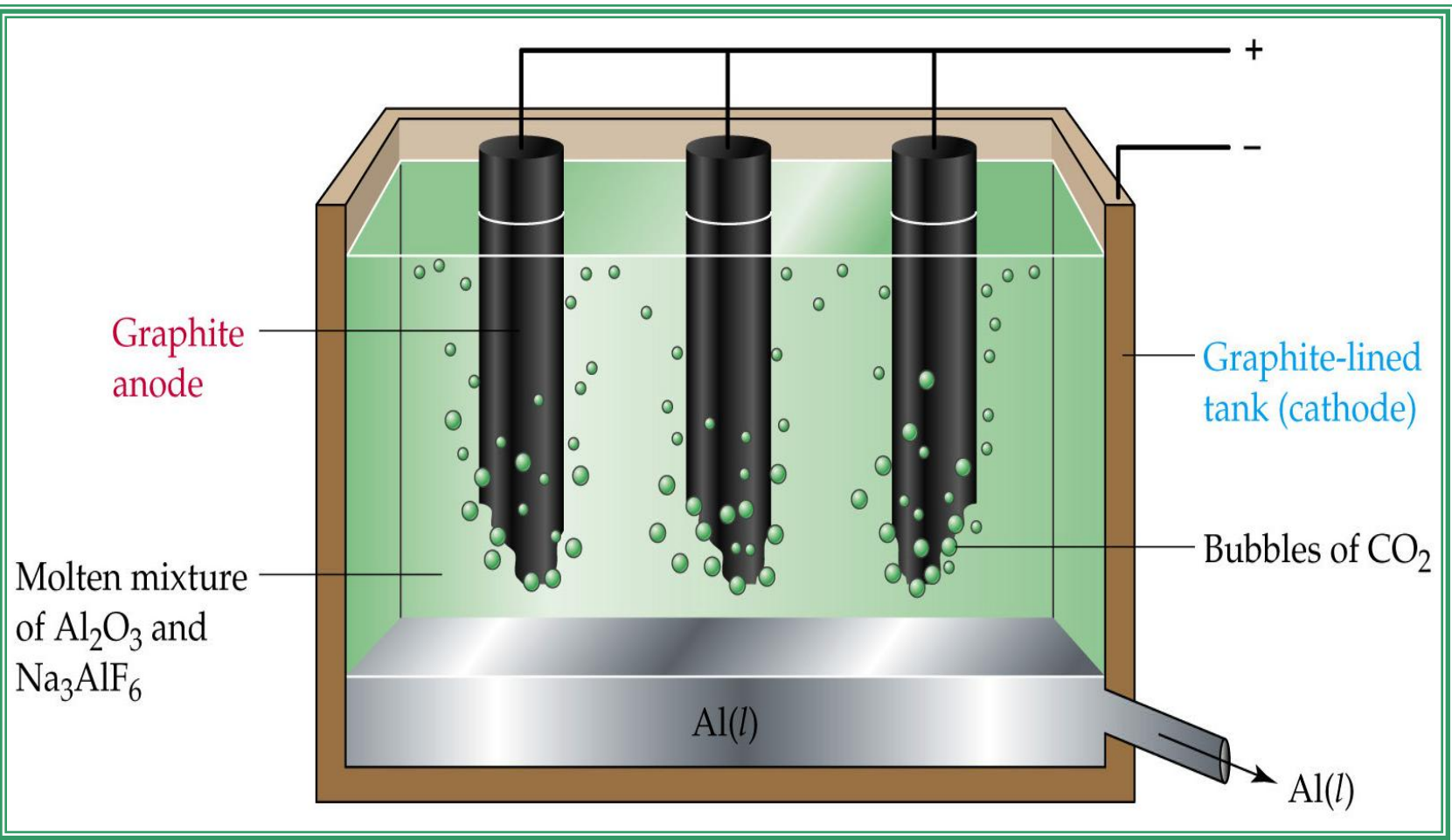




# فلزات

## طریقه تهیه آلومینیوم:

- ❖ آلومینیوم از الکترولیز آلومین مذاب ( $Al_2O_3$ ) بدست می آید.
- ❖ این روش به وسیله "چارلز مارتین هال" پیشنهاد شده است.



## Properties of the Group 3A Elements

Property	Boron	Aluminum	Gallium	Indium	Thallium
Valence electron configuration	$2s^2 2p^1$	$3s^2 3p^1$	$4s^2 4p^1$	$5s^2 5p^1$	$6s^2 6p^1$
Common oxidation states	+3	+3	+3	+3	+3, +1
Atomic radius (pm)	83	143	135	167	170
$M^{3+}$ ionic radius (pm)		51	62	81	95
First ionization energy (kJ/mol)	801	578	579	558	589
Electronegativity	2.0	1.5	1.6	1.7	1.8
Redox potential, $E^\circ$ (V) for $M^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow M(s)$	$-0.87^*$	$-1.66$	$-0.56$	$-0.34$	$-0.34^\dagger$

\*  $E^\circ$  for the reaction  $B(OH)_3(aq) + 3H^+(aq) + 3e^- \rightarrow B(s) + 3H_2O(l)$

†  $E^\circ$  for the reaction  $Tl^+(aq) + e^- \rightarrow Tl(s)$



## ۴-۴ عناصر واسطه

عناصر واسطه داخلی

عناصر واسطه خارجی

عناصر واسطه شامل :

✓ دسته از عناصر که در حالت اتمی یا در یکی از حالت های اکسایش معمول خود اوربیتال های  $d$  و  $f$  را به طور کامل پر نکرده اند ، جزو عناصر واسطه قرار می گیرند .

✓ فلزات واسطه در جدول تناوبی ، بین عناصر دسته  $S$  در سمت چپ جدول و عناصر دسته  $p$  در سمت راست جدول قرار دارد .

### ۱ - عناصر واسطه خارجی

این عناصر، تراز  $d$  تکمیل نشده دارند. اسکاندیم با آرایش الکترونی  $3d^1 4s^2$  سبکترین

عنصر این دسته است

## خصوصیات عناصر واسطه خارجی :

(الف) کلیه عناصر فلز هستند.

(ب) این عناصر همگی عملاً فلزهای سفت، محکم، دیرذوب و دیرجوش هستند (به جز جیوه که فلزی مایع است) و گرما و برق را به خوبی هدایت می کنند.

(پ) این فلزها عموماً با یکدیگر و سایر عناصر فلزی تشکیل آلیاژ می دهند

(ت) بسیاری از آنها به اندازه کافی الکتروپوزیتو هستند که در اسیدهای معدنی حل شوند

(ث) این فلزها ظرفیت های مختلف نشان می دهند که حداقل در یکی از حالت های اکسایش رنگین هستند.

(ج) این فلزها به علت وجود آرایش های کامل نشده، اکثراً ترکیبات پارامغناطیس تشکیل می دهند.

(چ) بسیاری از ترکیبات این عناصر به عنوان کاتالیزور در صنایع شیمیایی به کار می روند

(ح) این عناصر تمایل زیادی برای تشکیل ترکیبات کوئوردیناسیون دارند. این به دلیل قابل

دسترس بودن حالت های اکسایش متعدد، اندازه کوچک و توانایی تشکیل پیوند  $\pi$  علاوه بر  $\sigma$  با لیگندهاست.

# فلزات

## ۲ - عناصر واسطه داخلی :

### الف ( لانتانید ها

عناصر سری لانتانید شباهت زیادی با یکدیگر دارند که این تشابه در آکتینیدها کمتر است در لانتان، La، آرایش الکترونی دو لایه آخر  $5d^1 6s^2$  است.

✓ این عناصر از نظر فیزیکی و شیمیایی بسیار به هم نزدیک اند .

✓ عناصر سری لانتانیدی ، به خاک های کمیاب معروف اند .

### ب ( آکتینید ها

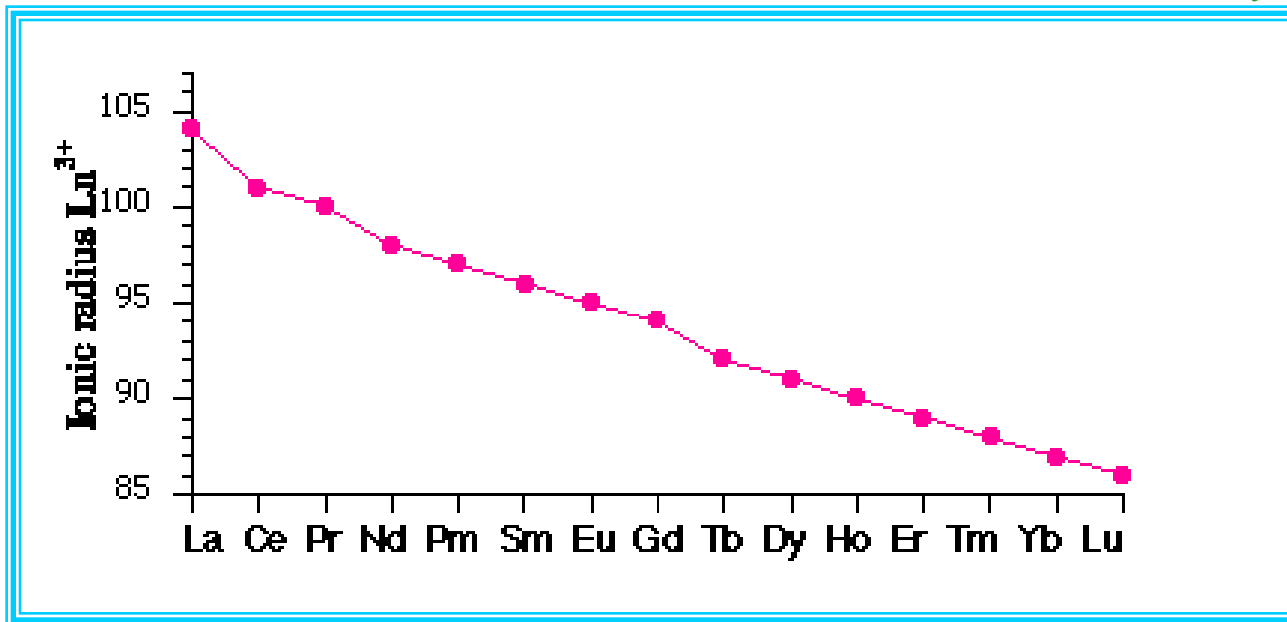
برخلاف لانتانیدها، تنها سه عنصر اول آکتینیدها (توریم، پروتاکتینیم و اورانیم) در طبیعت یافت می شوند و بقیه رادیواکتیوند و ایزوتوپ پایداری با نیمه عمر زیاد شناخته نشده است.

آنها را در مقادیر خیلی کم، از راه واکنش های هسته ای سنتز کرده اند.

## انقباض لانتانیدی:

در سری لانتانید، الکترون متمایزکننده اتم‌ها در تراز  $4f$  وارد می‌شود که بسیار درونی است. ولی در عناصر آکتینید،  $5f$  نسبتاً بیرونی است و دخالت بیشتری در خواص شیمیایی عناصر دارد.

✓ با پر شدن تراز فرعی  $4f$ ، بار هسته‌ای افزایش می‌یابد که نتیجه آن کاهش شعاع اتمی و شعاع یونی لانتانیدها است. این پدیده به انقباض لانتانیدی مشهور است.



# فلزات

## خواص عمومی عناصر واسطه :

### ۱- خواص فیزیکی :

فلزهای واسطه به طور کلی جامد-انعطاف پذیر و هادی جریان الکتریسیته هستند.

➤ این فلزات دمای ذوب و جوش ، سختی و چگالی نسبتا بالا می دارند به جز گروه  $II_B$  که شامل روی ، کادمیم و جیوه است .

➤ البته فلزات گروه  $I_B$  شامل مس ، نقره و طلا ( فلزات مسکوک ) نسبتا نرم هستند و به دلیل پر بودن اوربیتال های  $d$  تراز و وجود اوربیتال های تک الکترونی ، رسانایی بیشتری از دیگر فلزات دارند .

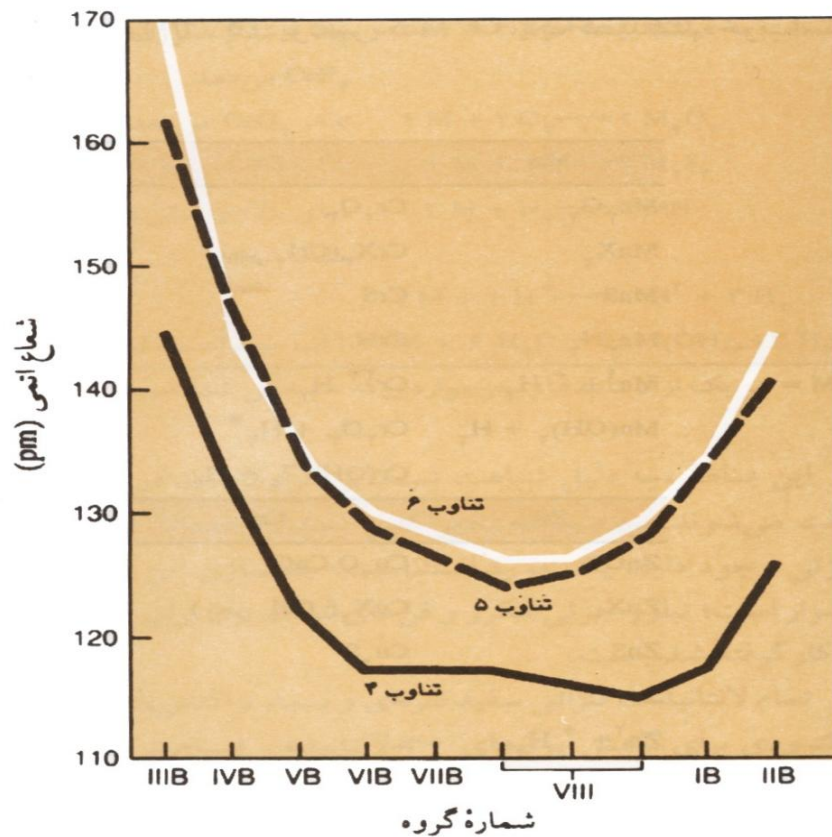
➤ این دسته از عناصر فلزی عموما در حالت آزاد و یا یکی از حالات اکسایش خود ، پارامغناطیس هستند .



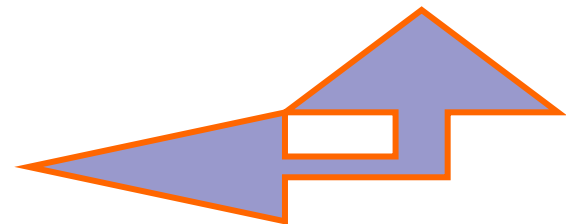
# فلزات

## ۲- شعاع اتمی و شعاع کووالانسی

اندازه و تفاوت بین شعاع‌های عناصر واسطه در مقایسه با عناصر اصلی، کوچک است. افزایش عدد اتمی به دلیل افزایش بار مؤثر هسته کاهش می‌یابد سپس با افزایش تعداد الکترون‌ها و زیاد شدن دافعه بین آنها، در دو عنصر آخر افزایش می‌یابد.



❖ تغییرات شعاع اتمی عناصر واسطه



## ۳ - حالت اکسایش و پتانسیل الکترودی

عناصر واسطه اصلی عموماً اعداد اکسایش متفاوتی دارند و عوامل متعددی در پایداری یک حالت اکسایش دخالت دارند.

حالت‌های اکسایش پایین‌تر از II عموماً با لیگندهای  $\pi$ -اسیدی یا در ترکیبات آلی فلزی یافت می‌شود. به طور کلی برای عناصر واسطه، حالت‌های اکسایش متداول اغلب در محلول آبی وجود دارد.

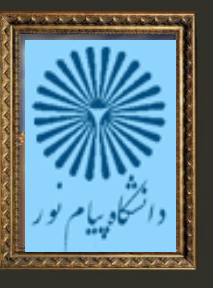
هر چه عدد اکسایش یون‌های فلزی بالاتر باشد، گونه‌ها بیشتر اسیدی (کم‌تر بازی) و اکساینده هستند. همچنین پتانسیل الکترودی آنها بیشتر است.

در میان فلزهای واسطه ردیف اول، به جز مس، مقدار  $E^\circ$  در حالت اکسایش II منفی است.

فصل پنجم :

ناخلفزات





# نافلزات

عنصر گروه  $IV_A$  (به غیر از Ge ، Sn ، Pb)

عنصر گروه  $V_A$  (به غیر از Sb ، Bi)

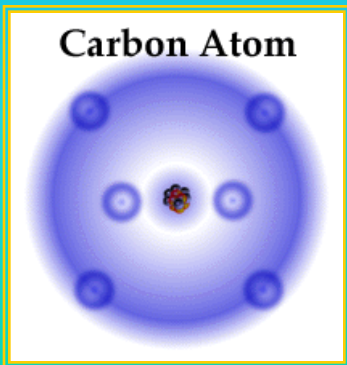
عنصر گروه  $VI_A$  (به غیر از Po)

عنصر گروه  $VII_A$  (هالوژن ها)

عنصر گروه  $VIII_A$  (گاز های نجیب)

نافلزات جدول تناوبی شامل :

هیدروژن



۱-۵ نافلزات گروه  $IV_A$  (کربن و سیلیسیم)

➤ آرایش الکترونی هر دو به  $s^2 p^2$  ختم می شود.

# ناخلزات



بزرگ بودن شعاع اتمی سیلیسیم نسبت به کربن سبب می شود که پیوند  $\text{Si} \text{---} \text{Si}$  ضعیف تر از  $\text{C} \text{---} \text{C}$  باشد.

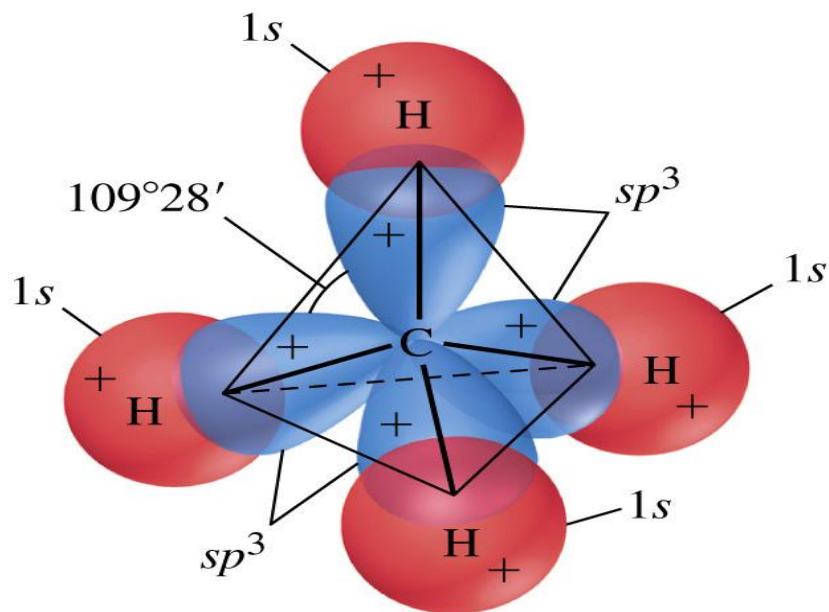
➤ کربن و سیلیسیم هر دو جامد کووالانسی و دمای ذوب بالایی خواهند داشت.

$$bp_C > bp_{Si}$$

➤ گاز  $\text{SiH}_4$  در مقایسه با گاز  $\text{CH}_4$

بسیار ناپایدار بوده و پیوند های  $\text{Si} \text{---} \text{H}$

به آسانی می شکنند.



# نافلزات



## ۱- کربن :

الف ( الماس

ب ) گرافیت

➤ کربن در طبیعت به حالت آزاد و به صورت دو آلوتروپ وجود خواهد داشت

➤ این ماده ، سخت - بی رنگ و شفاف می باشد .

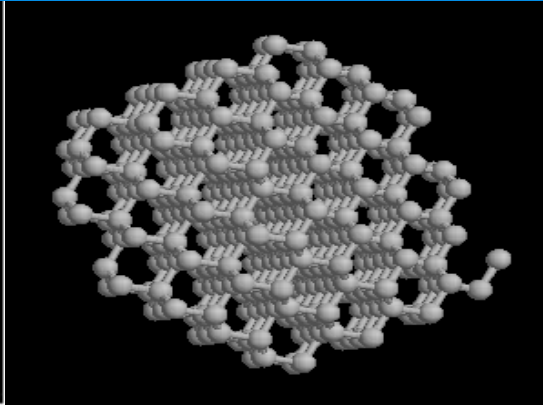
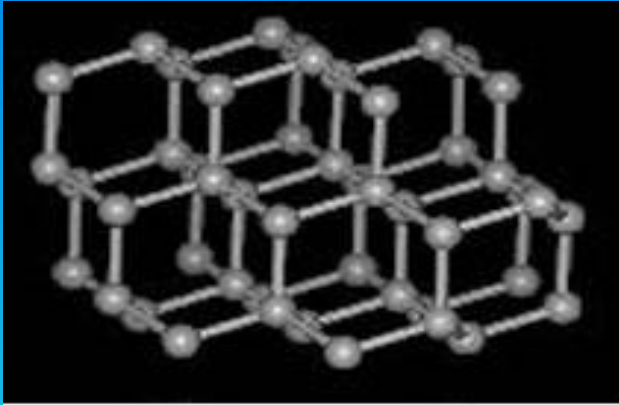
➤ هادی جریان الکتریسیته نبوده اما رسانای خوبی برای گرما می باشد .



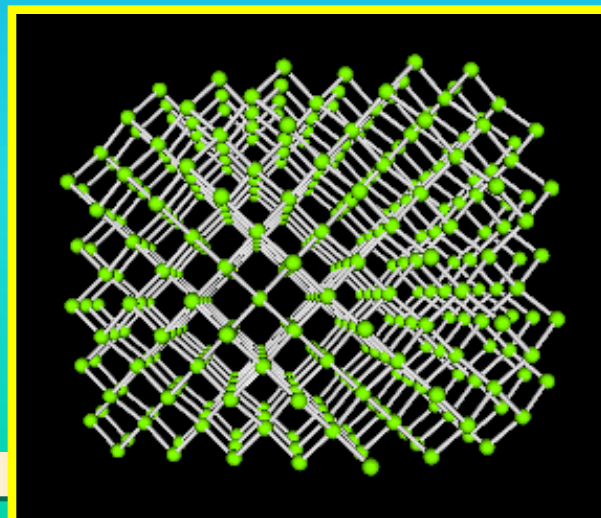
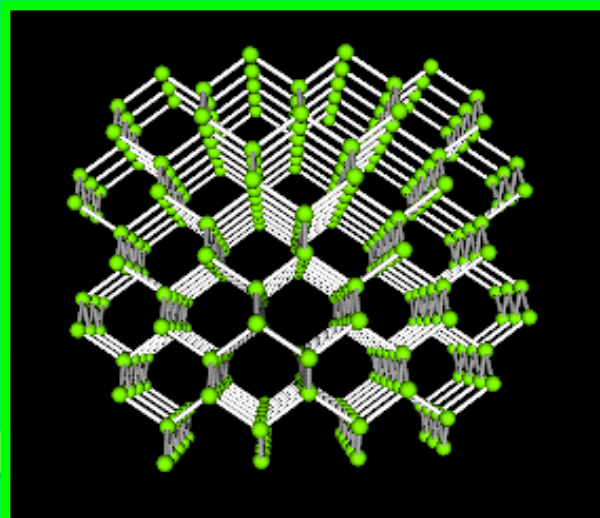
# نافلزات



➤ در الماس هر اتم کربن با ۴ اتم دیگر به صورت کووالانسی پیوند خواهد داشت .



➤ ساختار الماس ، ساختاری مشبک و غول آسا می باشد .

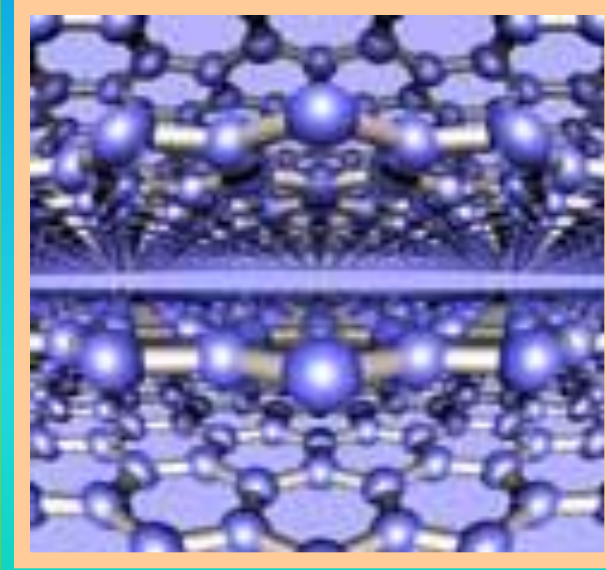
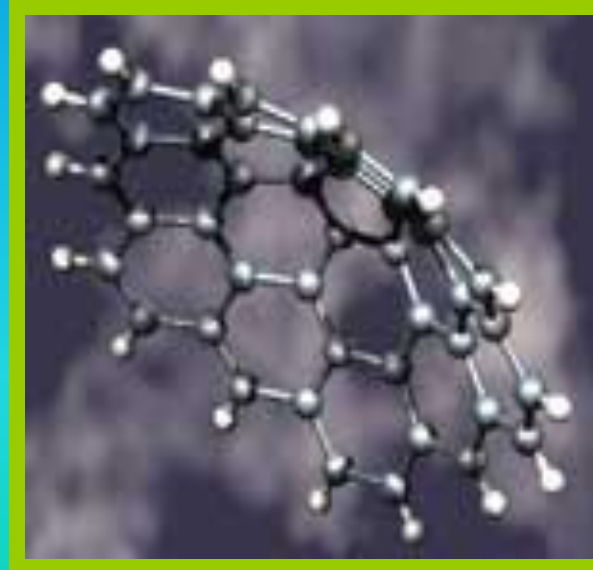
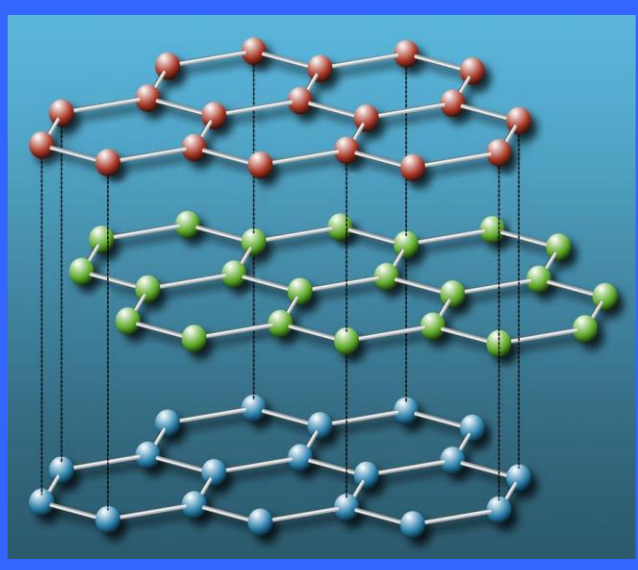




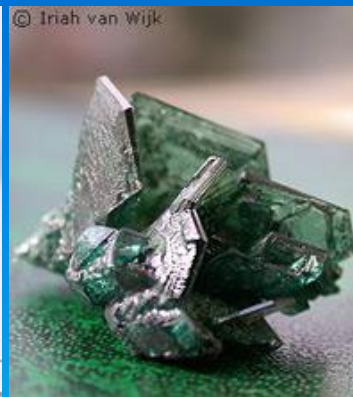
# ناخلزات

## ب) گرافیت :

- در گرافیت اتم های کربن به صورت لایه های مسطح و موازی با یکدیگر بنا شده اند .
- در هر لایه اوربیتال های هیبریدی  $sp^2$  می باشد .



# نافلزات



## ۲ - سیلیسیم:

➤ به طور کلی یک چهارم جرم پوسته زمین را این عنصر تشکیل می دهد .

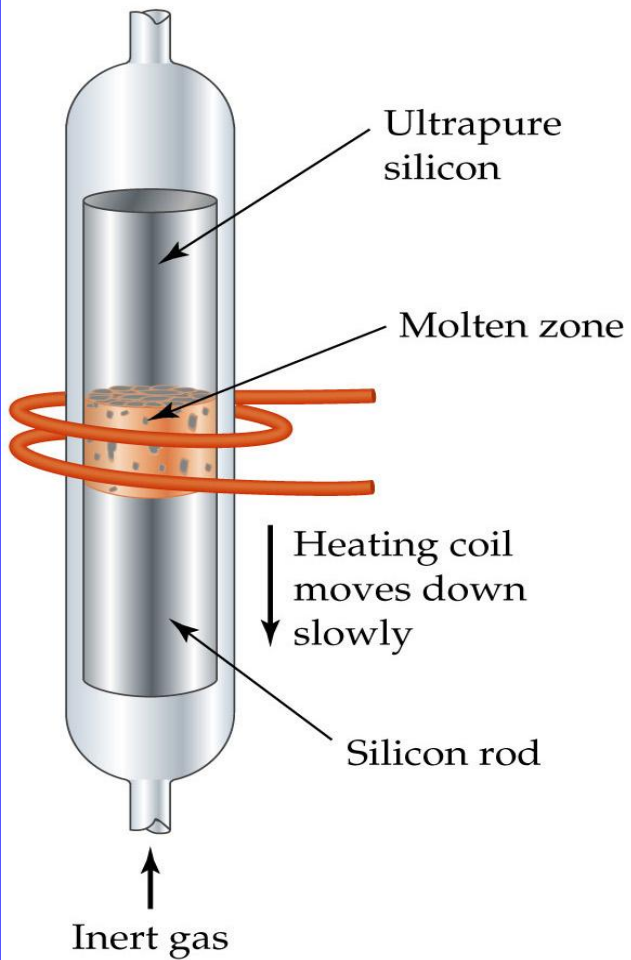
➤ سیلیسیم پس از اکسیژن فراوان ترین عنصر در پوسته زمین خواهد بود .

طریقه تهیه سیلیسیم :

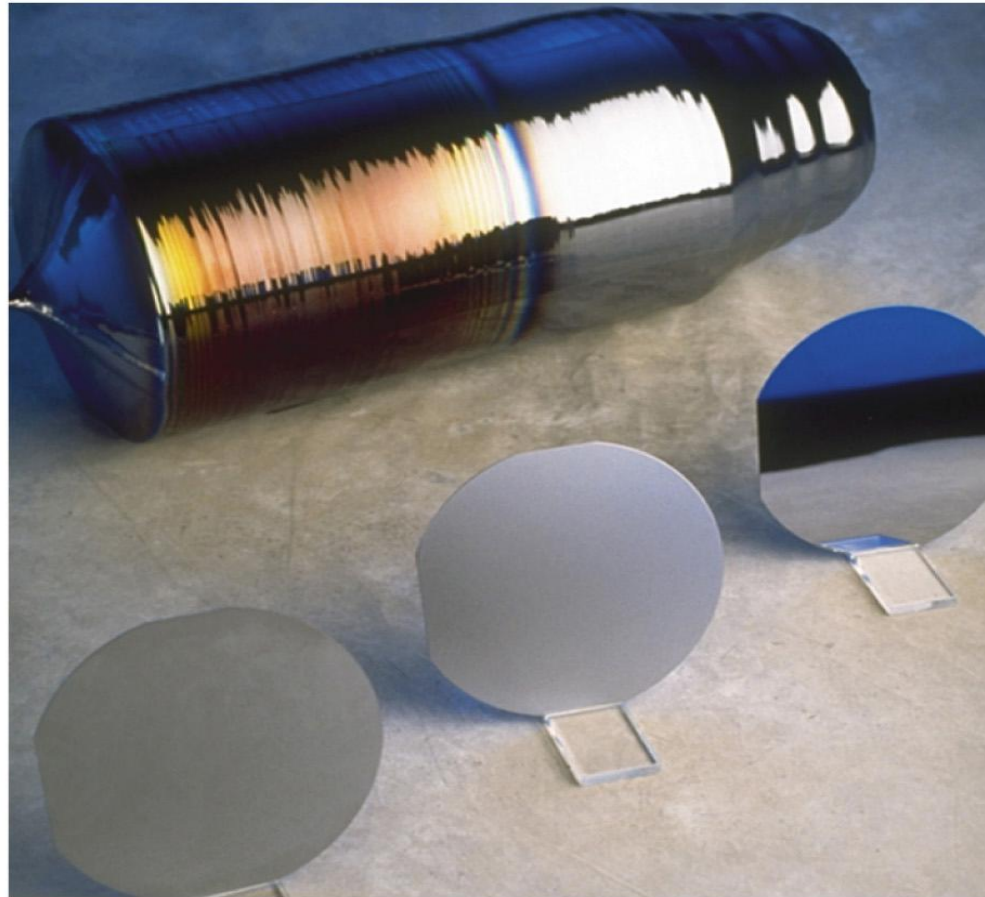
➤ سیلیسیم ناخالص را ذوب و آنرا به صورت میله ای در می آورند .

➤ با قرار دادن میله سیلیسیم ناخالص در یک کوره ذوب متحرک ، ناخالصی های آنرا در یک طرف جمع می کنند .

# نافلزات

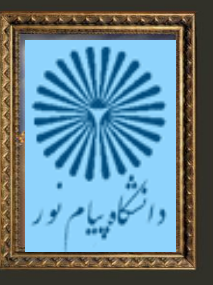


(a)



(b)

# ناخلزات

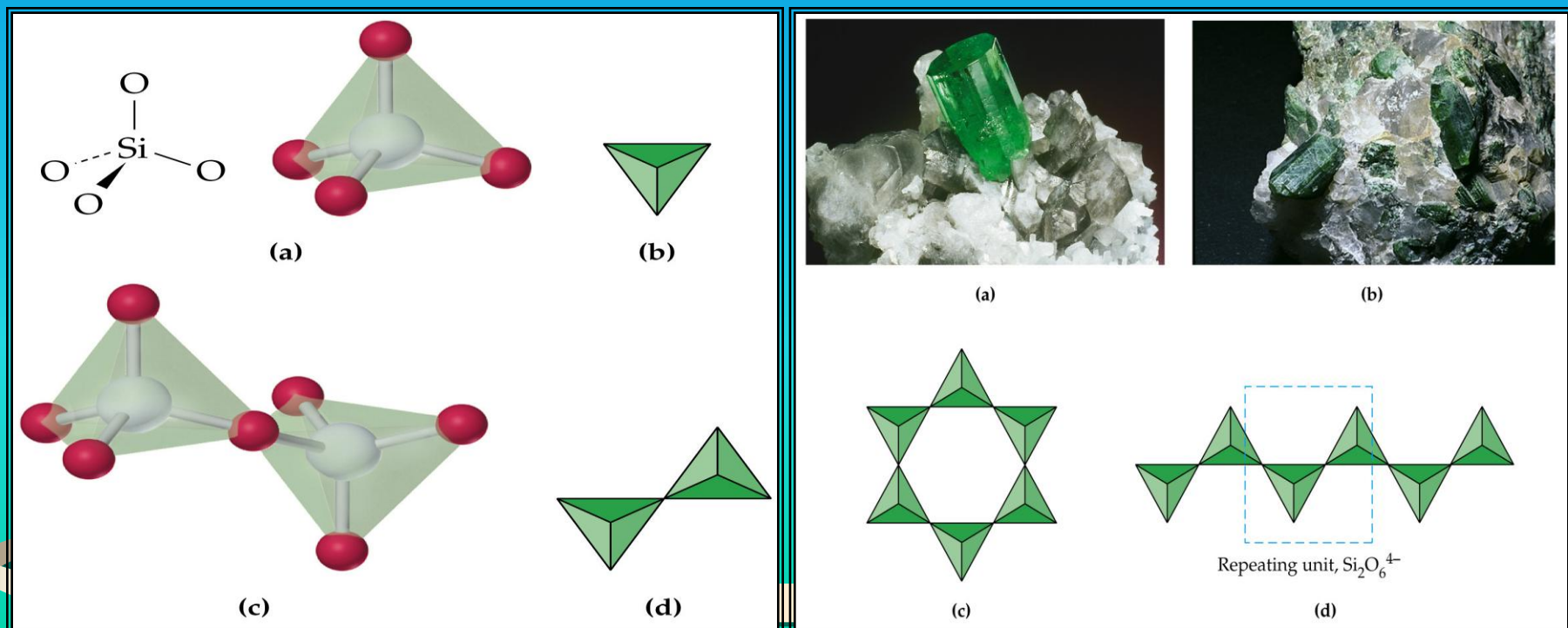


## سیلیس: $(SiO_2)$

جامدی کووالانسی بوده و ساختاری مشابه سیلیسیم دارد.

در بین هر پیوند  $Si-Si$  یک اتم اکسیژن به صورت پل قرار دارد.

بلور سیلیس، سخت و محکم بوده و در بین اسیدها تنها  $HF$  بر آن اثر دارد.





# نافلزات

## Properties of the Group 4A Elements

Property	Carbon	Silicon	Germanium	Tin	Lead
Valence electron configuration	$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$4s^2 4p^2$	$5s^2 5p^2$	$6s^2 6p^2$
Melting point (°C)	>3550*	1414	938	232 <sup>†</sup>	327
Boiling point (°C)		3265	2833	2602	1749
Density (g/cm <sup>3</sup> )	3.51*	2.33	5.32	7.26 <sup>†</sup>	11.3
Abundance in Earth's crust (mass %)	0.020	28.2	0.0005	0.0002	0.0013
Common oxidation states	+2, +4	+4	+4	+2, +4	+2, +4
Atomic radius (pm)	77	117	122	140	175
First ionization energy (kJ/mol)	1086	786	762	709	716
Electronegativity	2.5	1.8	1.8	1.8	1.9
Redox potential, E° (V) for $M^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow M(s)$				-0.14	-0.13

\*Diamond

<sup>†</sup>White Sn

# نافلزات



## ۵-۲ عناصر گروه $V_A$ (نیترोजن-فسفر و آرسنیک)

- این گروه شامل عناصر نیترोजن – فسفر – آرسنیک – آنتیموان و بیسموت است .
- دو عنصر اول نافلز بوده ، دو عنصر بعدی شبه فلز و بیسموت فلز تلقی می شود .
- آرایش الکترونی آنها  $ns^2np^3$  ختم شده که در آن تراز فرعی  $p$  به طور کامل نیمه پر می باشد .
- نیترोजن قادر به تشکیل یون نیتريد  $N^{3-}$  می باشد اما فسفر توانایی تشکیل چنین یونی را ندارد .

# نافلزات



## ۱- نیتروژن:

➤ گازی است بی رنگ ، بی بو ، غیر سمی و انحلال پذیر در آب که انحلال پذیری آن از اکسیژن کمتر است .

➤ نیتروژن را گازی بی اثر می دانند .

➤ سه پیوند کووالانس سبب بالا رفتن انرژی تفکیک پیوند آن شده و از آنجا که ملکول کوچک و غیر قطبی می باشد ، واکنش پذیری آن نیز کم خواهد بود .

منابع و کاربردهای نیتروژن :

➤ مهمترین منبع تولید نیتروژن و ترکیبات آن هوا می باشد که از تقطیر جز به جز هوای مایع تهیه می گردد .

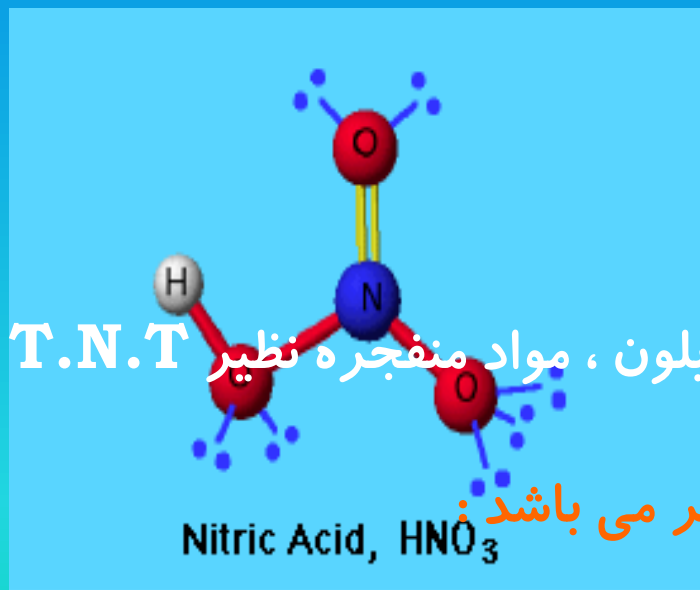
# نافلزات



بخش اعظم نیتروژن تولید شده ، برای تهیه آمونیاک به روش " هابر " کاربرد دارد .

هم چنین از آن در ساخت مواد منفجره ، کودهای شیمیایی نیتروژن دار ، اسید نیتریک و نیترات ها استفاده می شود .

## اسید نیتریک :



به عنوان یکی از محلول های مهم در تولید تجاری نایلون ، مواد منفجره نظیر T.N.T و مواد آلی نیتروژن دار مصرف دارد .

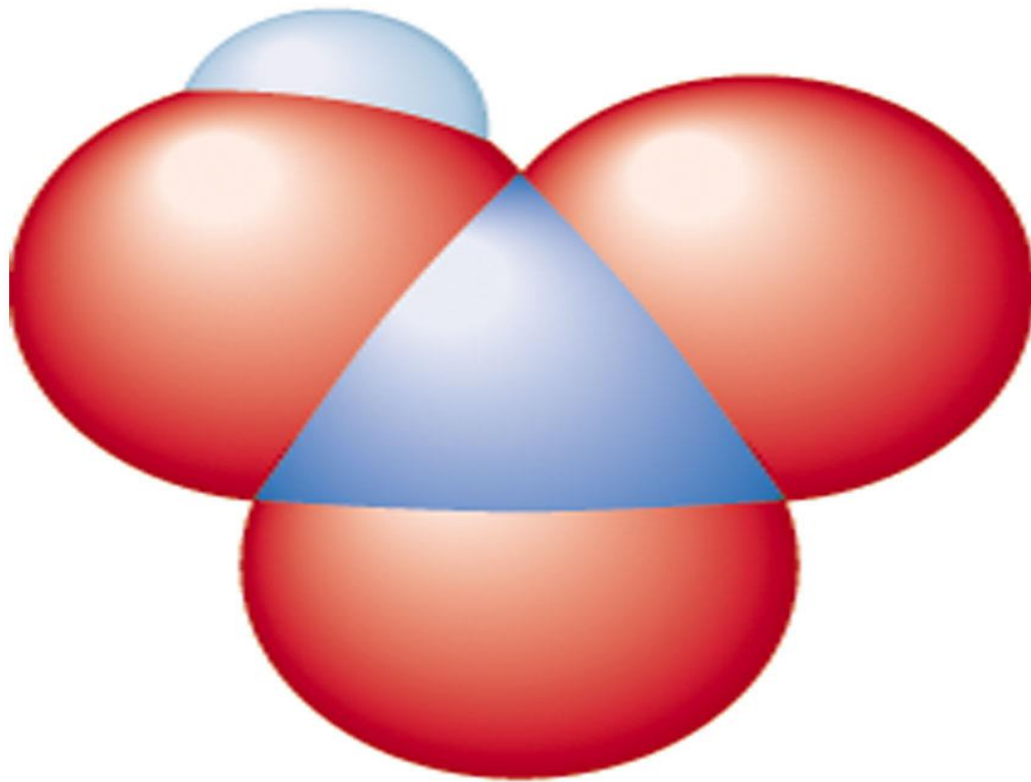
واکنش تهیه اسید نیتریک در صنعت به صورت زیر می باشد:



نافلزات

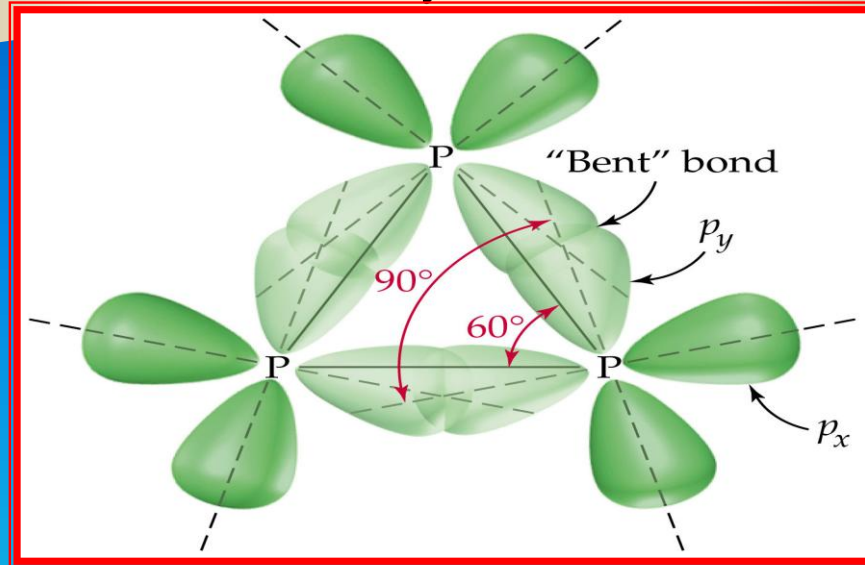


*Molecular  
model:  
Nitric acid*



Nitric acid  
(HNO<sub>3</sub>)

# ناخلزات



## ۲ - فسفر :

- فسفر در پوسته زمین و سنگ های معدنی فسفات به فراوانی یافت می شود .
- ماده اولیه تهیه فسفر ، سنگ معدن فسفات کلسیم  $Ca_3(PO_4)_2$  می باشد .

۱ - فسفر سفید

۲ - فسفر قرمز

۳ - فسفر سیاه

➤ فسفر به صورت سه آلوتروپ

در طبیعت وجود دارد :

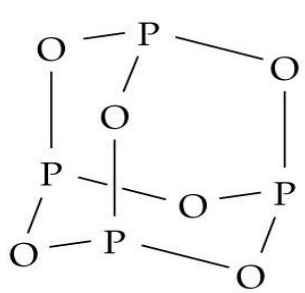
➤ که پایدارترین آلوتروپ آن فسفر سفید می باشد .

# ناخلزات

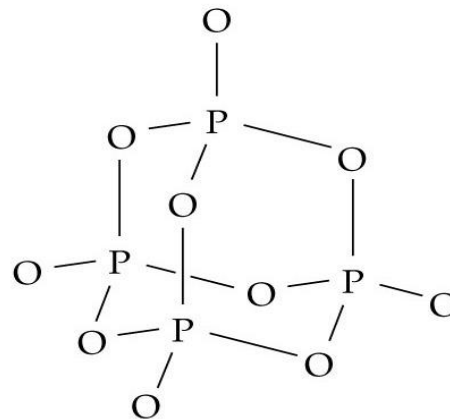


فسفر سفید :

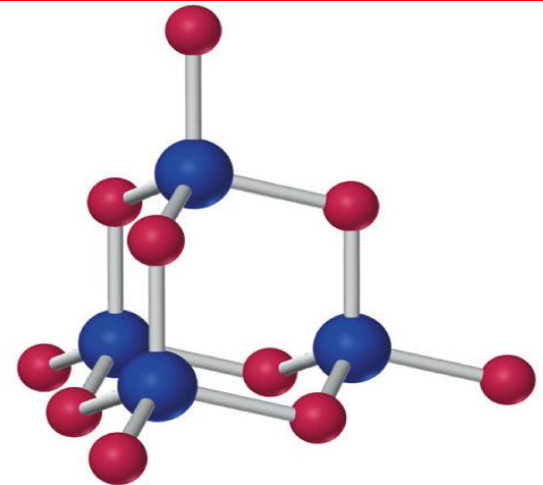
- جامدی مومی شکل است که بر اثر سرد شدن بخار فسفر ایجاد می شود .
- فسفر سفید از ملکول های  $P_4$  با ساختار چهار وجهی تشکیل می شود .
- فسفر سفید واکنش پذیر ترین آلوتروپ فسفر بوده و بسیار سمی می باشد .
- در مجاورت هوا ، آتش می گیرد و به  $P_4O_{10}$  (اکسید فسفر  $V$ ) تبدیل می شود .



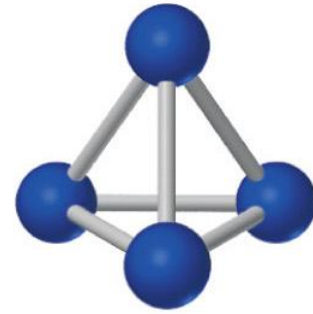
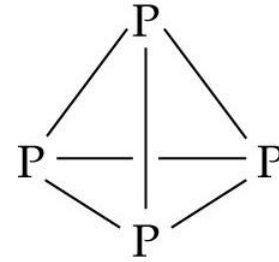
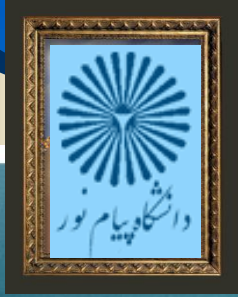
$P_4O_6$



$P_4O_{10}$

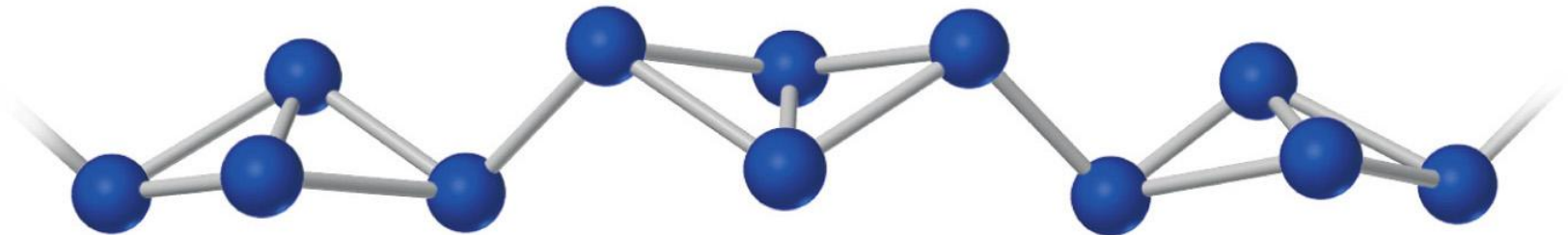
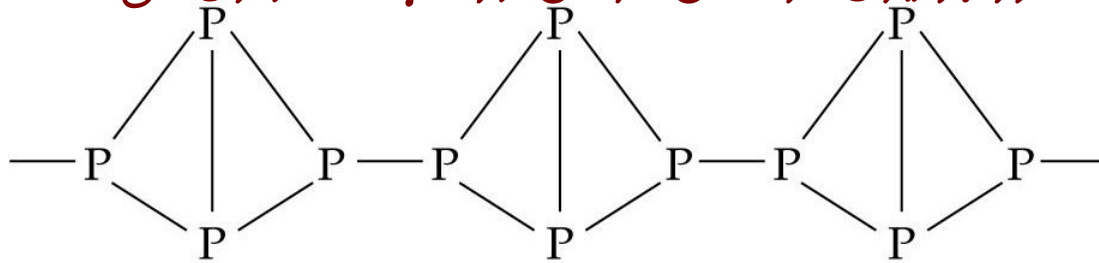


# نافلزات



White phosphorus

فسفر سفید را به منظور جلوگیری از آتش گرفتن در آب نگه داری می کنند تا از تماس هوا مصون بماند.



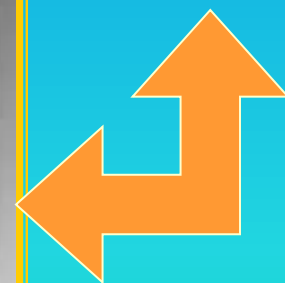
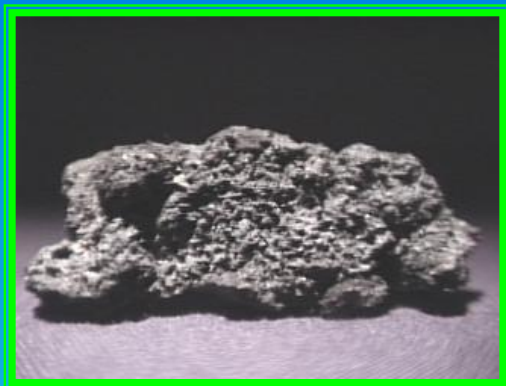
Red phosphorus



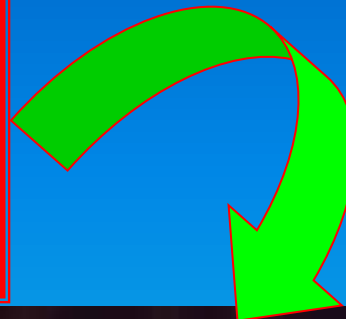
# نافلزات



۳ - آرسنیک : عنصری سمی ، خطرناک و خورنده است .



# نافلزات



زیاد بودن غلظت  
آرسنیک در زمین  
ها و آب های  
تاشکند ، سبب  
ایجاد اختلال در  
زندگی مردم شده  
است .

# نافلزات



## Properties of the Group 5A Elements

Property	Nitrogen	Phosphorus	Arsenic	Antimony	Bismuth
Valence electron configuration	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$4s^2 4p^3$	$5s^2 5p^3$	$6s^2 6p^3$
Melting point (°C)	-210	44*	614 <sup>†</sup>	631	271
Boiling point (°C)	-196	280		1587	1564
Atomic radius (pm)	75	110	120	140	150
First ionization energy (kJ/mol)	1402	1012	947	834	703
Electronegativity	3.0	2.1	2.0	1.9	1.9

\*White phosphorus

<sup>†</sup>Sublimes



# نافلزات

## ۳-۵ عناصر گروه $VI_A$ (اکسیژن و گوگرد)

➤ این گروه از عناصر نافلز اکسیژن-گوگرد-سلنیم و شبه فلز تلوریم و فلز رادیو اکتیو پولونیم تشکیل شده است .

➤ آرایش الکترونی آنها  $ns^2np^4$  است .

➤ با دریافت دو الکترون به ارایش گاز نادر می رسند و حالت اکسایش آنها (۲-)  
می باشد .

➤ عموماً حالت اکسایش (+۶) نیز یافت می شود .

➤ در حالیکه اکسیژن به آسانی به حالت اکسایش (۲-) کاهش می یابد ، پتانسیل برای کاهش تلور قویاً منفی است . این مشاهدات دال بر افزایش خصوصیت فلزی عناصر این گروه با افزایش عدد اتمی است .

# ناخلزات

عناصر این گروه از نظر فراوانی با یکدیگر فرق بسیار دارند :

اکسیژن در اتمسفر و در پوسته زمین یافت می شود .

گوگرد عموماً در پوسته زمین به شکل کانه های سولفیدی وجود دارد .

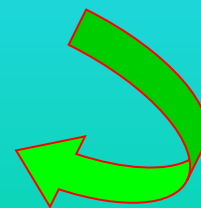
سلنیم نسبتاً کمیاب است و در کانه های حاوی گوگرد یافت می شود .

تلور از کمیاب ترین عناصر است و فراوانی آن از طلا و پلاتین نیز کمتر است .

پولو نیم در اثر تلاشی رادیو اکتیو رادیم تولید می شود .



عنصر پولونیم



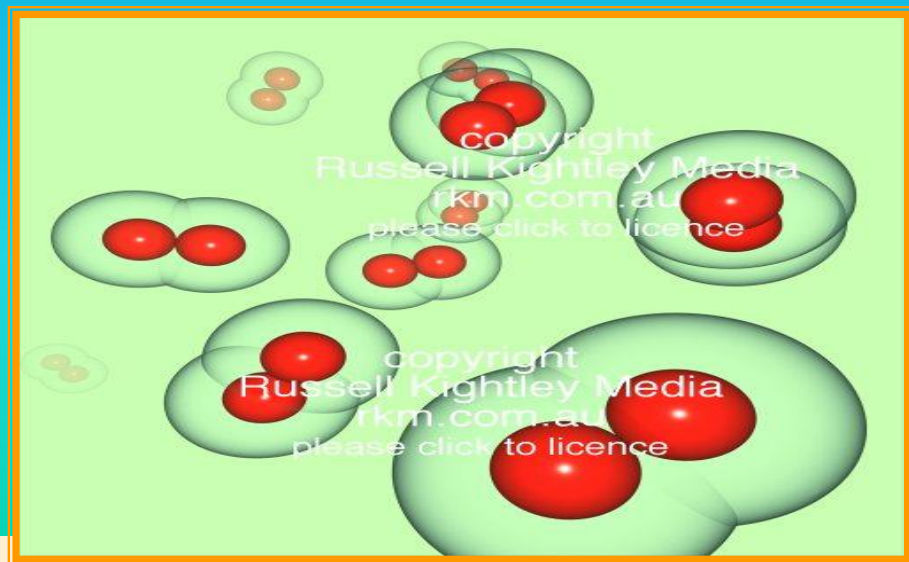
# ناخلزات



➤ اکسیژن بعد از فلوئور از الکترونگاتیوترین عناصر است. و اصولاً در حالت اکسایش منفی یافت می شود.

➤ در اتمسفر عموماً به صورت ملکول دو اتمی است.

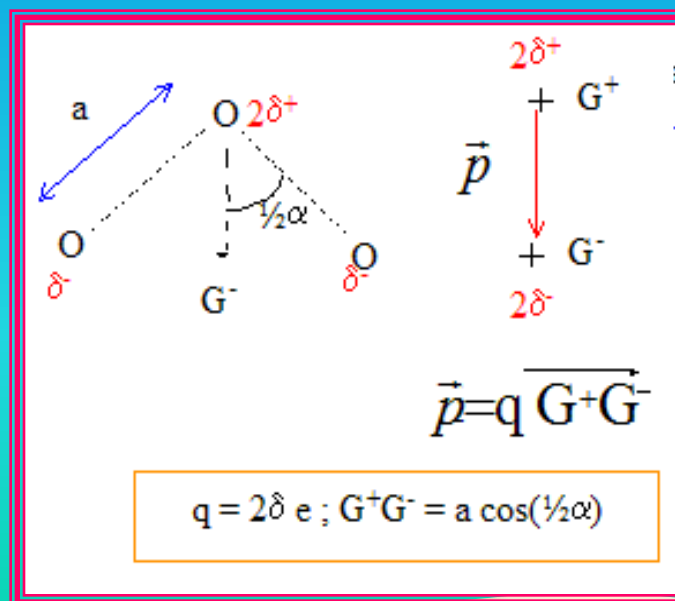
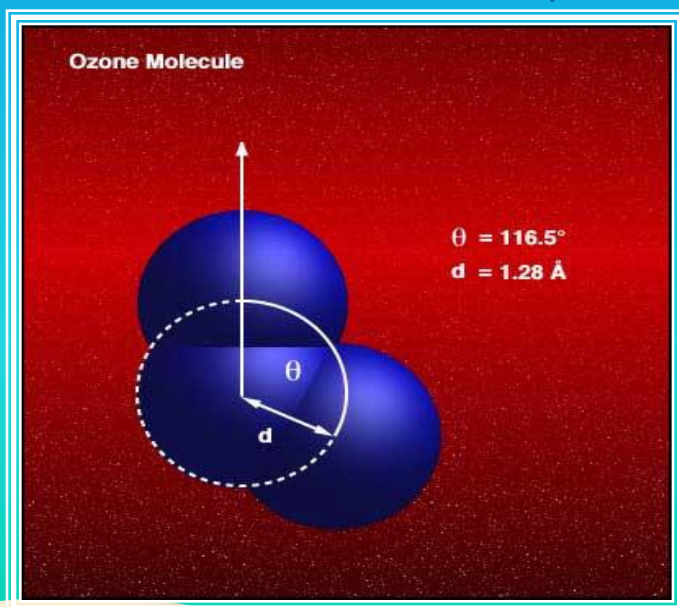
➤ در فرایندهای سوختن، زنگ زدن و صورت های دیگر خوردگی شرکت دارد.



# نافلزات



- عدد اکسایش اکسیژن در ترکیب با فلئور (-1) است .
- اکسیژن دو شکل دارد : اکسیژن دو اتمی  $O_2$  و اکسیژن سه اتمی  $O_3$  (اوزون) .
- اوزون از تخلیه الکتریکی اکسیژن به وسیله لامپ های فرا بنفش تهیه می شود .
- بوی زننده ای که در اطراف لوازم برقی به مشام می رسد به دلیل اوزون است .



# نافلزات



## منابع طبیعی اکسیژن :

- اکسیژن برای مصارف صنعتی از تقطیر جز به جز هوای مایع به دست می آید .
- در مواردی که درجه خلوص بالاتری مورد نیاز باشد ، می توان آنرا از الکترولیز آب تهیه کرد .
- اما هزینه الکتریسیته موجب می شود که این روش تهیه اکسیژن گران تمام شود .
- در روش آزمایشگاهی ، اکسیژن را از تجزیه گرمایی پتاسیم کلرات با اکسید منگنز به عنوان کاتالیزور تهیه می کنند :



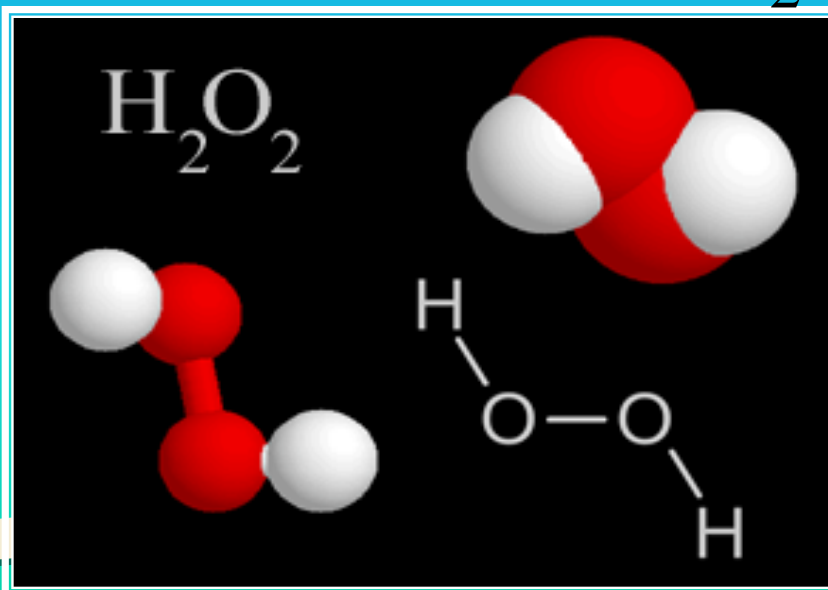


# ناخلزات



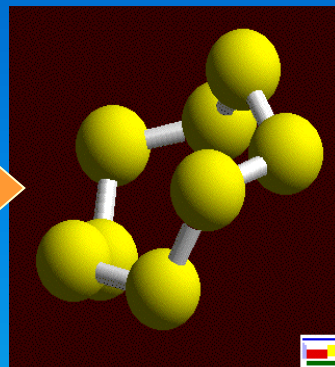
## خواص و ترکیبات اکسیژن :

- اکسیژن در دمای اطاق یک گاز بی رنگ ، بی بو و بدون مزه است .
- این گاز دارای ملکول های پارامغناطیس می باشد .
- تقریبا با تمامی عناصر ترکیب می شود و اکسید و گاهی پراکسید و حتی سوپر اکسید تشکیل می دهد.
- هیدروژن پراکسید ،  $H_2O_2$  یکی از آشنا ترین پراکسیدها است .



مملول ۳ درصد وزنی آن جهت  
ضد عفونی کردن ومملول های غلیظ  
تر به عنوان رنگبر پارچه های  
ابریشمی مورد استفاده قرار می گیرد .

# ناخلزات

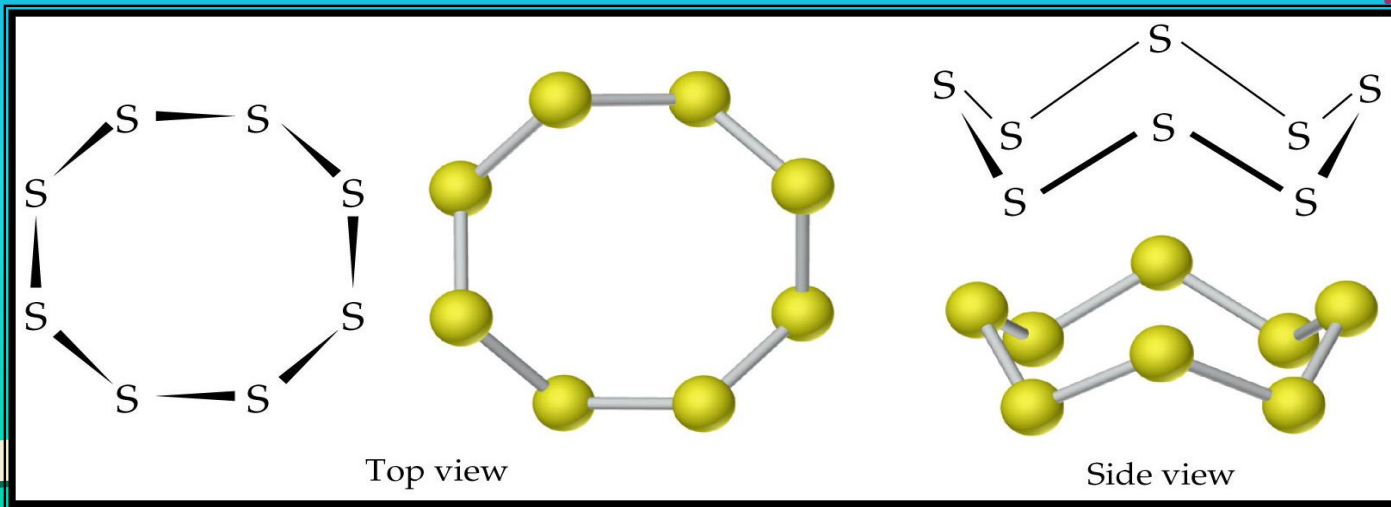


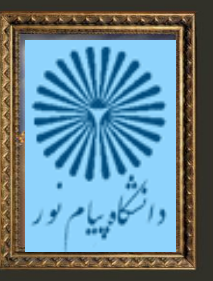
۲- گوگرد:

➤ گوگرد جامدی زرد رنگ ، بدون مزه و تقریباً بی بو است .

➤ این ماده در آب نامحلول است و در چند شکلی های متعددی وجود دارد .  $S_8$

➤ در دمای اطاق به نام گوگرد " رومییک " شناخته می شود که حاوی حلقه های چین خورده است .





# ناخلزات

۱ - اورتورومبیک

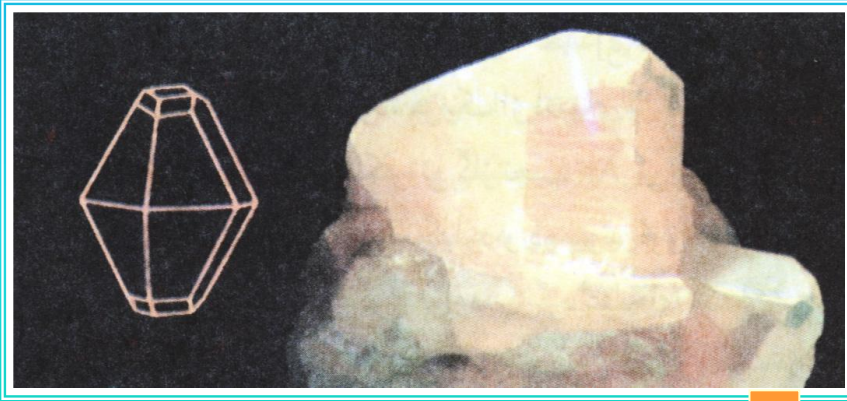
۲ - مونو کلینیک

۳ - بی شکل

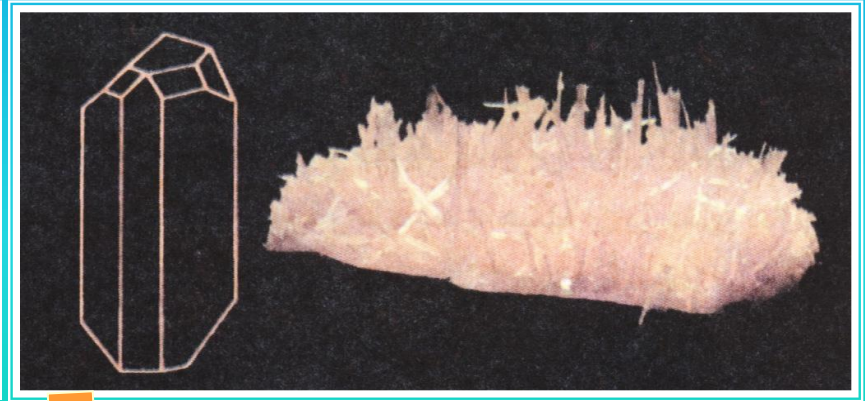
✓ سه آلوتروپ معروف گوگرد عبارتند از :

➤ که دوتای اول آن متبلور و سومی غیر متبلور است .

➤ پایدارترین صورت آنها گوگرد اورتورومبیک است که در دمای اطاق موجود می باشد .



گوگرد مونو کلینیک



گوگرد اورتورومبیک

# نافلزات



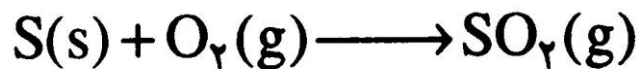
## ترکیبات گوگرد :

سولفید هیدروژن  $H_2S$ : گازی است بی‌رنگ و بسیار سمی. بوی آن شبیه تخم مرغ گندیده است. در آزمایشگاه از اثر اسید هیدروکلریک بر سولفید آهن (II) به دست می‌آید.



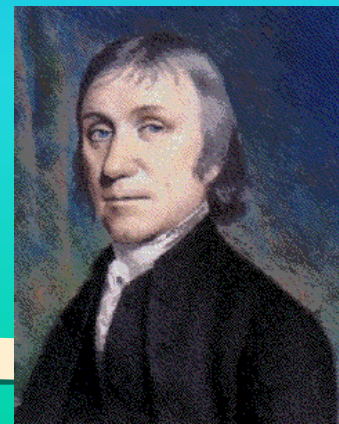
1

دی‌اکسید گوگرد  $SO_2$ : گازی است بی‌رنگ، خفه‌کننده و باعث سوزش چشم و مجرای تنفسی می‌شود.

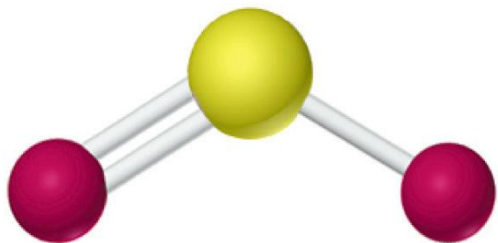


2

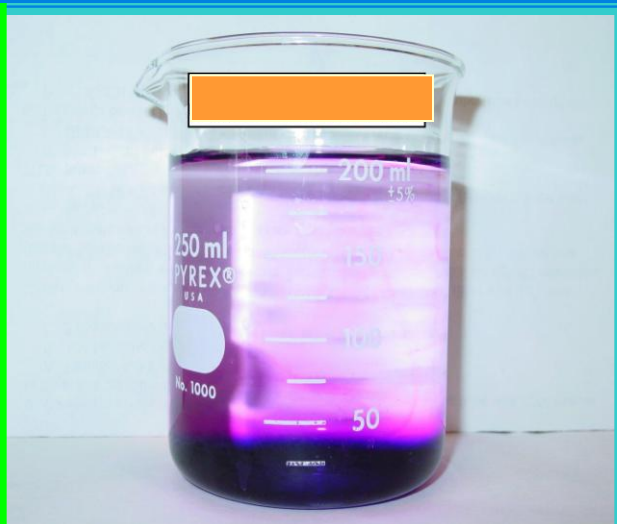
”ژوزف پریستلی“ در سال ۱۷۷۴ وقتی مشغول گرما دادن جیوه با سولفوریک اسید غلیظ بود، گوگرد دی‌اکسید را کشف کرد.



# ناخلزات



Sulfur dioxide

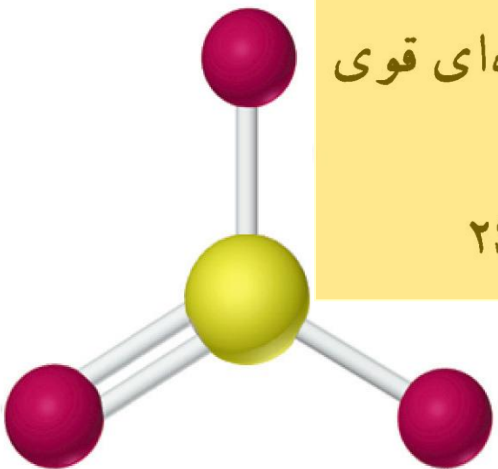


دی اکسید گوگرد یک عامل  
کاهنده قوی است و محلول  
بنفش رنگ پرمنگنات پتاسیم  
را بی رنگ می کند.

تری اکسید گوگرد: جامدی است سفید رنگ و فرّار. بسیار فعال و اکسندهای قوی  
است. عدد اکسایش گوگرد در آن ۶+ است.



3



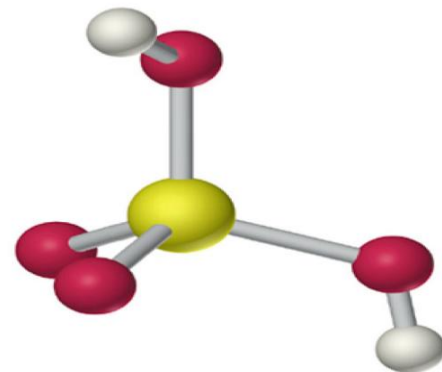
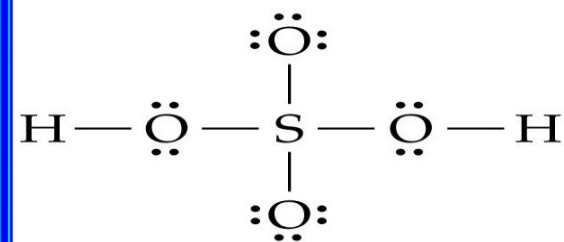
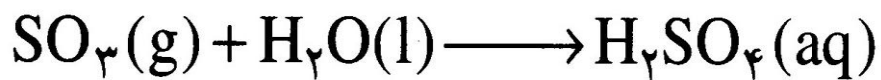
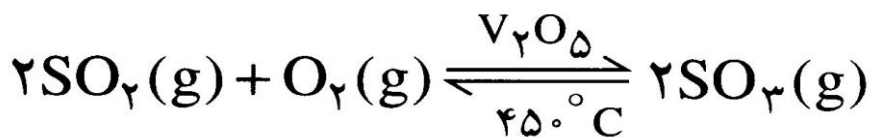
Sulfur trioxide



# ناخلزات

4

اسید سولفوریک  $H_2SO_4$  : اسید سولفوریک پر مصرف ترین ماده شیمیایی است که در انواع گوناگون صنایع شیمیایی کاربرد دارد.

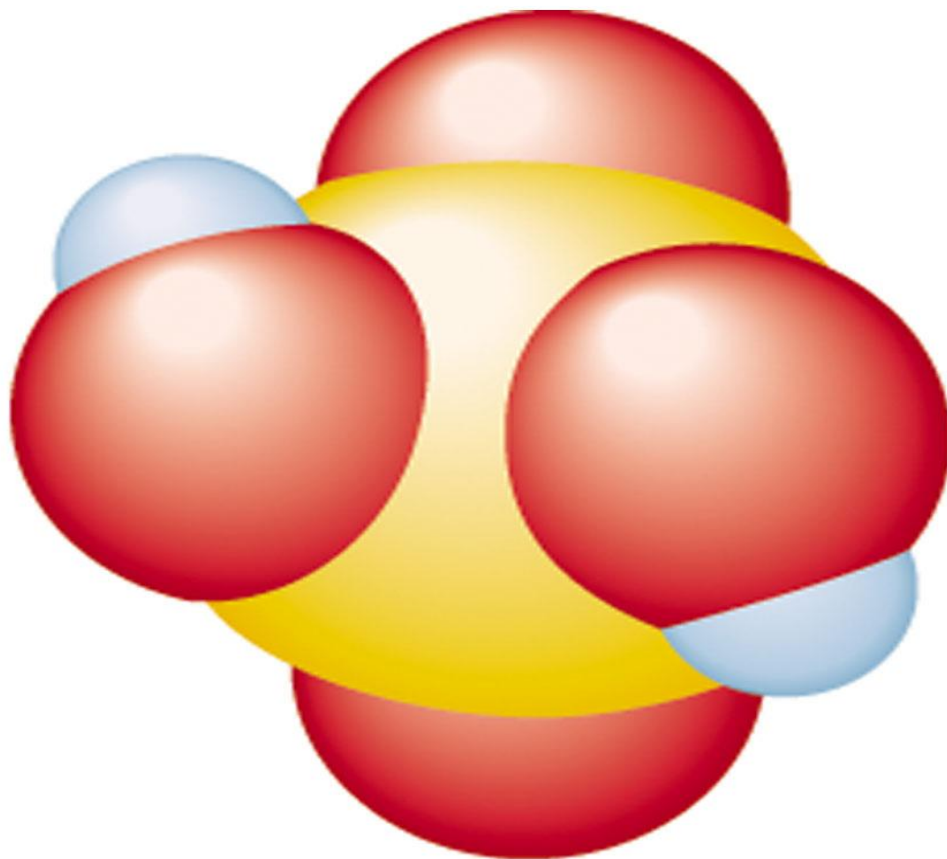


Sulfuric acid





***Molecular  
model:  
Sulfuric acid***



**Sulfuric acid  
(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)**

# نافلزات

## Properties of the Group 6A Elements

Property	Oxygen	Sulfur	Selenium	Tellurium	Polonium
Valence electron configuration	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$	$6s^2 6p^4$
Melting point (°C)	-219	113 <sup>*</sup>	221 <sup>†</sup>	450	254
Boiling point (°C)	-183	445	685	988	962
Atomic radius (pm)	66	104	116	143	167
X <sup>2-</sup> ionic radius (pm)	132	184	191	211	
First ionization energy (kJ/mol)	1314	1000	941	869	812
Electron affinity (kJ/mol)	-141	-200	-195	-190	-183
Electronegativity	3.5	2.5	2.4	2.1	2.0
Redox potential, $E^\circ$ (V) for $X + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2X$	1.23	0.14	-0.40	-0.79	—

<sup>\*</sup>Rhombic S

<sup>†</sup>Gray Se





# نافلزات

## ۴-۵ عناصر گروه $VII_A$ ( هالوژن ها )

➤ این گروه شامل عناصر فلوئور - کلر - برم - ید و استاتین می باشد که به هالوژن یا نمک ساز معروفند .

➤ آرایش الکترونی آنها به  $ns^2np^5$  ختم می شود . عناصر این خانواده به استثنای استاتین ، به صورت هالید به طور فراوان در طبیعت وجود دارند . ( هالید =  $X^-$  )

➤ استاتین در طبیعت به مقدار فوق العاده کمی وجود داشته که از فرایندهای تجزیه مواد رادیو اکتیو طبیعی به وجود می آید و خود نیز هسته ای ناپایدار دارد .



# نافلزات

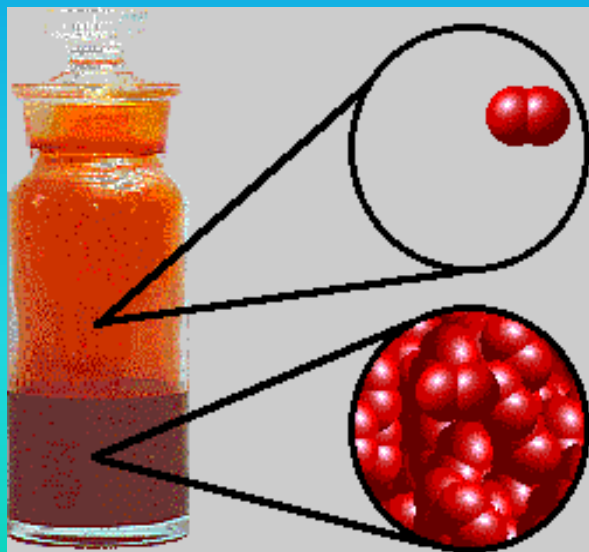


الکترو نگاتیوی فلئور بالاتر از بقیه عناصر و قوی ترین اکسنده می باشد .

همه هالوژن ها در حالت آزاد ( $X_2$ ) سمی و خطرناک هستند .

در دما و فشار معمولی : فلئور گازی زرد رنگ ، کلر گاز زرد مایل به سبز ،

برم مایعی قرمز قهوه ای و ید جامدی بنفش رنگ می باشد .



# نافلزات



## کاربرد هالوژن ها

الف ) کاربرد فلوئور : از فلوئور برای تهیه ظروف تفلون ، در خمیر دندان به صورت فلوراید و هم چنین در ترکیباتی به نام ” کلرو فلوئورو کربن ها ” ( CFC ) با نام کلی ” فریون ها ” استفاده می شود .

ب ) کاربرد کلر : در تولید علف کش ها ، مواد دارویی ف رنگبری و سفید کردن پارچه ، صنایع کاغذ سازی ، تصفیه آب و فاضلاب و تهیه ظروف P.V.C ( پلی وینیل کلرید ) کاربرد خواهد داشت .

پ ) کاربرد برم : از برم بیشتر برای تهیه داروهای آرام بخش و همچنین مواد حساس فیلم عکاسی استفاده می شود .

ج ) کاربرد ید : ید ماده اساسی هرمون تیروئید بوده که کمبود آن موجب بیماری گواتر می شود . محلول ید در الکل ( تنتورید ) جهت ضد عفونی کاربرد دارد .



# ناخلزات

## منابع طبیعی هالوژن ها :

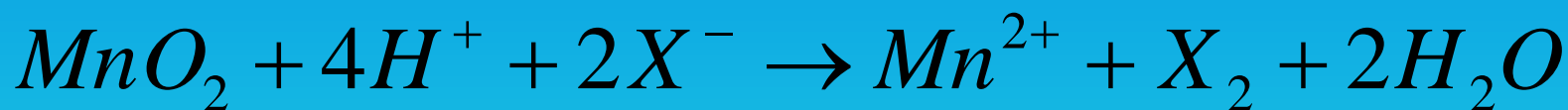
وجود طبیعی	عنصر درصد در پوسته زمین
$CaF_2$ (فلوئوروسپار)، $Na_3AlF_6$ (کریولیت)، $Ca_5(PO_4)_3F$ (فلوئور آپاتیت)	$65 \times 10^{-2}$ فلوئور
$Cl^-$ (آب دریا و شورآب های زیرزمینی)، $NaCl$ (سنگ نمک)	$55 \times 10^{-2}$ کلر
$Br^-$ (آب دریا، شورآب های زیرزمینی، بسترهای جامد نمک)	$16 \times 10^{-4}$ برم
$I^-$ (شورآب های چاه نفت، آب دریا)، $NaIO_3$ $NaIO_4$ (ناخالصی های شوره شیلیایی، $NaNO_3$ )	$30 \times 10^{-5}$ ید

# نافلزات



## ❖ **طریقه تهیه هالوژن ها به روش آزمایشگاهی :**

➤ در این روش از اثر یک اسید همراه با اکسید کننده های مناسب می توان هالوژن ها را تهیه نمود .



➤ **تذکر :** تنها هالوژنی که به روش فوق تهیه نخواهد شد ، فلوئور می باشد .  
زیرا خود قوی ترین اکسنده است .

## **طرز تهیه فلوئور :**

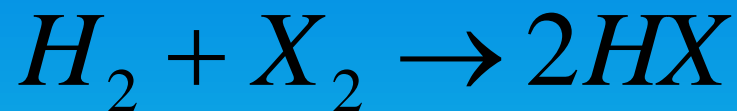
➤ فلوئور تنها از طریق الکترو شیمیایی تهیه می شود . زیرا هیچ عامل مناسبی قدرت کافی برای اکسید کردن یون فلوئورید به فلوئور را نخواهد داشت .



# ناخلزات

## ❖ واکنش هالوژن ها با هیدروژن ها :

هالوژن ها با هیدروژن واکنش داده و تولید  $HX$  ( هالید هیدروژن ) می نمایند .



هالید های هیدروژن بی رنگ بوده و گاز هایی با بوی تند و محرک غشای مخاطی می باشند .

۱ - فلوئور با گاز هیدروژن حتی در تاریکی واکنش بسیار شدید داده که با انفجار همراه است .

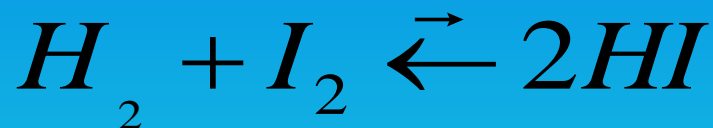
۲ - واکنش کلر با هیدروژن در معرض نور همراه با انفجار و در تاریکی نیز امکان پذیر می باشد .

۳ - واکنش برم با هیدروژن با استفاده از کاتالیزگر و گرما امکان پذیر است .

# نافلزات



۴ - واکنش ید با هیدروژن گرمای تشکیل زیادی نداشته و در دمای بالا به صورت ناقص و تعادلی خواهد بود .



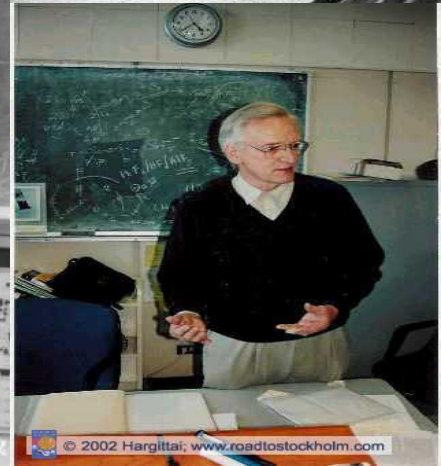
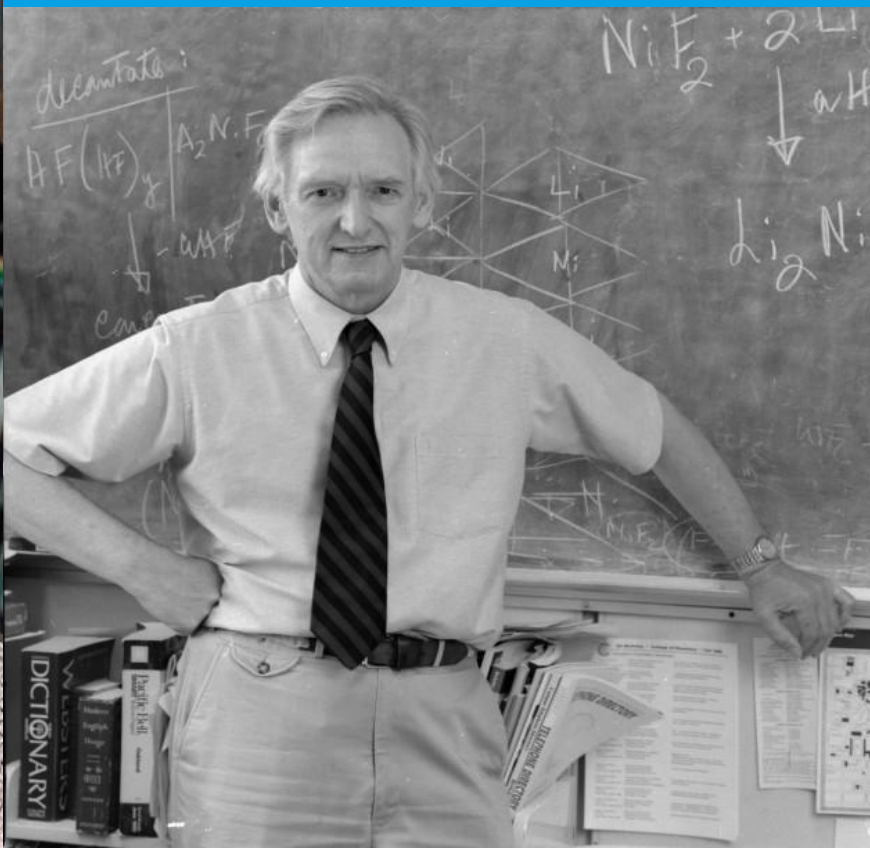
## ❖ واکنش فلئور با گازهای نجیب :

فلئور قادر است با گازهای نجیب سنگین تر مانند کریپتون و زنون واکنش دهد. به طوری که در ترکیب مستقیم با زنون تولید  $XeF_2$  و در شرایط مناسبی از دما و فشار و کاتالیزور  $XeF_4$  و  $XeF_6$  را به وجود آورد .



# نافلزات

تذکر : اولین دانشمندی که شرکت گازهای نجیب در واکنش ها را اثبات نمود بارتلت کانادایی بوده که ترکیبی با فرمول  $XePtF_6$  را تعیین نمود. ( ۱۹۶۲ میلادی )





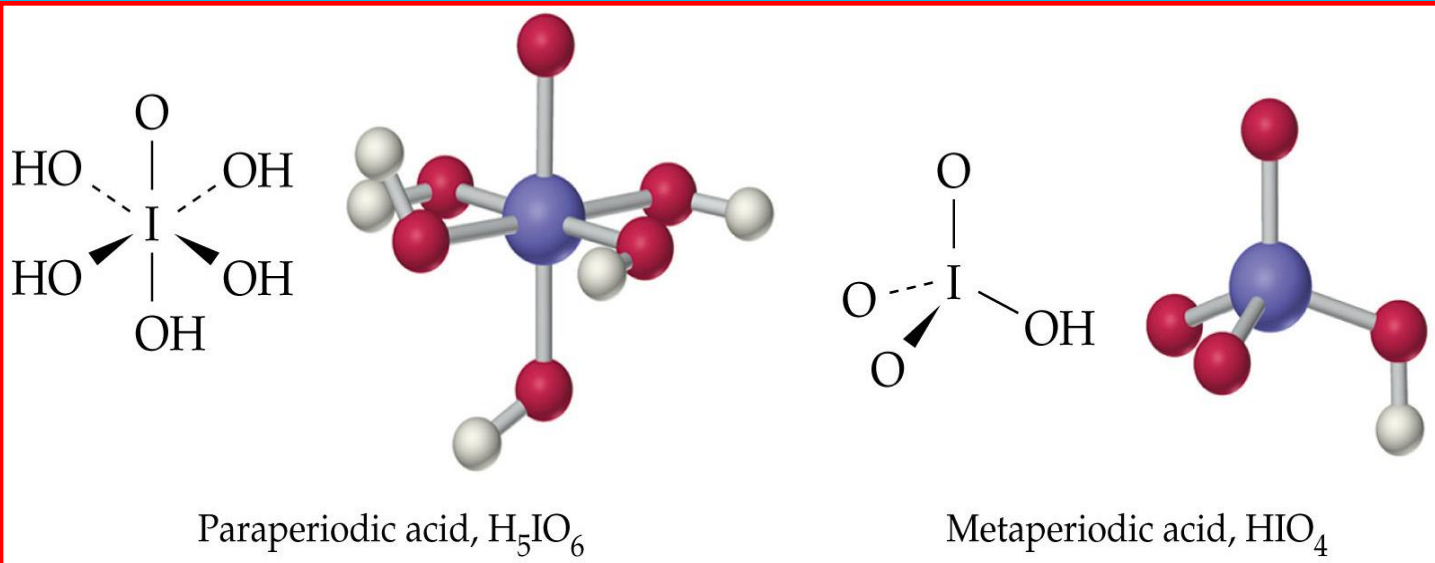
# نافلزات



## اوکسی اسید های هالوژن ها :

اوکسی اسید ها ترکیباتی بوده که در ساختار آنها یک نافلز و یک یا چند اتم اکسیژن و هیدروژن به چشم می خورد .

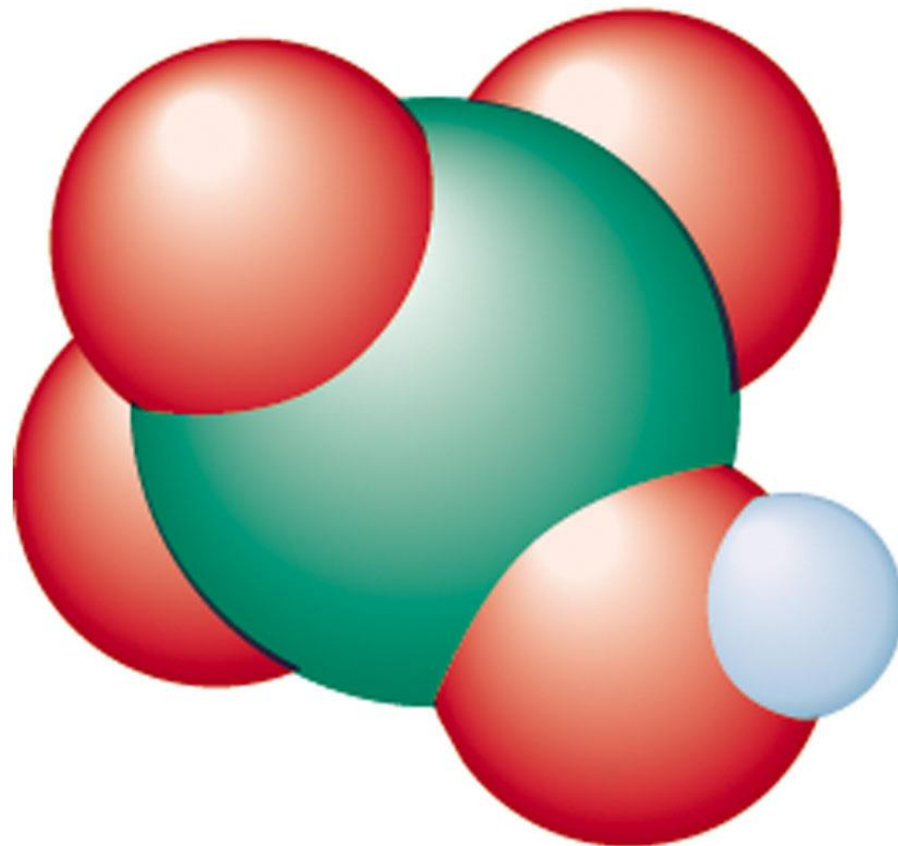
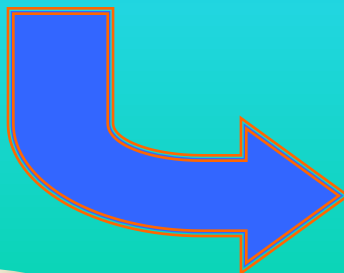
در این ترکیبات اکسیژن داتیو موجود ، اثر القایی بر اتم مرکزی داشته و سبب می شود که عامل **OH** قطبیت بیشتری پیدا نماید .





*Molecular  
model:  
Perchloric acid*

نمونه ای از  
اوکسی اسید های  
هالوژن ها



Perchloric acid  
( $\text{HClO}_4$ )



# نافلزات

## Oxoacids of the Halogens

Oxidation State	Generic Name (formula)	Chlorine	Bromine	Iodine
+1	Hypohalous acid (HXO)	HClO	HBrO	HIO
+3	Halous acid (HXO <sub>2</sub> )	HClO <sub>2</sub>	—	—
+5	Halic acid (HXO <sub>3</sub> )	HClO <sub>3</sub>	HBrO <sub>3</sub>	HIO <sub>3</sub>
+7	Perhalic acid (HXO <sub>4</sub> )	HClO <sub>4</sub>	HBrO <sub>4</sub>	HIO <sub>4</sub> , H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub>

# نافلزات



## ۵-۵ عناصر گروه $VIII_A$ (گاز های نجیب)

این گروه شامل شش گاز هلیوم ، نئون ، آرگون ، کریپتون ، زنون و رادون می باشد که همگی آنها در اتمسفر موجود می باشند .

به دلیل پایداری گازهای نادر آنها را " گاز بی اثر " هم نامیدند تا اینکه در سال ۱۹۶۲ تعدادی از ترکیبات کریپتون وزنون تهیه شد و بدین لحاظ واژه " بی اثر " را به واژه " نادر " تغییر دادند .

گازهای نادر به طور استثنایی نسبت به واکنشهای شیمیایی غیرفعال هستند. این امر مربوط به ساختار الکترونی آنهاست. هلیوم با آرایش  $1s^2$  در اولین تراز انرژی پر شده قرار دارد. نئون  $2p^6$  و  $1s^2$  در دومین تراز انرژی پر شده قرار دارد. سایر گازهای نادر نیز دارای آرایش الکترونی  $ns^2 np^6$  می باشند که آرایشی پایدار است.

# ناخلزات



با وجود تلاش های زیاد هنوز نتوانسته اند از عناصر سبکتر هلیوم ، نئون و آرگون ، ترکیبی تهیه نمایند .



۱- هلیوم :

هلیوم در بقایای گازهای طبیعی وجود دارد .  
همچنین هلیوم در پر کردن بالن ها کاربرد دارد .

قدرت بالا برنده آن ۹۰٪ بیش از هیدروژن است. هلیوم سبکترین گازهاست و اشتعال ناپذیر است. هلیوم به عنوان هوای بدون اکسیژن در جوشکار فلزها به منظور جلوگیری از اثر اکسیژن هوا بر فلز نیز کاربرد دارد. هلیوم به صورت مایع سرمای زیادی ایجاد می کند و در دمای  $4.2\text{ K}$  می جوشد.

# نافلزات



## ۲ - نئون :

نئون در چراغها و برای لامپهای تجارتي به کار می رود. لوله هایی را که دارای الکتروود هستند با نئون فشار کم پر می کنند و به صورت حروف و شکلهای گوناگون در می آورند و به عنوان تابلوهای تجارتي و تبلیغاتی مورد استفاده قرار می دهند. برابر عبور جریان برق از لوله، اتمهای نئون رنگ نارنجی از خود منتشر می کنند.



# نافلزات



## ۳ - آرگون :

آرگون فراوانترین گازها نادر است. برای پر کردن لامپهای روشنایی با نور سفید از آن استفاده می شود. بر خلاف اکسیژن و نیتروژن با رشته تنگستن درون لامپ ترکیب نمی شود. هم چنین تبخیرپذیری تنگستن را کاهش می دهد، از این رو، عمر رشته درون لامپ، را افزایش می دهد، لامپهای فلوروسنت را با مخلوطی از آرگون و بخار جیوه پر می کنند.

## ۴ - کریپتون - زنون و رادون :

➤ کریپتون و زنون خیلی گران هستند.  
➤ این دو گاز فقط به صورت  
۹۱ قسمت در بیلیون (حجمی) در  
اتمسفر وجود دارند .

گاز آرگون در لامپ  
پرتوی کاتدی



# ناخلزات



➤ رادون به مقدار بسیار اندک در هوا وجود دارد .

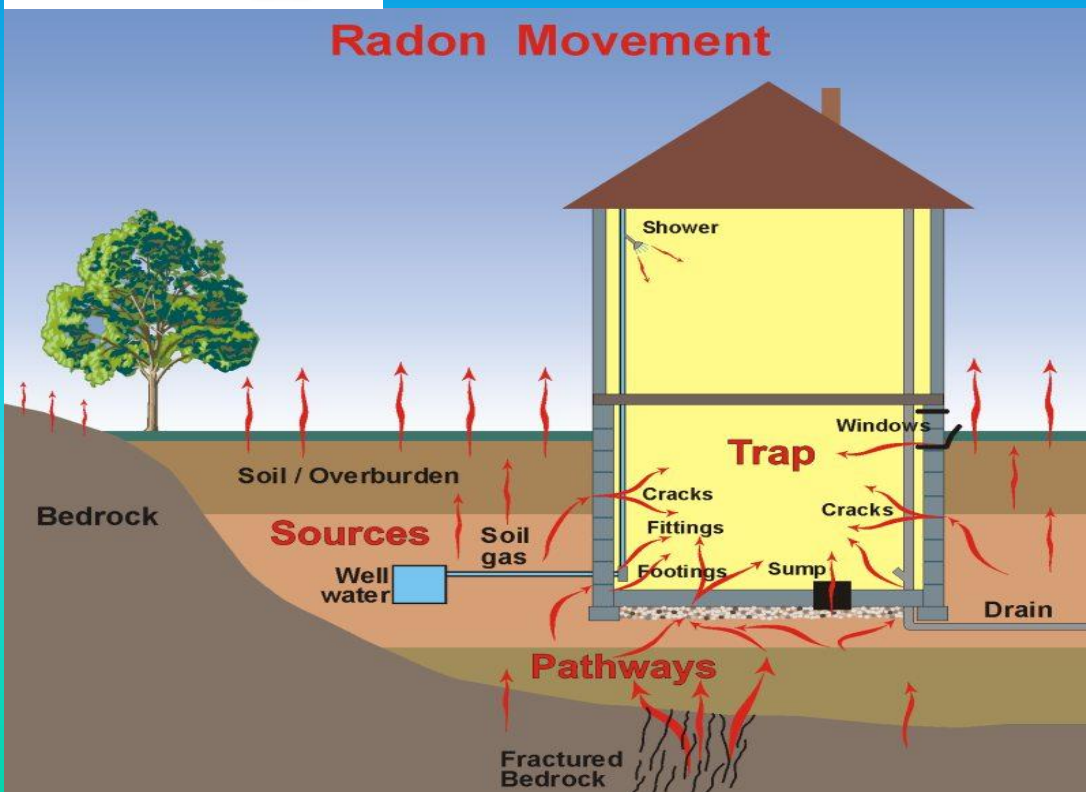
➤ می توان آنرا از فروپاشی رادیم به دست آورد .

➤ در پرتو درمانی بیماری ها مورد استفاده قرار می گیرد

➤ رادون رادیواکتیو از زمین به اتمسفر تراوش می کند .



## Radon Movement



➤ در خانه هایی که خوب عایق کاری شده باشند رادون جمع می شود و حدود ۱۵ درصد از سرطان های ریوی از این امر ناشی می شود .



# ناخلزات



## ۵-۶ هیدروژن

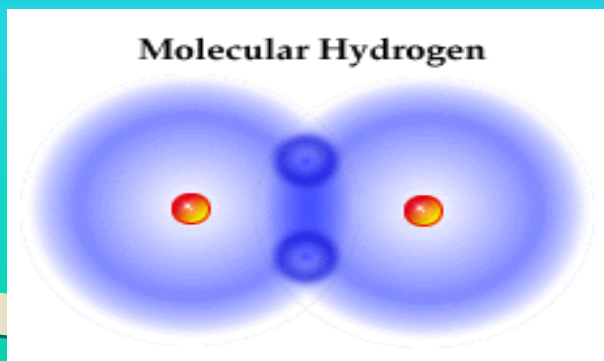
➤ اتم های هیدروژن حدود ۱۵ درصد کل اتم های موجود در پوسته زمین ، آب ها و جو را تشکیل می دهند .

➤ هیدروژن گازی بی رنگ ، بی بو و بدون طعم است .

➤ وزن یک لیتر هیدروژن در **STP** ،  $0.0899$  گرم است .

➤ دو اتم هیدروژن در ملکول  $H_2$  به وسیله یک پیوند کووالانسی ساده به هم وصل شده اند و به این ترتیب هر یک از این اتم ها به آرایش

الکترونی پایدار هلیوم می رسند .





نافلزات

H<sub>2</sub> Bond Formation

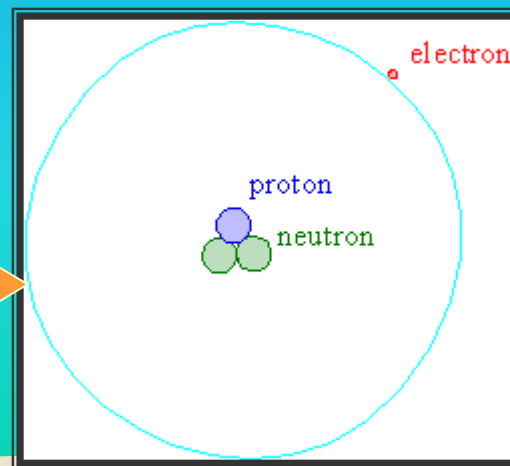
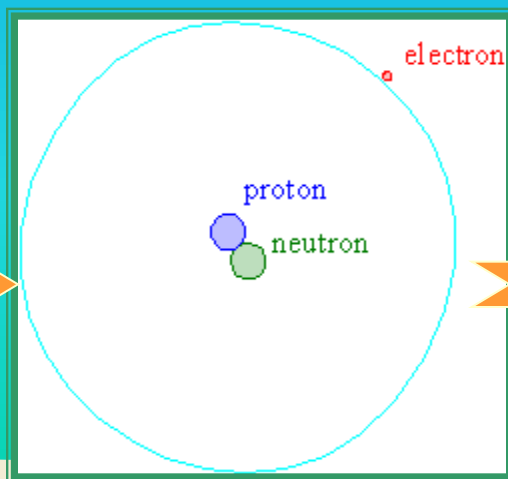
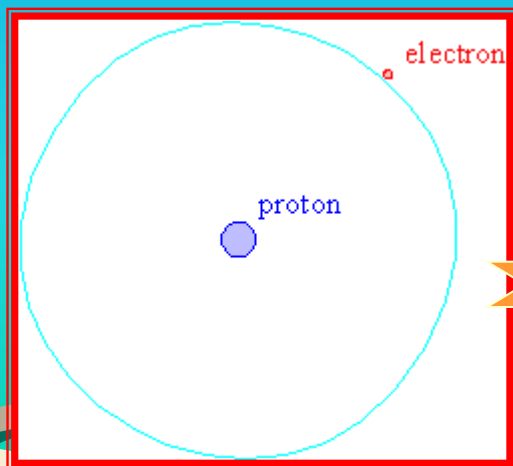
# ناخلزات



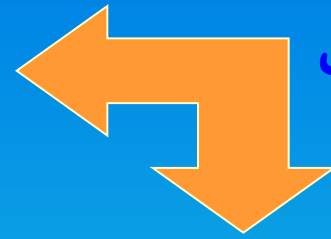
دانشگاه پیام نور

## ایزوتوپ های هیدروژن :

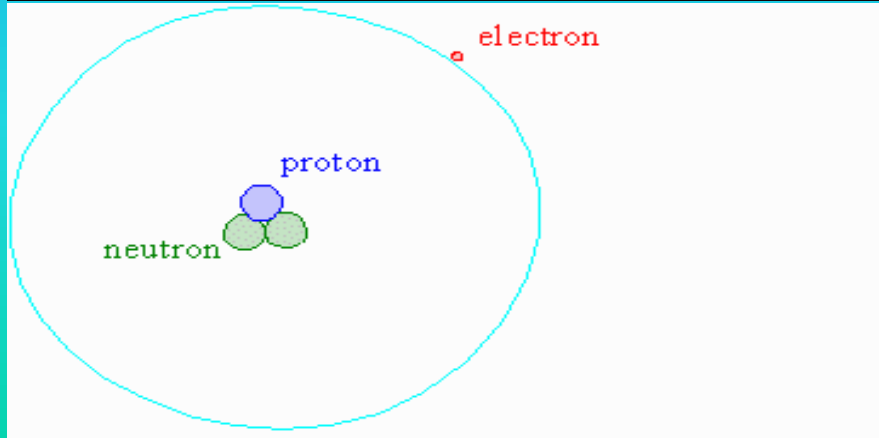
هیدروژن دارای سه ایزوتوپ است. فراوان ترین ایزوتوپ، یعنی  ${}^1_1\text{H}$ ، ۹۹٫۹۸۵٪ هیدروژن طبیعی را تشکیل می دهد؛ دوتریم  ${}^2_1\text{H}$  (با نماد  ${}^2\text{D}$  نیز نمایش داده می شود) ۰٫۰۱۵٪ و ایزوتوپ پرتوزای (رادیواکتیو) تریتیم  ${}^3_1\text{H}$  (با نماد  ${}^3\text{T}$  نیز نشان داده می شود) به میزان بسیار ناچیزی در طبیعت وجود دارند.



# نافلزات



❖ نمایی از انفجار یک  
بمب هیدروژنی :

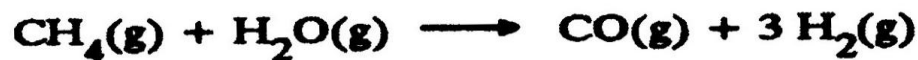
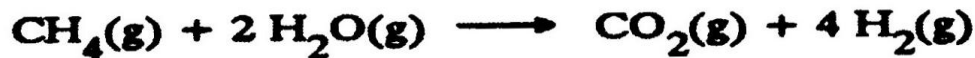




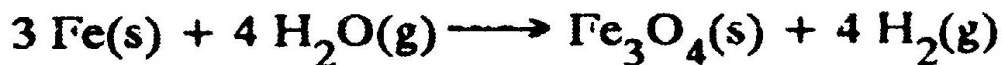
# نافلزات

## ✓ روش های تولید صنعتی هیدروژن

**فرایند رفورمینگ با بخار.** این فرایند به صورت گسترده‌ای برای تولید مقادیر عظیم هیدروژن به کار می‌رود. هیدروکربنی مانند متان ( $\text{CH}_4$ ) و بخار از روی یک کاتالیزور نیکل در دمای  $900^\circ\text{C}$  عبور داده می‌شود. واکنش‌های انجام شده عبارت‌اند از



**آهن و بخار آب.** آهن و بخار آب در دمای  $650^\circ\text{C}$  یا بالاتر با هم ترکیب می‌شوند:



# نافلزات



گاز - آب.

3

گک و بخار آب در دمای بالا (  $10000^{\circ}\text{C}$  ) ترکیب می شوند و مخلوط گازی مشهور به گاز - آب تولید می کنند:



گک ، زغال نافالهن است که از گرم کردن زغال سنگ در غیاب هوا به منظور فارچ ساختن ترکیبات فرار از آن ، به دست می آید .

کراکینگ. از تجزیه کاتالیزوری هیدروکربن ها در دمای بالا، هیدروژن به دست می آید.

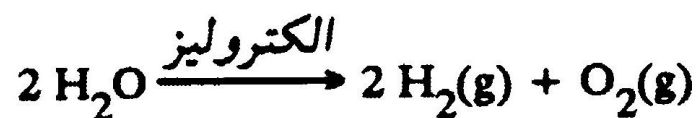
4

# نافلزات



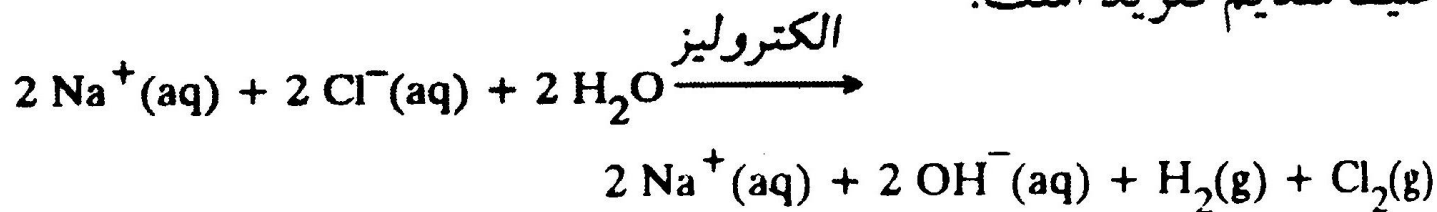
5

**الکترولیز آب.** هیدروژن بسیار خالص، ولی نسبتاً گران، از الکترولیز آب حاوی مقدار جزئی سولفوریک اسید یا سدیم هیدروکسید به دست می آید:



6

**الکترولیز شور آب سدیم کلرید.** هیدروژن ( و همچنین کلر) فرآورده جانبی تولید صنعتی سدیم هیدروکسید با الکترولیز محلول های غلیظ سدیم کلرید است.



# فصل ششم :

ترکیبیات کمپلکس

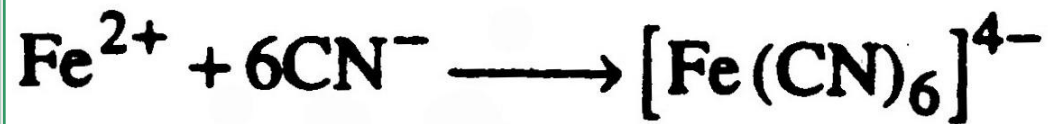


# ترکیبات کمپلکس

## ۱-۶ مقدمه

هنگامی که مقدار اضافی از پتاسیم سیانید به فرو سولفات افزوده شود ، محلولی زرد رنگ تشکیل می شود ،

این واکنش با معادله زیر قابل بیان است:



محصول  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  را یون کمپلکس می نامند ،

این یون را می توان به صورت نمک پتاسیم آن  $K_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  از محلول جدا کرد .

این محصول را ترکیب کوئوردیناسیون نیز می گویند .



# ترکیبات کمپلکس



تشکیل یک ترکیب کوئوردیناسیون از یک فلز را کمپلکس می نامند .

در ترکیب  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  گونه کمپلکسی است .  $K_4[Fe(CN)_6]$

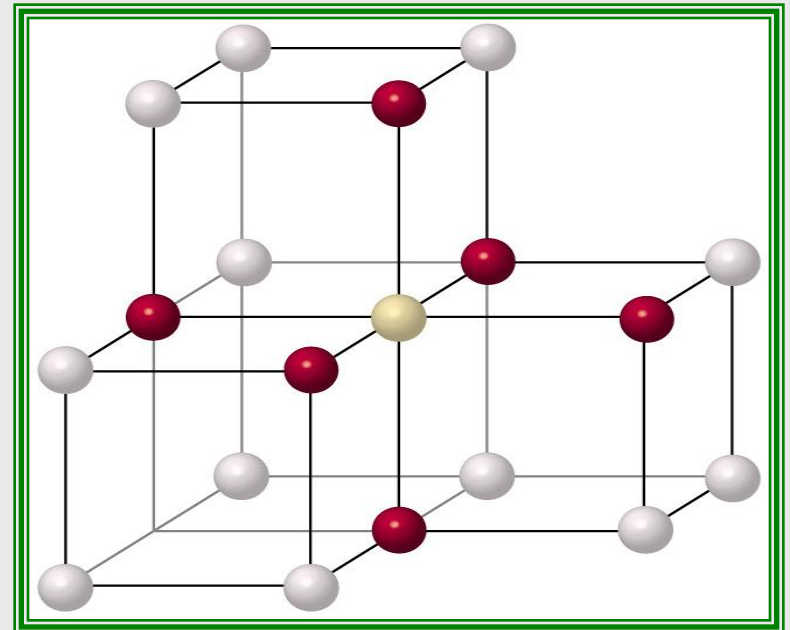
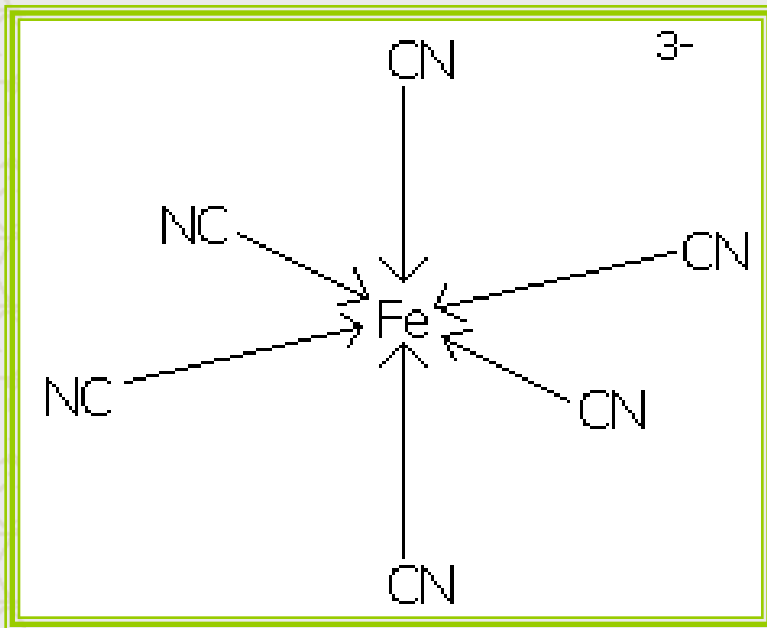


# ترکیبات کمپلکس

## ۶-۲ ویژگی ترکیبات کوئوردیناسیون

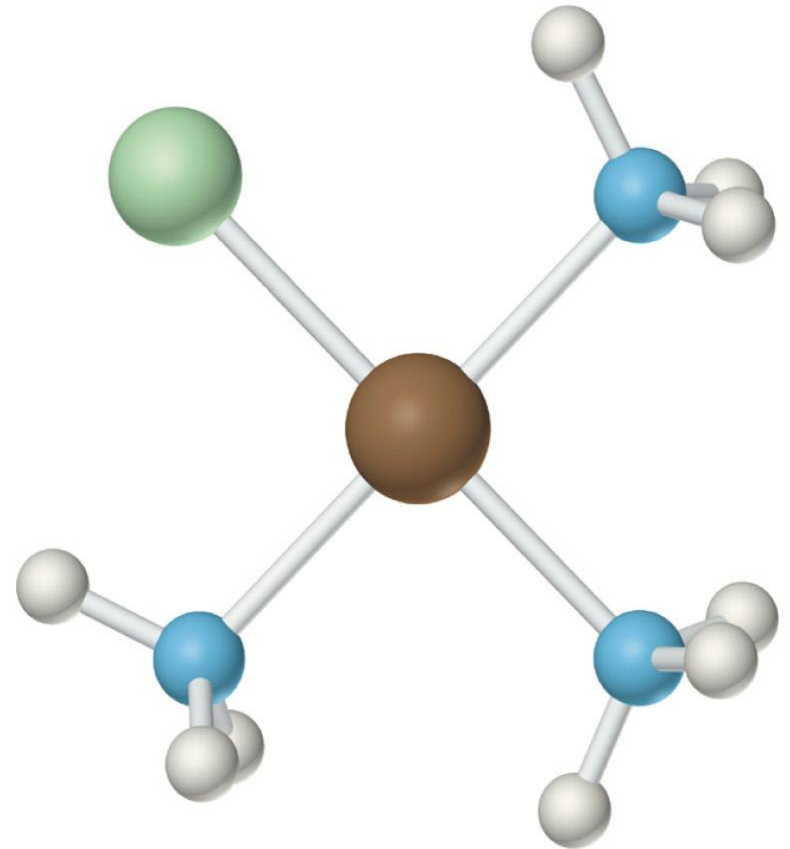
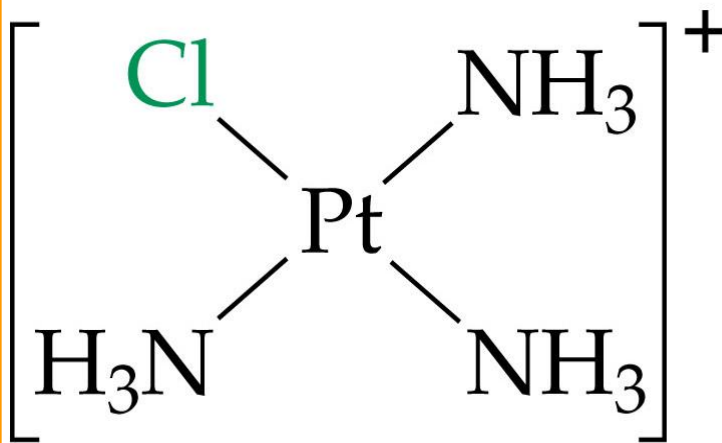
ترکیب کوئوردیناسیون ، ترکیبی از یک فلز و تعداد معینی از گونه ها به نام لیگند است که به فلز متصل می شوند .

در  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  شش گروه  $CN^-$  ، لیگند هستند .



# ترکیبات کمپلکس

شرط اصلی برای تشکیل کمپلکس ، داشتن جفت الکترون روی لیگند برای تشکیل پیوند با فلز مثبت است .



# ترکیبات کمپلکس

## ۶-۳ عدد کوئوردیناسیون

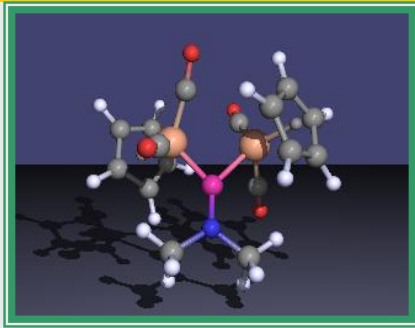
تعداد کل لیگند های تک دانه ای که در یک کمپلکس با این گونه لیگند ها به فلز مرکزی متصل هستند ، عدد کوئوردیناسیون می نامند .

برای مثال در یون کمپلکس  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  چون چهار لیگند به اتم فلز مرکزی اتصال دارند ، عدد کوئوردیناسیون ، چهار است .

عدد کوئوردیناسیون برابر با تعداد پیوند های سیگمایی است که میان لیگند ها و اتم مرکزی وجود دارد .



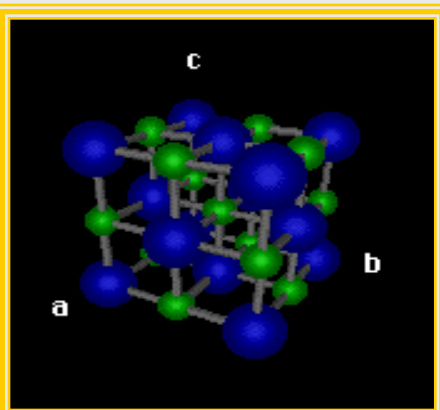
# ترکیبات کمپلکس



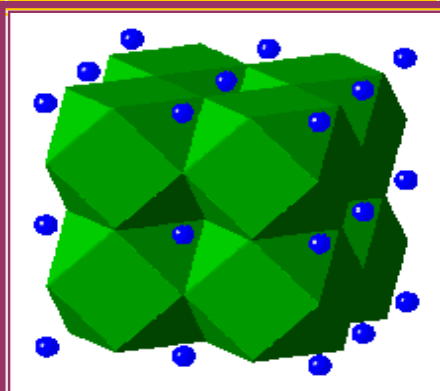
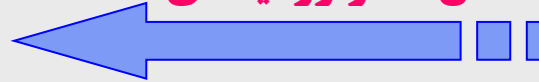
عدد کوئوردیناسیون ۳ کمیاب است. **ملکول آلی**  
ساختمان سه کوئوردینه ای

اعداد کوئوردیناسیون ۲ تا ۹ در کمپلکس شناخته شده اند .

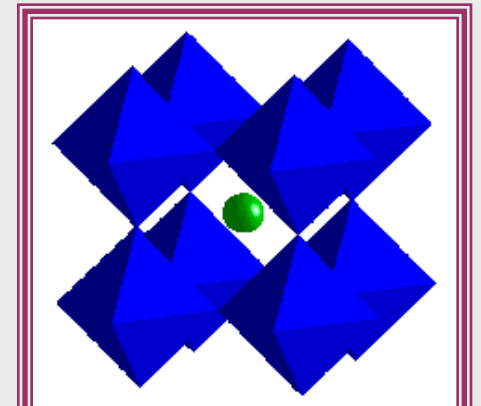
از این میان اعداد کوئوردیناسیون ۴ و ۶ متداول ترند .



ساختمان ۶ کوئوردینه ای



عدد کوئوردیناسیون ۸



# ترکیبات کمپلکس

اعداد کوئوردیناسیون برخی از یون های فلزی در کمپلکس ها



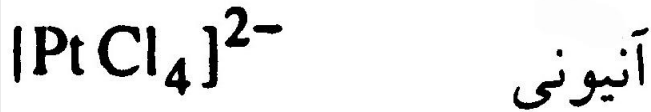
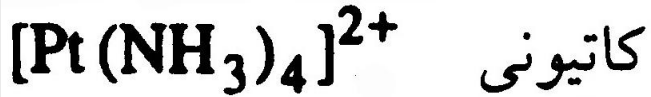
Examples of Complexes with Various Coordination Numbers

**Coordination Number**

**Complex**

2	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , $[\text{CuCl}_2]^-$
3	$[\text{HgI}_3]^-$
4	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
5	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ , $\text{Fe}(\text{CO})_5$
6	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
7	$[\text{ZrF}_7]^{3-}$
8	$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$

# ترکیبات کمپلکس



گونه های کمپلکس انواع متفاوتی دارند :

کمپلکس شدن یون فلزی معمولا باعث افزایش پایداری حالت اکسایش گونه فلزی می شود.

تفاوت عدد اکسایش و عدد کوئوردیناسیون

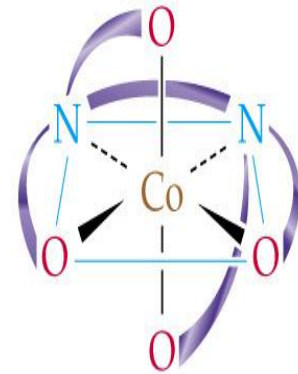
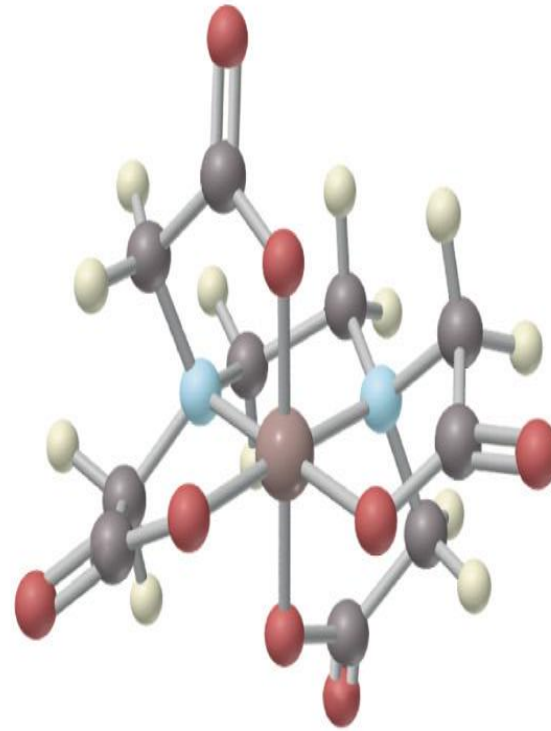
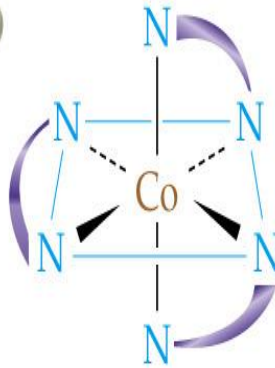
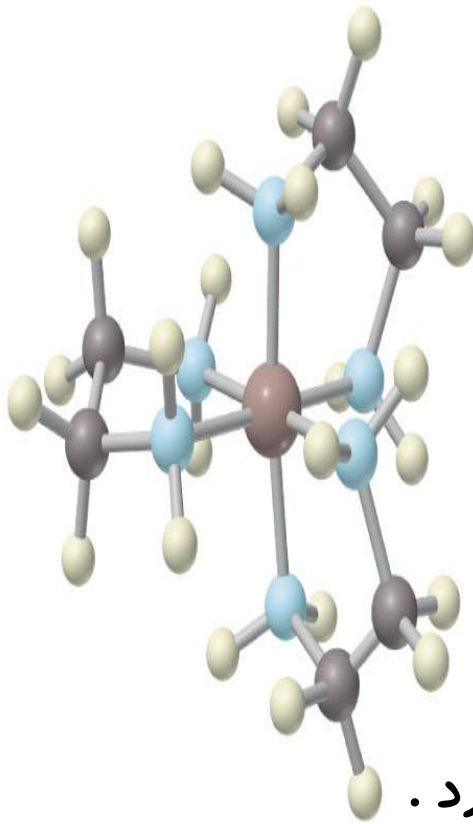
کمپلکس	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
عدد کوئوردیناسیون	6	5	4	2
عدد اکسایش	+3 (III)	0	+2 (II)	+1 (I)



# ترکیبات کمپلکس

## ۴-۶ لیگندها

لیگند، یون یا ملکولی است که قادر است به عنوان دهنده الکترون به فلز عمل کند و در تشکیل پیوند کوئوردینه شرکت نماید.



لیگند خاصیت نوکلئوفیلی دارد.

(a)

(b)

(c)

(d)



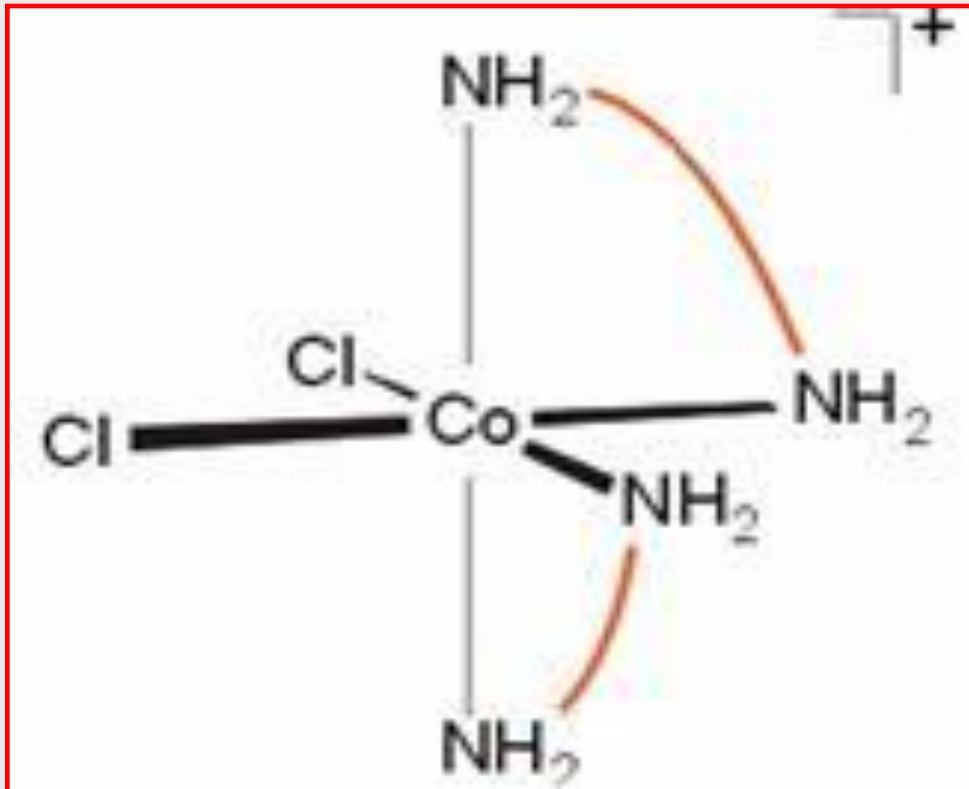
# ترکیبات کمپلکس

## ۵-۶ انواع لیگند

لیگند ها انواع متفاوت دارند :

**الف) لیگند تک دندانه:**

لیگند تک دندانه لیگندی است که تنها از یک اتم به عنوان دهنده الکترون استفاده می کند ،



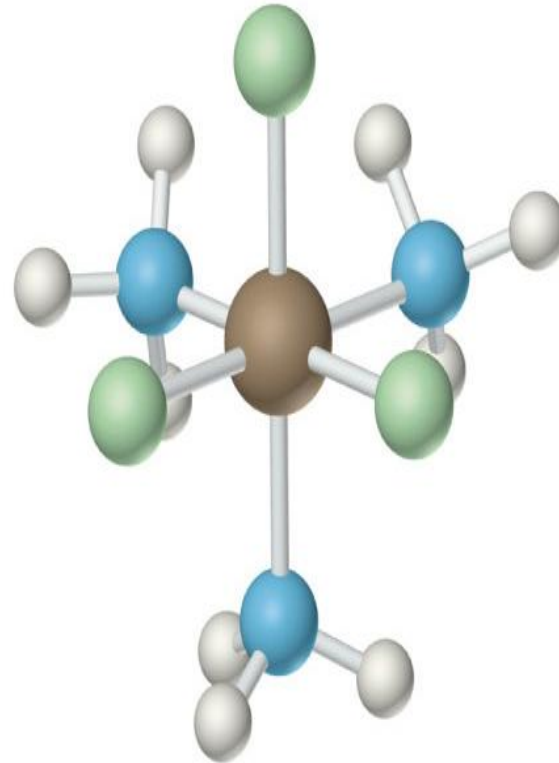
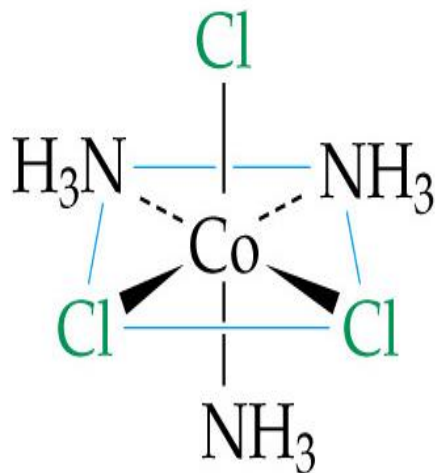
به این ترتیب تنها یک مکان کوئوردیناسیون از کاتیون مفروض پر می شود .



# ترکیبات کمپلکس

لیگند هایی نظیر  $I^-$  ،  $Br^-$  ،  $Cl^-$  و غیره که حاوی تنها یک اتم هستند الزاما تک دندانه هستند .

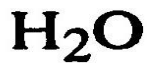
لیگند های چند اتمی نظیر  $CN^-$  ،  $SCN^-$  ،  $NO_3^-$  ،  $NO_2^-$  نیز تک دندانه اند .



# ترکیبات کمپلکس

برفی لیگند های تک دندانه همراه با نام آنها

## مولکول های خنثی



آکوا



آمین



کربونیل



نیتروزیل



متیل آمین



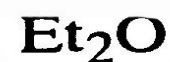
پیریدین



تری فنیل فسفین



هیدرازین



دی اتیل اتر

## آنیون ها



فلوئورو



کلرو



برمو



یدو



هیدروکسو



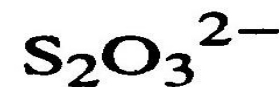
سیانو



اکسو



سولفاتو



تیوسولفاتو



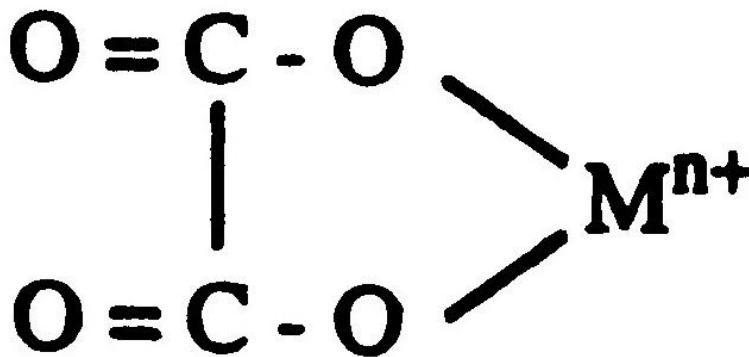
# ترکیبات کمپلکس

**(ب) لیگند های چند دندانه:**

لیگند ها چند دندانه لیگندی است که از چند اتم به عنوان دهنده استفاده می کند ،

به این ترتیب ، همزمان بیش از یک مکان کوئوردیناسیون از کاتیون مفروض پر می شود .

برای مثال لیگند اگزالات  $C_2O_4^{2-}$  ، لیگندی دودندانه است .



# ترکیبات کمپلکس

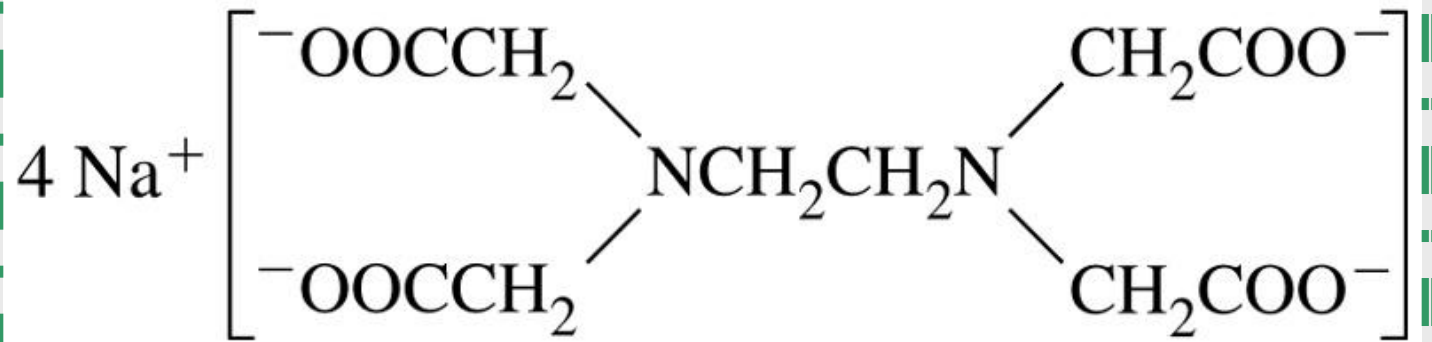
برخی لیگند های چند دندانه همراه با نام آنها

فرمول	نام لیگاند	تعداد دندانه
$\text{CO}_3^{2-}$	کربناتو	2
$(\text{COO}^-)_2$	اگزالاتو	2
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$	گلايسيناتو	2
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}=\underset{\text{O}^-}{\text{C}}-\text{CH}_3$	استیل استوناتو	2
$\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\text{C}}=\text{N}-\text{OH}$	دی متیل گلی اکسیماتو	2
$\text{CH}_3-\text{C}=\text{N}-\text{O}-$		
$(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2$	دی پیریدیل	2
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	اتیلن دی آمین	2
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	دی اتیلن تری آمین	3

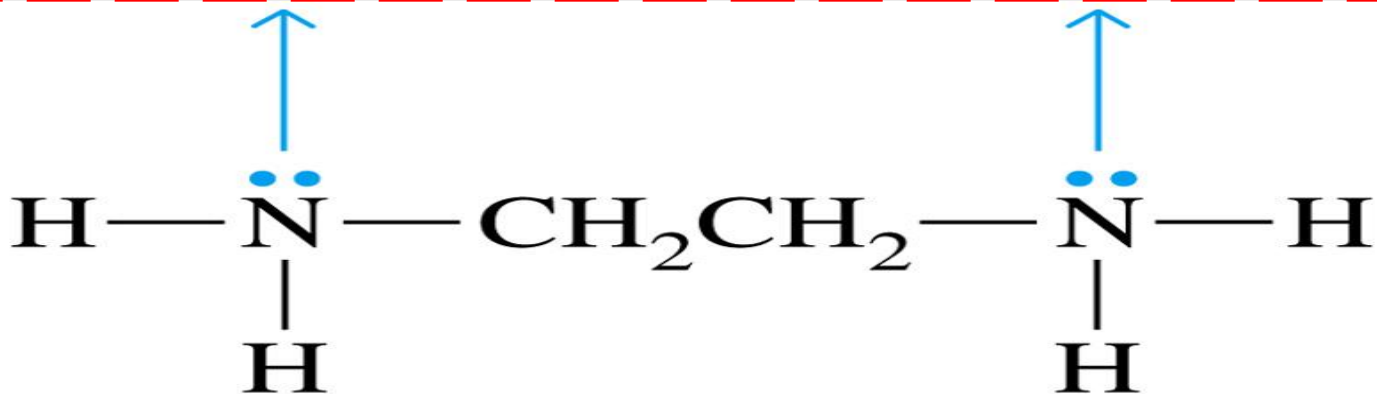


# ترکیبات کمپلکس

آنیون اتیلن دی آمین تترا استیک اسید ( EDTA ) لیگندی شش دندانه است .



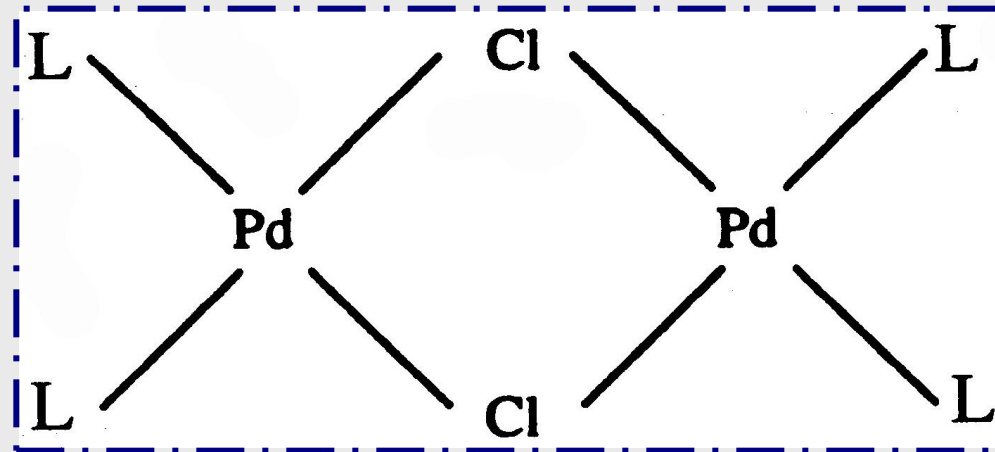
اتیلن دی آمین یک لیگند دو دندانه است .



# ترکیبات کمپلکس

پ ( لیگند پل ساز :

به لیگندی می گویند که همزمان با دو یا چند فلز پیوند دهد :



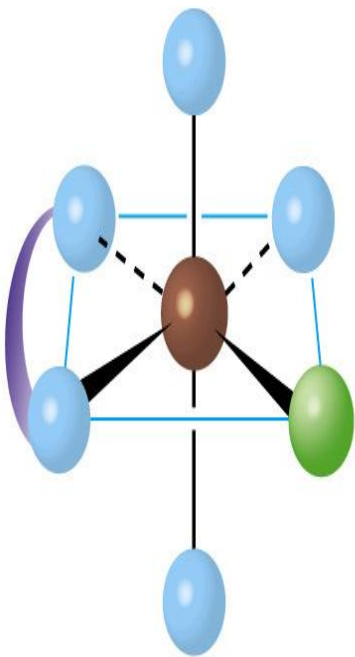
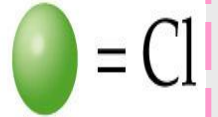
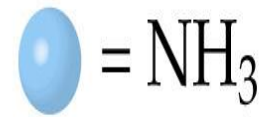
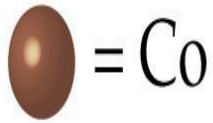
هنگامی که یک لیگند چند دانه به کاتیونی می پیوندد ، کمپلکس حاصل ، ساختاری حلقوی دارد.

چنین کمپلکسی را کی لیت می نامند .

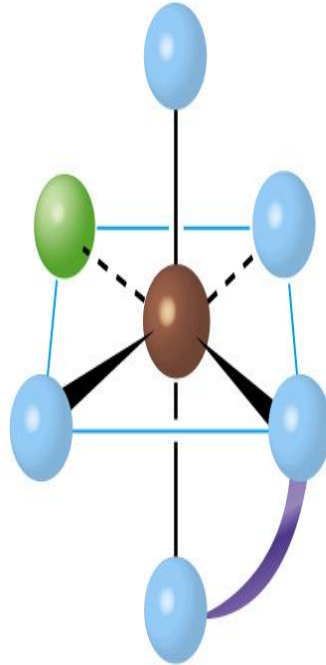




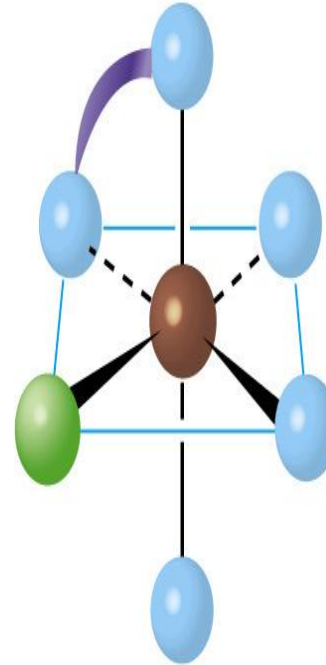
# ترکیبات کمپلکس



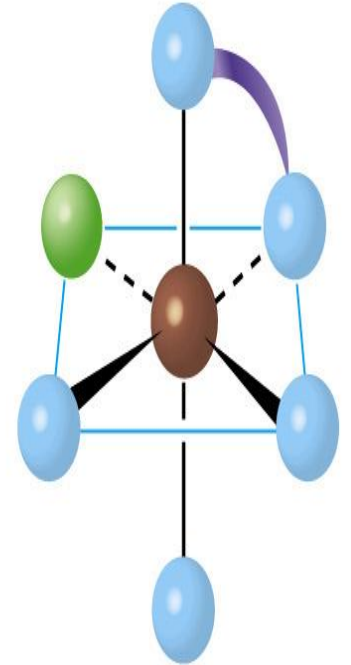
(1)



(2)



(3)

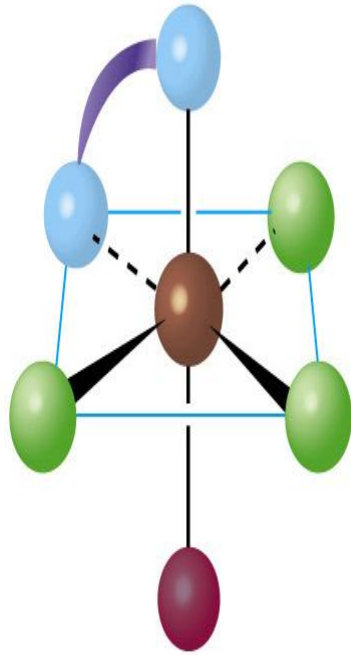
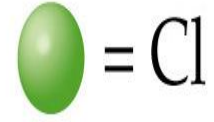


(4)

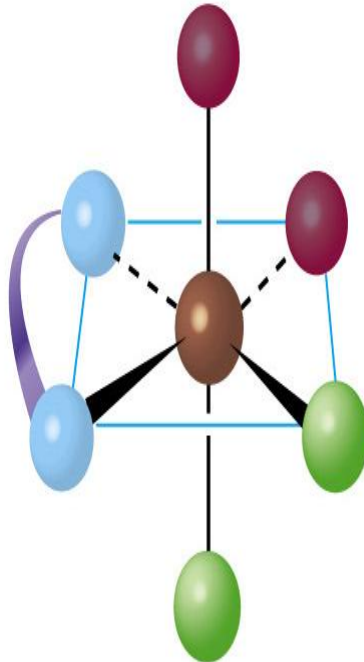


دانشگاه پیام نور

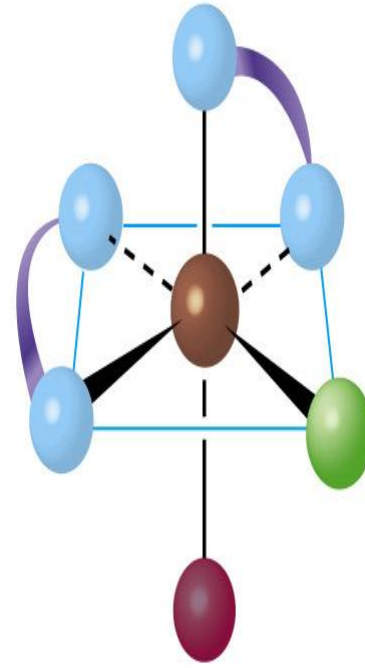
# ترکیبات کمپلکس



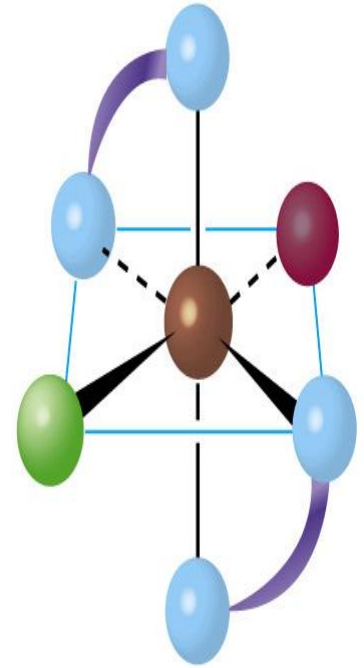
(1)



(2)



(3)



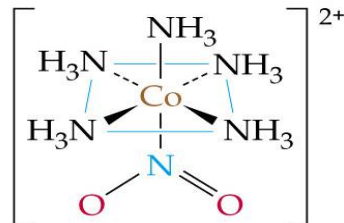
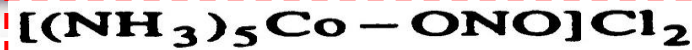
(4)



# ترکیبات کمپلکس

ت ( لیگند دو سر دندانه :

لیگندی است که در یک کمپلکس از یک اتم دهنده و در کمپلکس دیگر از اتمی دیگر به عنوان دهنده الکترون استفاده می کند .

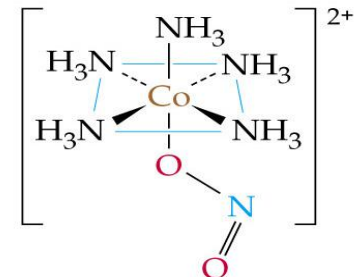


(a)



قرمز

زرد



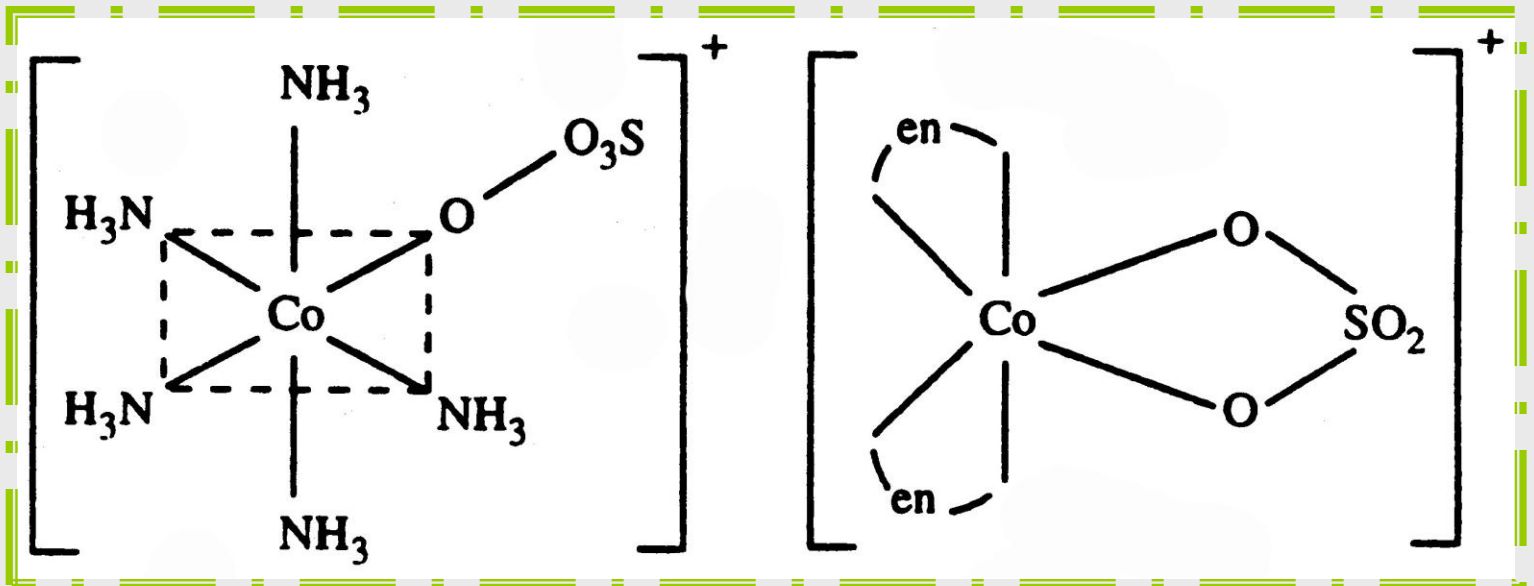
(b)

# ترکیبات کمپلکس

## ث (لیگند های دندانہ متغییر :

لیگند های دندانہ متغییر لیگند چند دندانہ ای است کہ می تواند با تعداد متفاوتی از دندانہ های خود به فلزی متصل شود .

برای مثال ، گر چه EDTA به عنوان لیگندی شش دانه عمل می کند ، گاه می تواند به صورت لیگندی پنج دندانہ یا چهار دندانہ نیز ظاهر شود .



# ترکیبات کمپلکس

## ۶-۶ نام گذاری کمپلکس ها

### ۱ - کمپلکس های کاتیونی

الف. نام کمپلکس کاتیونی باید با تعداد لیگندها آغاز شود و به دنبال آن نام لیگند متصل به اتم یا یون فلز مرکزی ذکر شود.

ب. سپس نام فلز ذکر می شود.

پ. عدد اکسایش (عدد استوک) فلز با یک عدد رومی در داخل پرانتز مشخص می گردد.

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$       تتراآمین مس (II) سولفات

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$       هگزاآکوا آهن (III) کلرید

$[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$       تتراآمین سولفاتو کبالت (III) نترات

برای فلز در حالت اکسایش صفر از نماد (0) استفاده می شود.

$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$       تتراکربونیل نیکل (0)

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$       پنتاکربونیل آهن (0)

مثال: ««



# ترکیبات کمپلکس

## ۲- کمپلکس های آنیونی

هنگامی که لیگند های متصل به یون فلزی ، یک یون کمپلکس منفی ایجاد کنند در آن صورت پسوند ” ... ات ” به نام فلز افزوده گردد :



پتاسیم هگزا سیانوفرات (II)

سدیم تتراکلروزینکات (II)

یون هگزا کلروپلاتینات (IV)

نکته : نام کمپلکس همراه با نام کاتیون آغاز می شود .



# ترکیبات کمپلکس

فلزات و انتهای نام کمپلکس آنیونی آنها در زیر آمده است :

Ag

آرژنات

Au

اورات

Al

آلومینات

Cr

کرومات

Co

کبالتات

Cu

کوپرات

Fe

فرات

Pb

پلمبات

Mn

منگنات

Ni

نیکلات

Sn

استانات

Os

اسمات

W

تنگستات

Zn

زینکات

Pt

پلاتینات

Mo

مولیبدات

V

وانادات

Ti

تیتانات



# ترکیبات کمپلکس

## ۶-۷ نام گذاری لیگند ها

### ۱- لیگند های منفی

نام لیگند های منفی به : ... و " ختم می شود .

نام	فرمول	نام	فرمول	نام	فرمول
فلوئورو	$F^{-}$	هیدریدو	$H^{-}$	مرکاپتو	$HS^{-}$
کلرو	$Cl^{-}$	هیدروکسو	$OH^{-}$	برومو	$Br^{-}$
اکسو	$O^{2-}$	سیانو	$CN^{-}$	یدو	$I^{-}$
پروکسو	$O_2^{2-}$	نیترو	$NO_2^{-}$	سولفاتو	$SO_4^{2-}$
تیوسیاناتو	$SCN$	تیوسولفاتو	$S_2O_3^{2-}$	استاتو	$CH_3COO^{-}$
اگزالاتو	$C_2O_4^{2-}$	آمیدو	$H_2N^{-}$	ایمیدو	$HN^{2-}$





# ترکیبات کمپلکس

## ۲ - لیگند های خنثی

به پایان نام لیگند های خنثی پسوند خاصی افزوده نمی شود .

نام	فرمول	نام	فرمول	نام	فرمول
آمین	$NH_3$	آکوا	$H_2O$	کربونیل	$CO$
نیتروزیل	$NO$	دی اکسیژن	$O_2$	دی نیتروژن	$N_2$
پیریدین	$C_5H_5N$	اتیلن دی آمین	$H_2NCH_2CH_2NH_2$	تری فلوربوروفسین	$PF_3$

## ۳ - لیگند های مثبت

به انتهای نام لیگند های مثبت نیز پسوند خاصی افزوده نمی شود .



هیدرازینیوم

# ترکیبات کمپلکس

نام چند لیگند رایج :

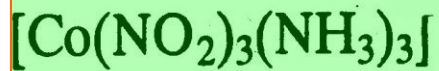
## Names of Some Common Ligands

Anionic Ligand	Ligand Name	Neutral Ligand	Ligand Name
Bromide, Br <sup>-</sup>	Bromo	Ammonia, NH <sub>3</sub>	Ammine
Carbonate, CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Carbonato	Water, H <sub>2</sub> O	Aqua
Chloride, Cl <sup>-</sup>	Chloro	Carbon monoxide, CO	Carbonyl
Cyanide, CN <sup>-</sup>	Cyano	Ethylenediamine, en	Ethylenediamine
Fluoride, F <sup>-</sup>	Fluoro		
Glycinate, gly <sup>-</sup>	Glycinato		
Hydroxide, OH <sup>-</sup>	Hydroxo		
Oxalate, C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Oxalato		
Thiocyanate, SCN <sup>-</sup>	Thiocyanato <sup>*</sup>		
	Isothiocyanato <sup>†</sup>		

# ترکیبات کمپلکس

## ۶-۸ ترتیب لیگند ها

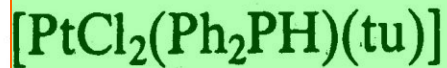
هنگامی که کمپلکسی حاوی بیش از یک نوع لیگاند باشد ، ترتیب ذکر نام آنها در نام کمپلکس بر مبنای ترتیب حروف انگلیسی می باشد .



تری آمین تری نیترو کبالت (III)



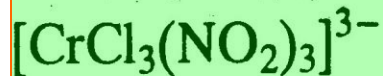
یون آکوادی کلرو هیدرازین پلاتین (II)



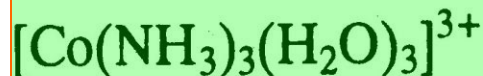
دی کلرودی فنیل فسفین تیو اوره پلاتین (II)



سدیم آمین برمواکلرو نیترو پلاتینات (II)



یون تری کلرو تری نیترو کرومات (III)



یون تری آمین تری آکوا کروم (III)



# ترکیبات کمپلکس

## ۶-۹ نام های خاص

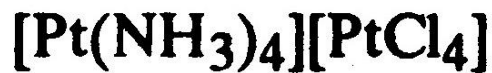
برخی کمپلکس های فلزی به افتخار شیمی دانانی که آنها را برای نخستین بار تهیه نمودند نام گذاری شده اند .

فرمول

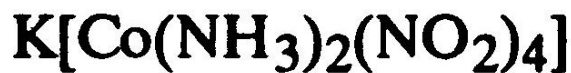
نام



نمک زایس



نمک سبز ماگنوس



نمک ادمان



نمک راینکه



کمپلکس واسکا



کاتالیزور ویلکینسون



# ترکیبات کمپلکس

## علائم اختصاری بعضی از لیگند ها

نام	فرمول	اختصار
اتیلن دی آمین	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	en
پرپیلن دی آمین	$\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2 - \text{NH}_2$	pn
تری متیلن دی آمین	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	tn
دی اتیلن تری آمین	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	dien
گلیسیناتو	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$	gly
آلانیناتو	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH} - \text{COO}^-$   $\text{CH}_3$	ala
پیریدین	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	py
اتیلن دی آمین تتراستاتو	$\text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$   $\text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$	EDTA
دی متیل گلی اکسیماتو	$\text{H}_3\text{C} - \text{C} = \text{N} - \text{OH}$   $\text{H}_3\text{C} - \text{C} = \text{N} - \text{O}^-$	DMG





## ۱-۶ نظریه کوئوردیناسیون ورنر



این نظریه شامل فرض ها یا پذیره های زیر می باشد :

فلز ها عموماً دو نوع ظرفیت از خود نشان می دهند : ظرفیت اولیه ظرفیت ثانویه

آنیون ها می توانند ظرفیت اولیه را اشغال کنند .

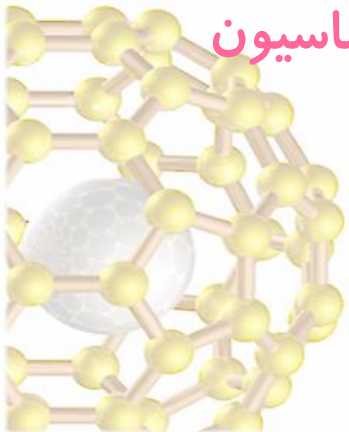
ظرفیت اولیه = ظرفیت یونش پذیر = عدد اکسایش

ظرفیت ثانویه = ظرفیت یونش نا پذیر = عدد کوئوردیناسیون



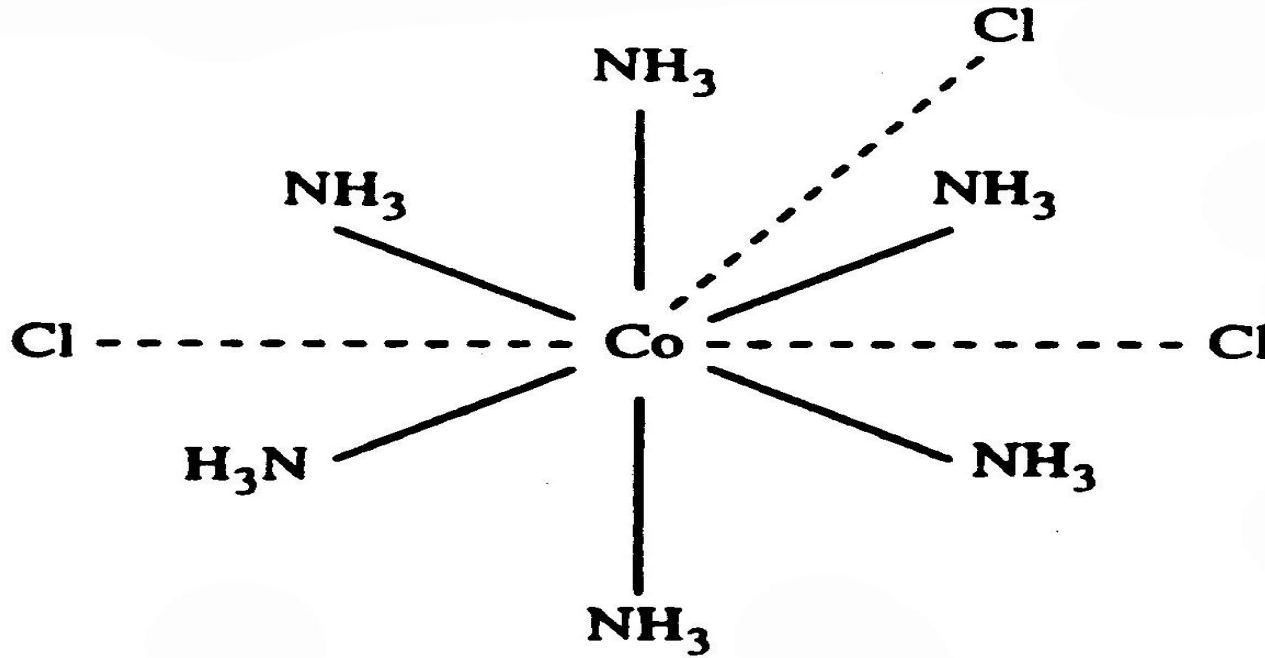
آنیون ها می توانند ظرفیت اولیه را اشغال کنند.

ظرفیت ثانویه در راستای نقاط ثابتی در فضا جهت گیری دارند.



# ترکیبات کمپلکس

{springtime}



در این کمپلکس ، ظرفیت های اولیه ( فطوط بلند تر و منقطع ) ، را سه یون کلرید اشغال می کنند .

شش ظرفیت ثانویه ( فطوط کوتاه تر ) ، را مولکول های آمونیاک اشغال می کند .

پیوند میان فلز و لیگند ، را پیوند کووالانس - کوئوردینه می نامند .



## نقایص نظریه ورنر

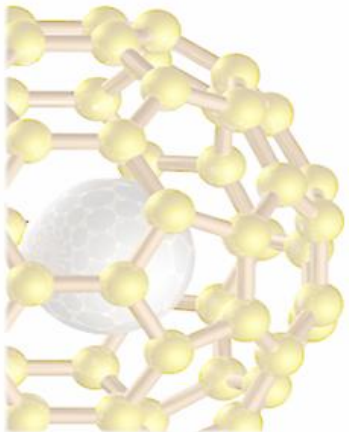
۱. نظریه ورنر ساختار بسیاری از ترکیبات کوئوردیناسیون را توصیف می کند ولی ماهیت تشکیل پیوند در داخل قشر کوئوردیناسیون را توضیح نمی دهد.
۲. بیش از ۹۰٪ کمپلکس های شناخته شده در زمان ورنر، ۴ یا ۶ کوئوردینه هستند. نظریه ورنر قادر به توضیح رجحان کوئوردیناسیون ۴ و ۶ در میان کمپلکس هان نیست.
۳. نظریه ورنر نمی تواند این واقعیت را توضیح دهد که چرا برخی کمپلکس های چهار کوئوردینه، مسطح مربعی و برخی دیگر چهاروجهی اند.

۱ - نظریه پیوند ظرفیتی ( VBT )

۲ - نظریه میدان بلور ( CFT )

۳ - نظریه اوربیتال مولکولی ( MOT )

نظریه های  
پیوندی جدید :





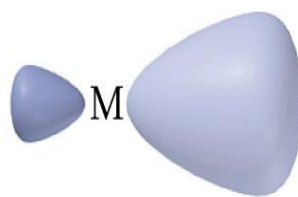


## ۱-۶ نظریه پیوند ظرفیتی ( VBT )

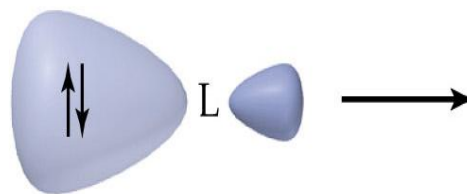
این نظریه که توسط پاولینگ ارائه شده شامل فرض ها یا پذیره های زیر می باشد :

۱ - فلز مرکزی چند اوربیتال خالی به تعداد عدد کوئوردیناسیون خود برای تشکیل پیوندهای کووالانسی با اوربیتال های لیگند در دسترس قرار می دهد .

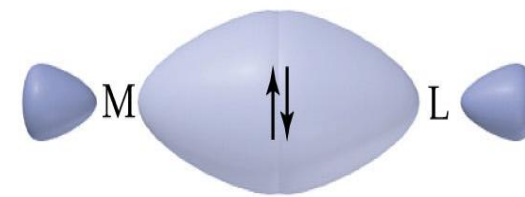
۲ - پیوند کووالانسی از همپوشانی سر به سر اوربیتال خالی فلز و اوربیتال پر لیگند تشکیل می شود .



Vacant metal hybrid atomic orbital



Occupied ligand atomic orbital

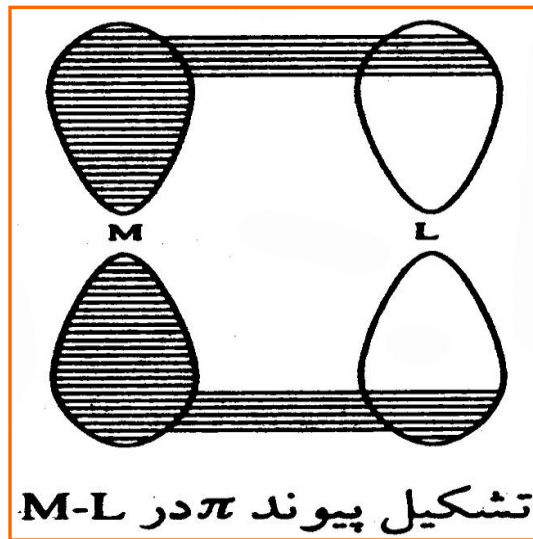


Coordinate covalent bond





۳ - علاوه بر پیوند  $\sigma$  ، امکان تشکیل پیوند  $\pi$  نیز وجود دارد که از همپوشانی پهلو به پهلو یک اوربیتال فلزی پر شده با یک اوربیتال لیگندی خالی مناسب ناشی می شود .



۴ - هنگامی یک پیوند کووالانسی قوی تشکیل می شود که اوربیتال ها تا حد امکان هم پوشانی کنند .

این حداکثر هم پوشانی فقط هنگامی امکان پذیر است که اوربیتال های خالی فلز دستخوش فرایندی موسوم به هیبرید شدن گردند .



## Hybrid Orbitals for Common Coordination Geometries

### Coordination Number

### Geometry

### Hybrid Orbitals

### Example

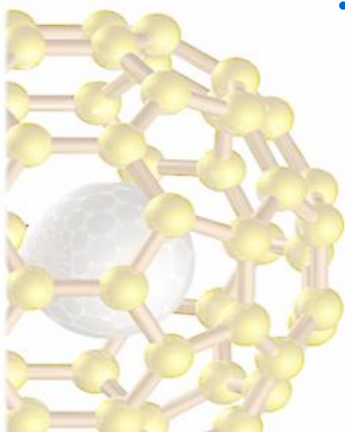
2	خطی فقطی	Linear	$sp$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
4	چهار وجهی	Tetrahedral	$sp^3$	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$
4	مسطح مربعی	Square planar	$dsp^2$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
6	هشت وجهی	Octahedral	$d^2sp^3$ or $sp^3d^2$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

اکنون نظریه پیوند ظرفیت را در موارد زیر می توان به کار برد :

الف : کمپلکس های چهار وجهی

ب : کمپلکس های مسطح مربعی

پ : کمپلکس های هشت وجهی



# ترکیبات کمپلکس

{springtime}



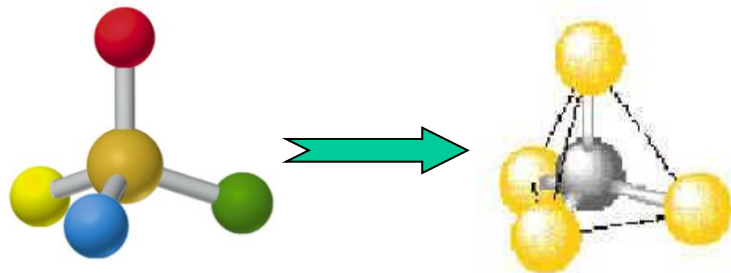
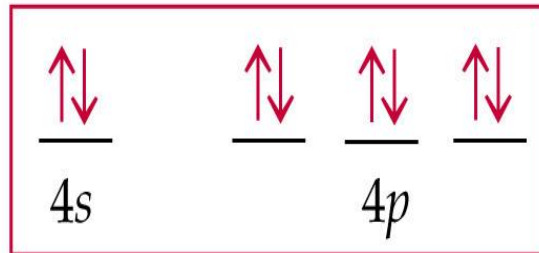
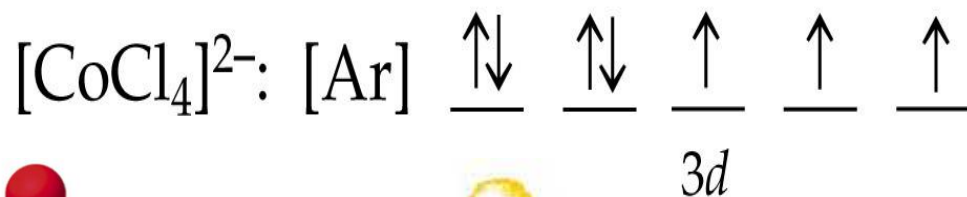
# Hybridization

# ترکیبات کمپلکس

{springtime}

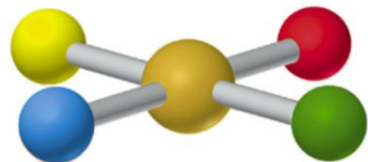
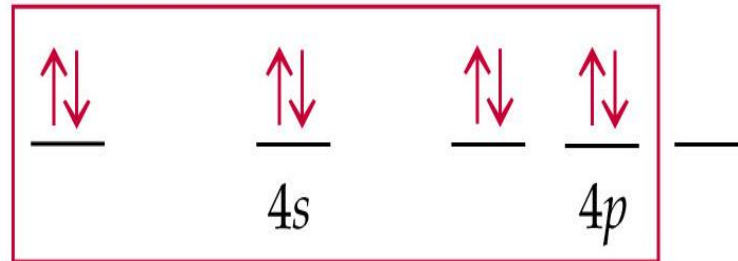
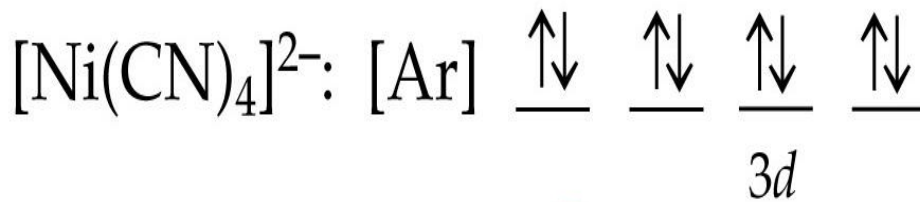


الف : کمپلکس های چهار وجهی



Four  $sp^3$  bonds to the ligands

ب : کمپلکس های مسطح مربعی



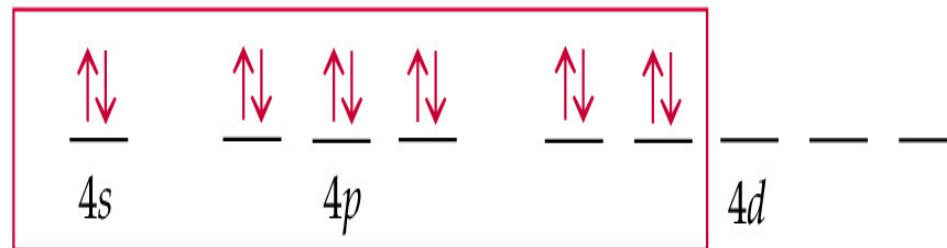
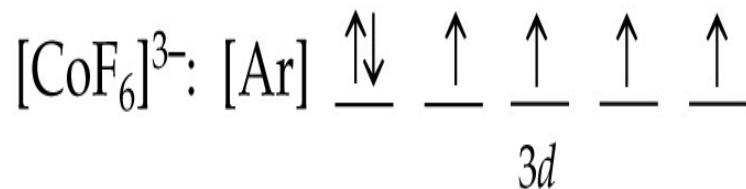
Four  $dsp^2$  bonds to the ligands

# ترکیبات کمپلکس

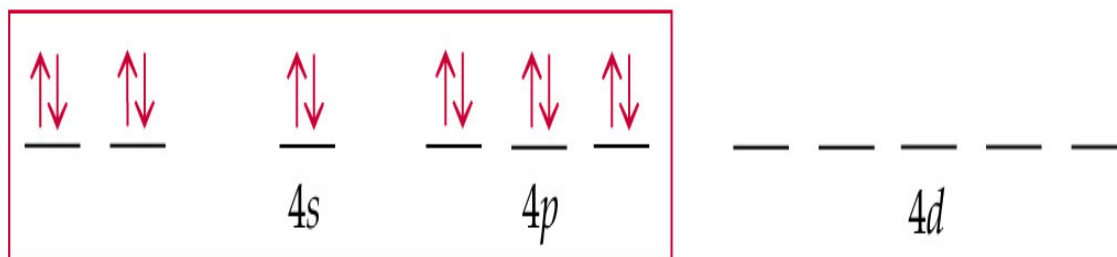
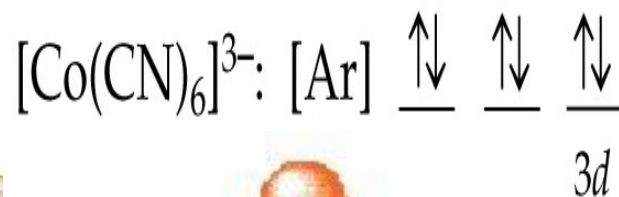
{springtime}



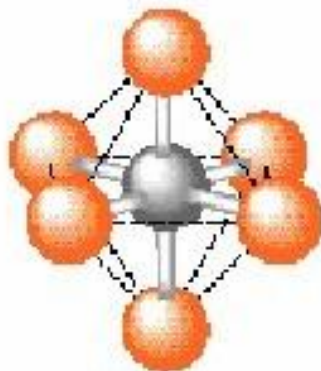
## پ : کمپلکس های هشت وجهی



Six  $sp^3d^2$  bonds to the ligands



Six  $d^2sp^3$  bonds to the ligands





۱. در نظریه پیوند ظرفیتی، برای شکافتگی ترازهای انرژی  $d$  توضیحی وجود ندارد.
۲. این نظریه قادر به توضیح یا پیش‌بینی انرژی نسبی ساختارهای متفاوت برای یک کمپلکس نیست.
۳. در تفسیر طیف‌های کمپلکس‌ها مفید نیست.
۴. در توضیح سرعت واکنش‌ها و مکانیسم واکنش‌های کمپلکس‌ها ناموفق می‌ماند.

نقایص نظریه  
پیوند ظرفیتی:

## ۱۲-۶ نظریه میدان بلور ((CFT

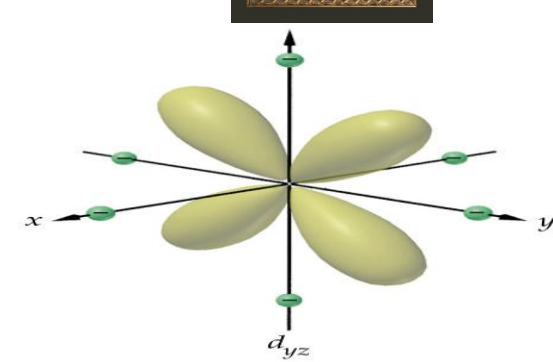
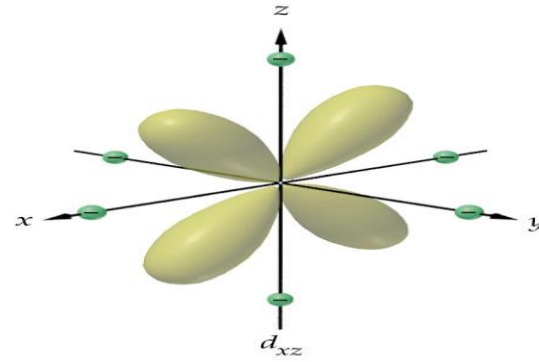
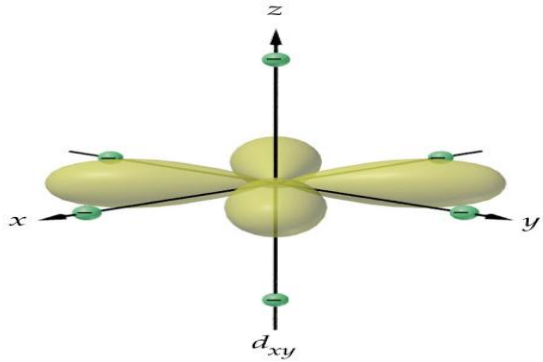
در این نظریه فرض می‌شود که در یون فلزی در میدان الکترو استاتیکی قرار گرفته است که مولکول‌ها یا یون‌های محیط آن را ایجاد کرده‌اند.

این میدان الکتریکی، انرژی الکترون‌های  $d$  را در یون‌های فلزهای واسطه تغییر می‌دهد.

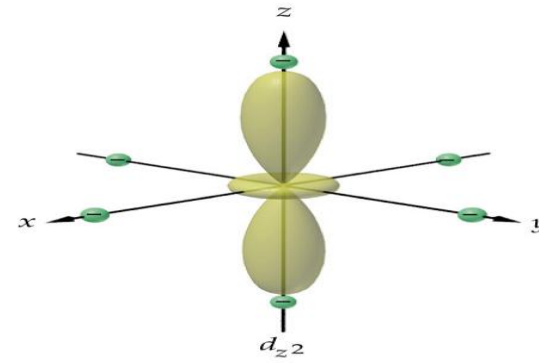
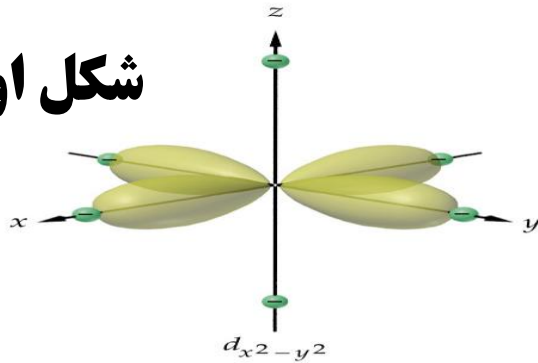
در این نظریه پیوند‌های تشکیل شده در کمپلکس، کاملاً الکتروستاتیک در نظر گرفته می‌شوند.

# ترکیبات کمپلکس

{springtime}



## شکل اوربیتال های d



سه اوربیتال  $d_{yz}$ ،  $d_{xz}$ ،  $d_{xy}$  مشابه هم بوده.

دو اوربیتال دیگر، یعنی  $d_{x^2-y^2}$  و  $d_{z^2}$  با این سه اوربیتال و با یکدیگر تفاوت دارند.

گروه سه گانه یعنی  $d_{xy}$ ،  $d_{xz}$  و  $d_{yz}$  را اوربیتال های  $d_{\epsilon}$  یا  $t_{2g}$  و گروه دو گانه یعنی  $d_{z^2}$  و  $d_{x^2-y^2}$  را به عنوان اوربیتال های  $d_{\gamma}$  یا  $e_g$  می شناسیم.



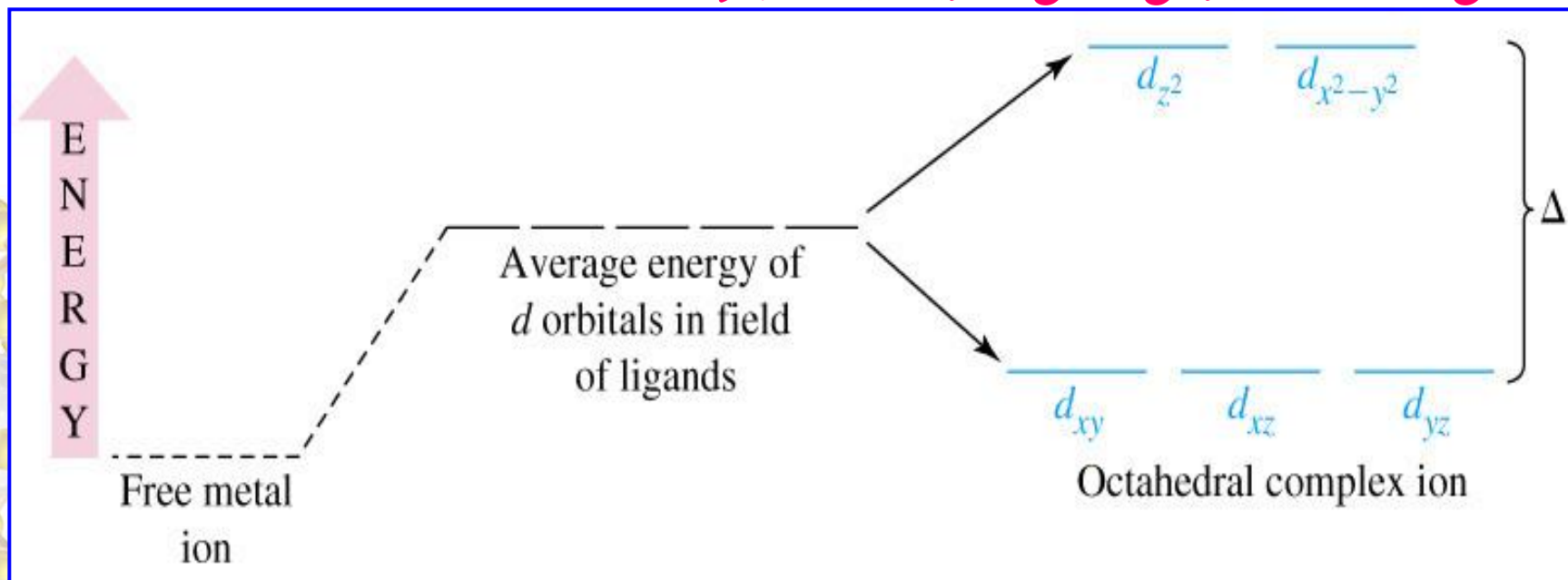


## شکافتگی اوربیتال های d :

پنج اوربیتال d در یک یون فلز گازی منفرد ، هم انرژی هستند .

انرژی اوربیتالهای  $e_g$  افزایش می یابد و به منظور حفظ توازن ،  $t_{2g}$  کاهش می یابد .

شکافتگی پنج اوربیتال d در اثر نزدیک شدن لیگند ها را شکافتگی میدان بلور می نامند که ویژگی اصلی نظریه میدان بلور است .

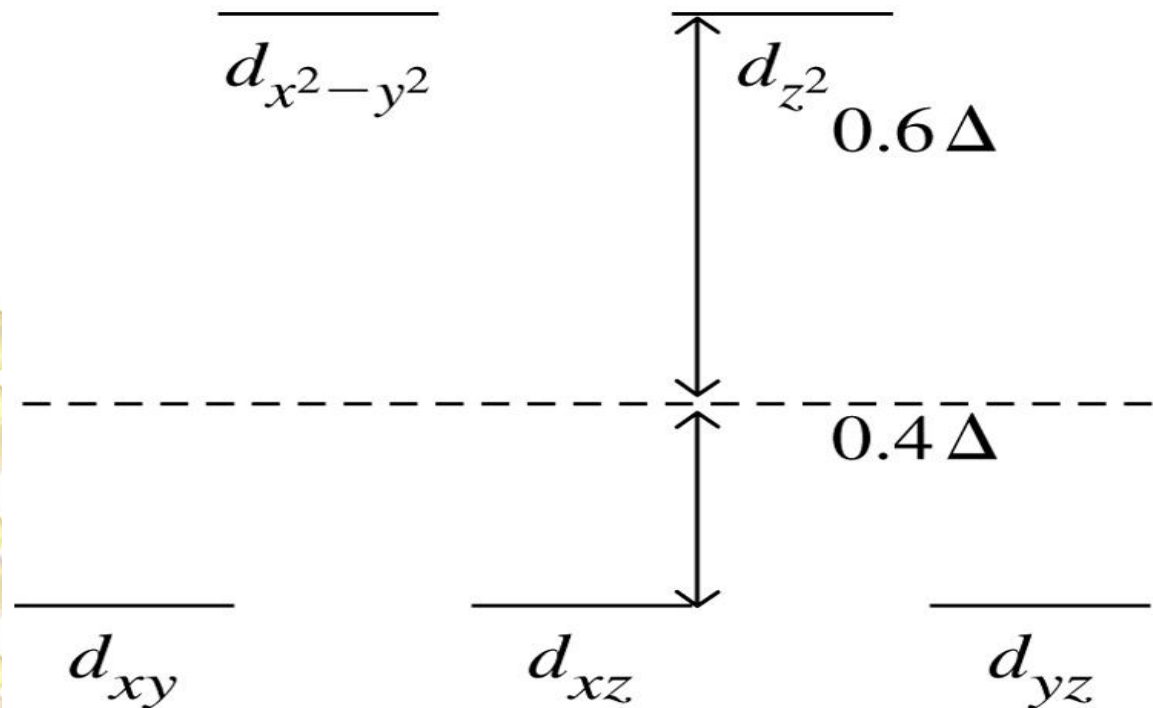




## انرژی پایداری میدان بلور ( CFSE )

حضور یک الکترون در تراز  $t_{2g}$  باعث پایدار شدن کمپلکس تا به اندازه  $0.4\Delta_o$  می شود .

وجود یک الکترون در تراز  $e_g$  باعث کاهش پایداری کمپلکس تا به اندازه  $0.6\Delta_o$  می شود .



اختلاف انرژی میان ترازهای

$e_g$  و  $t_{2g}$  را با  $\Delta_o$  یا

$10D_q$  نشان می دهند که

انرژی شکافتگی میدان بلور

نامیده می شود .

# ترکیبات کمپلکس

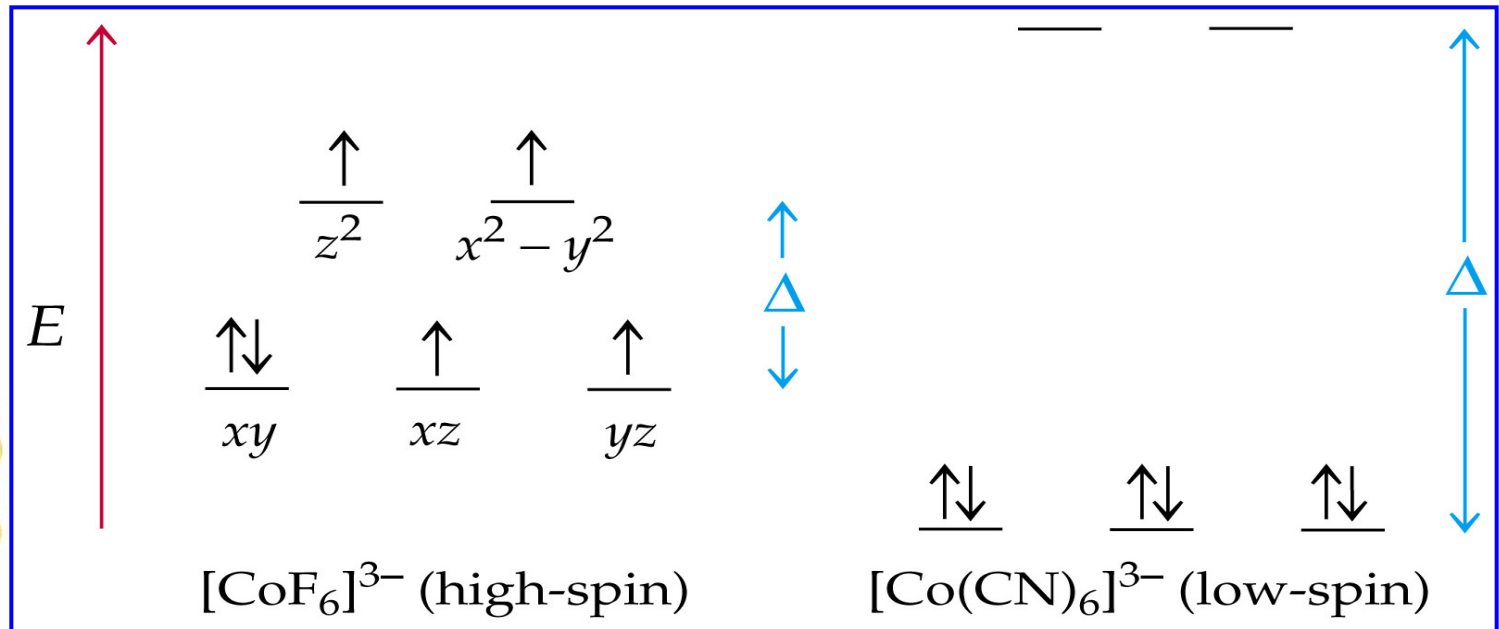
{springtime}



اشغال اوربیتال های  $d$  در اوربیتال های کم اسپین و پر اسپین :

حالت های پر اسپین بیشترین تعداد الکترون های جفت نشده ممکن را دارد در حالی که حالت کم اسپین دارای کمترین می باشد .

تفاوت انرژی میان یک حالت پر اسپین و انرژی همان آرایش الکترونی در حالت کم اسپین را انرژی جفت شدن می نامیم .





محدودیت های نظریه میدان بلور (نظریه خان فلک) : **J. H. Van Vleck**



۱ - نادیده گرفتن ویژگی کووالانسی پیوند است .

۲ - مدل بار نقطه ای که در این نظریه به کار می گیرد  
کاملاً موقعیت واقعی یک یون فلزی در میدان اطراف  
لیگند نشان نمی دهد .

۳ - این نظریه قادر نیست که به طور رضایت بخش  
قدرت لیگند ها را توجیه کند .

۱۳-۶ نظریه اوربیتال ملکولی ((MOT

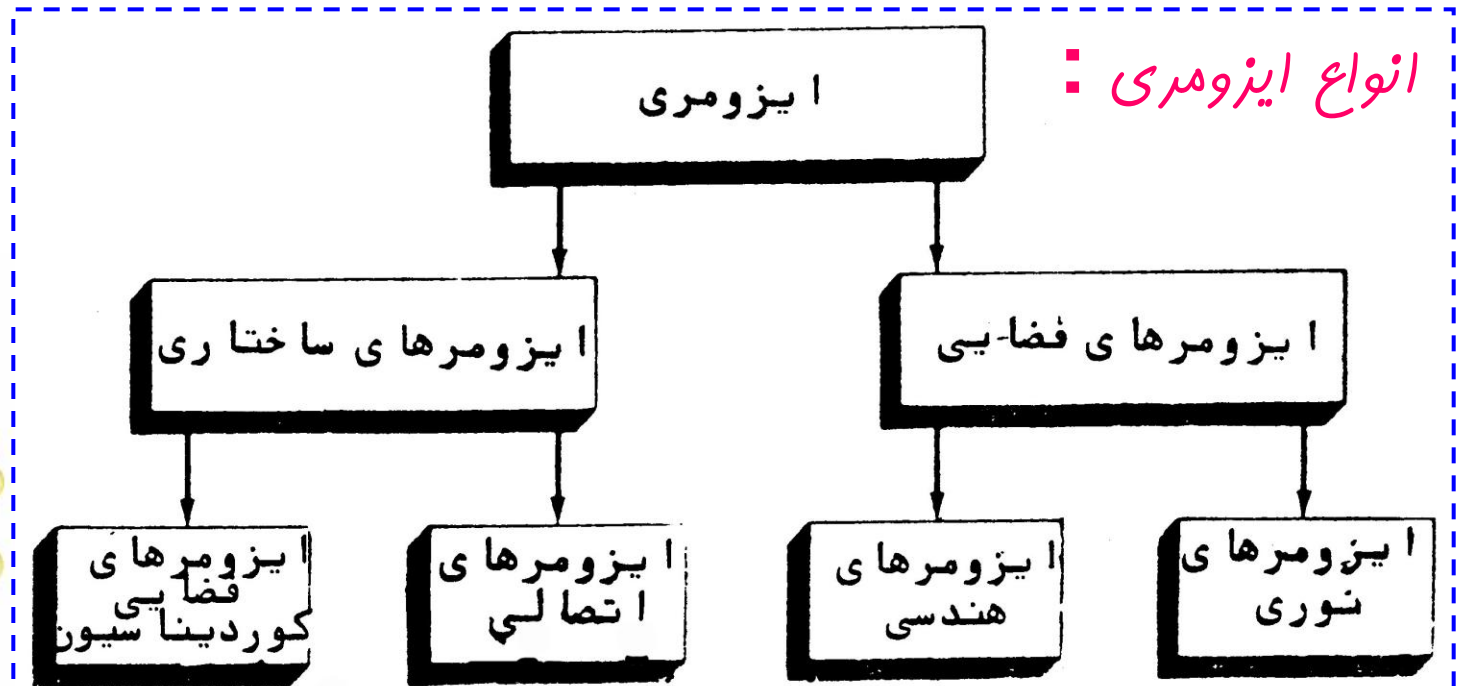
در نظریه اوربیتال مولکولی ویژگی کووالانسی پیوند فلز با لیگند به  
حساب آورده می شود .



## ۱۴-۶ ایزومری

ترکیباتی که فرمول مولکولی یکسان ولی نحوه آرایش مولکول آنها با یکدیگر تفاوت دارد ایزومر نامیده می شود .

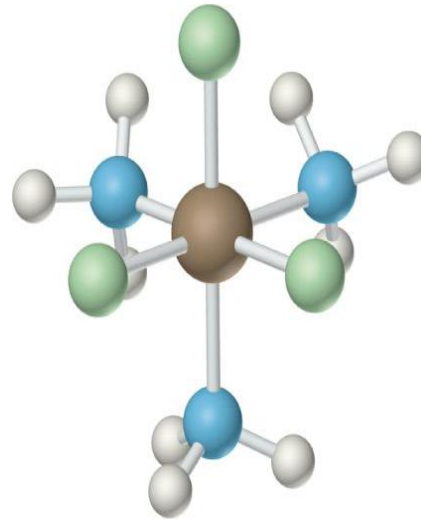
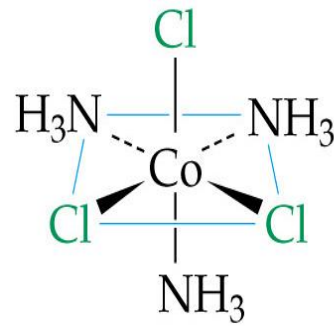
این خاصیت باعث تغییر در خاصیت شیمیایی و فیزیکی مانند رنگ ، انحلال پذیری و دمای ذوب و جوش آنها می شود .



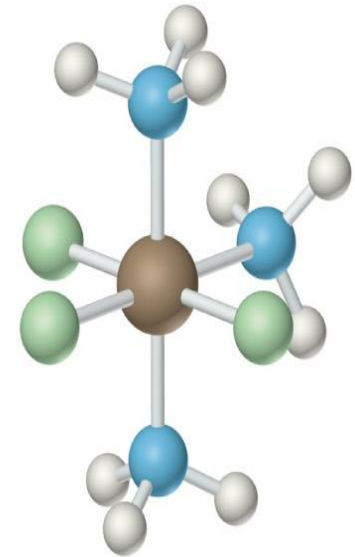
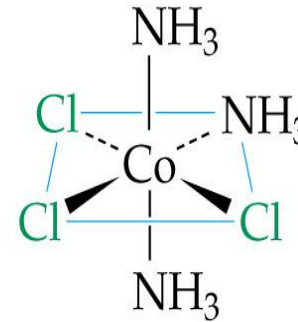


## ۱ - ایزومری ساختاری :

ایزومر های ساختاری از نظر آرایش پیوند اتم ها تفاوت دارند .



(a)



(b)

۱ - ایزومری هندسی

۲ - ایزومری نوری

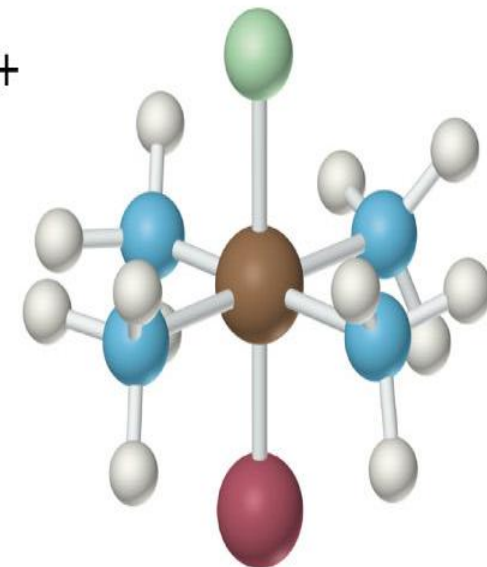
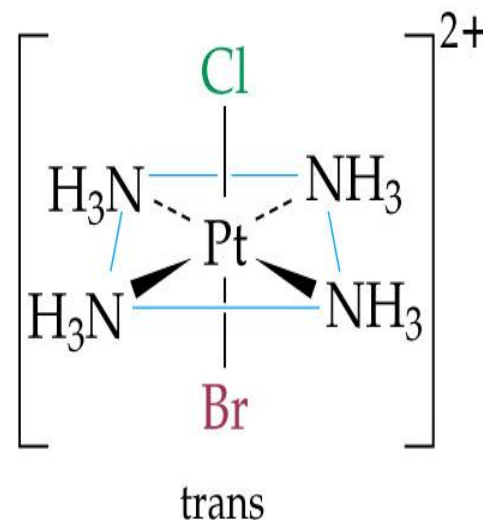
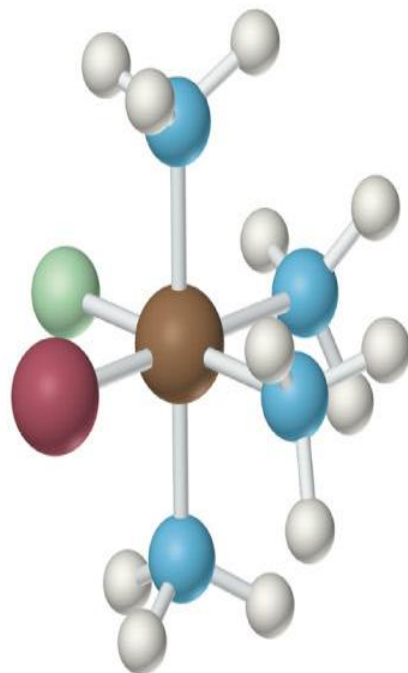
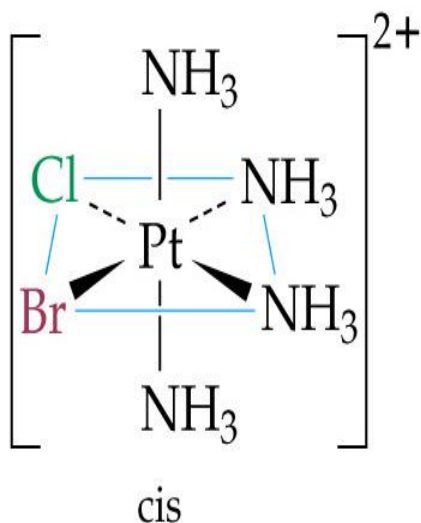
۲ - ایزومری فضایی :



## الف) ایزومری هندسی ( Cis-Trans ) :

هر گاه دو اتم از یک ملکول در آرایش فضایی ، در مجاورت یکدیگر قرار بگیرند ، ایزومر را ، سیس نامند .

هر گاه دو اتم از یک ملکول در آرایش فضایی ، در مقابل یکدیگر قرار بگیرند ، ایزومر را ، ترانس نامند .

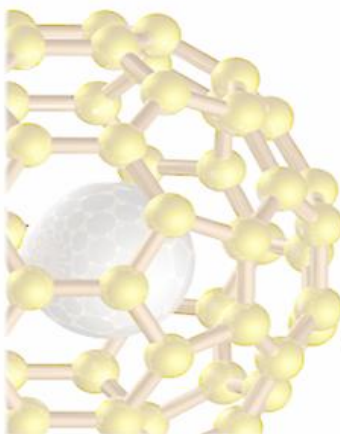
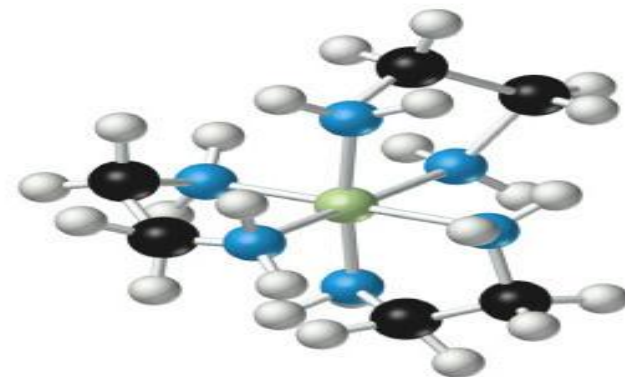
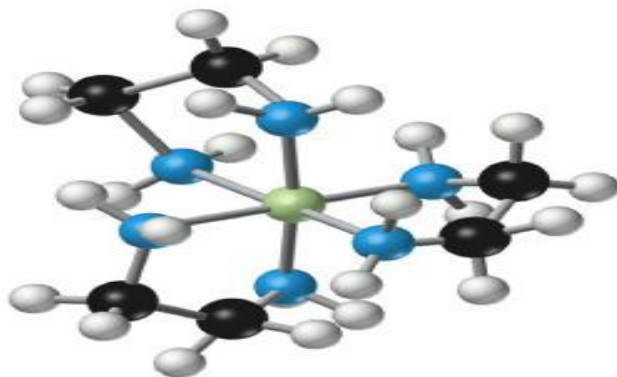
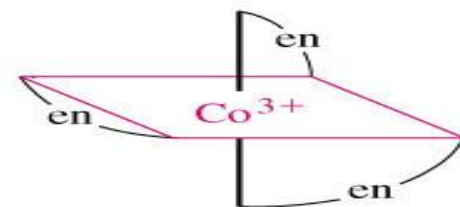
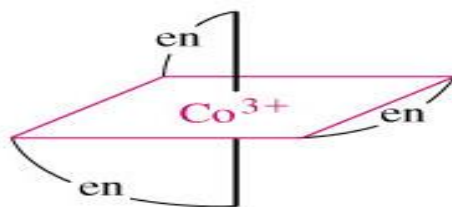




## ب) ایزومر های نوری :

ایزومر های نوری نسبت به یکدیگر ، تصاویر آینه ای غیر قابل انطباق هستند .  
آنها همان شباهتی را به یکدیگر دارند که دست چپ با دست راست دارد .

Mirror



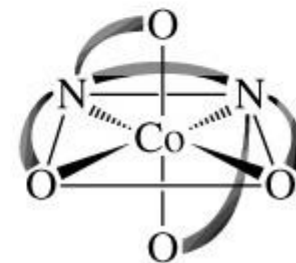
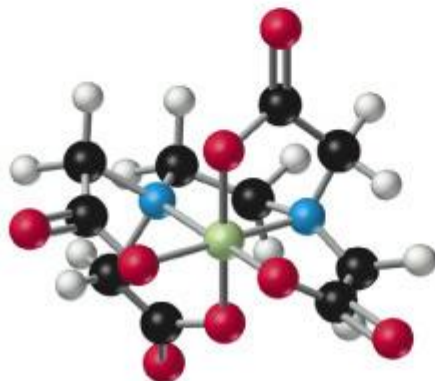
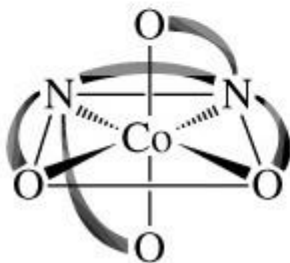
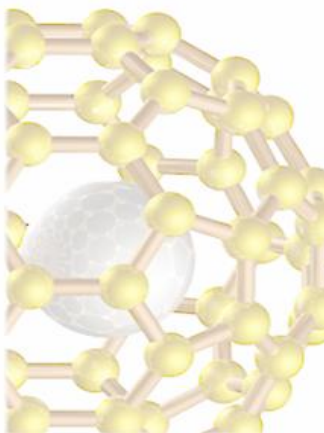
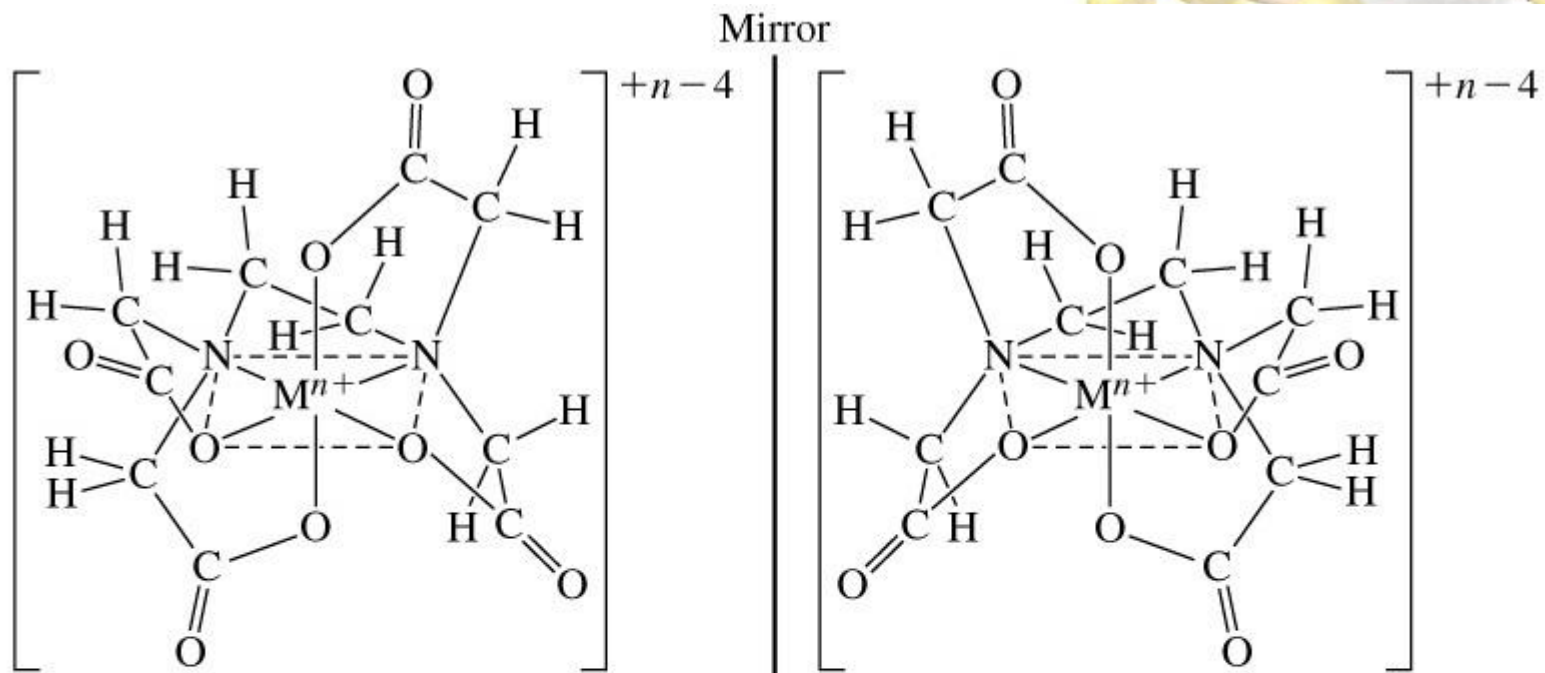
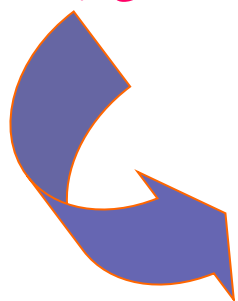


# ترکیبات کمپلکس

{springtime}



ایزومرهای  
نوری را در  
شکل می بینید .



# ترکیبات کمپلکس

{springtime}



## Isomerism



## ۵-۱-۶ نور قطبیده و مرکز کایرال

**طریقه ایجاد نور قطبیده به صورت زیر می باشد :**

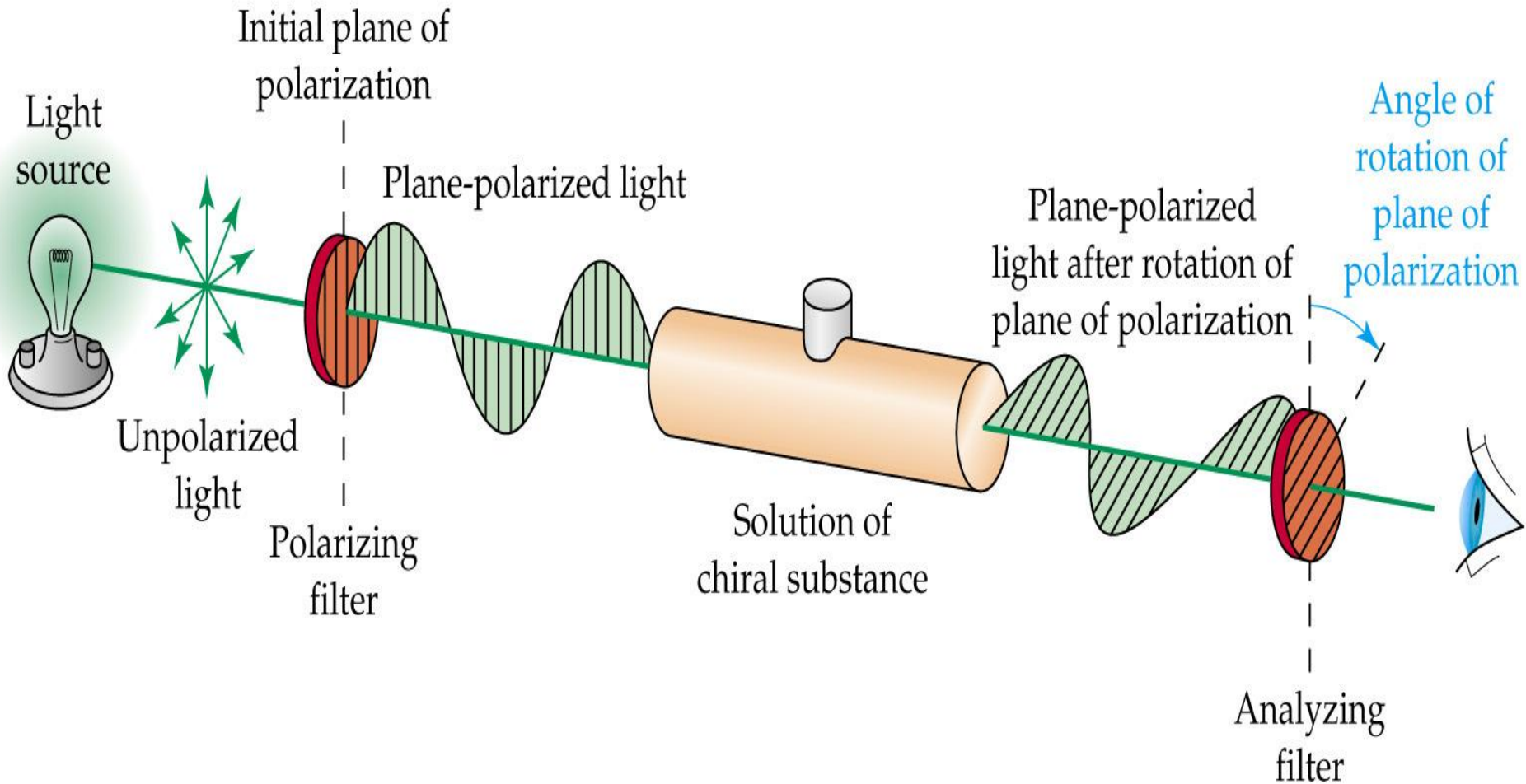
هنگامی که منبع نور از خود نور را منتشر می کند ، امواج نور در تمامی جهات انتشار می یابند که به آن نور نا قطبیده می گویند .

در صورتی که این امواج از یک صافی قطبنده ( صفحه ای با شیار های نازک ) عبور کنند ، نور قطبیده پدید می آید .

**نکته :** تمامی امواج نور قطبیده در یک جهت می باشند .

# ترکیبات کمپلکس

{springtime}



# ترکیبات کمپلکس

{springtime}



## Optical Activity

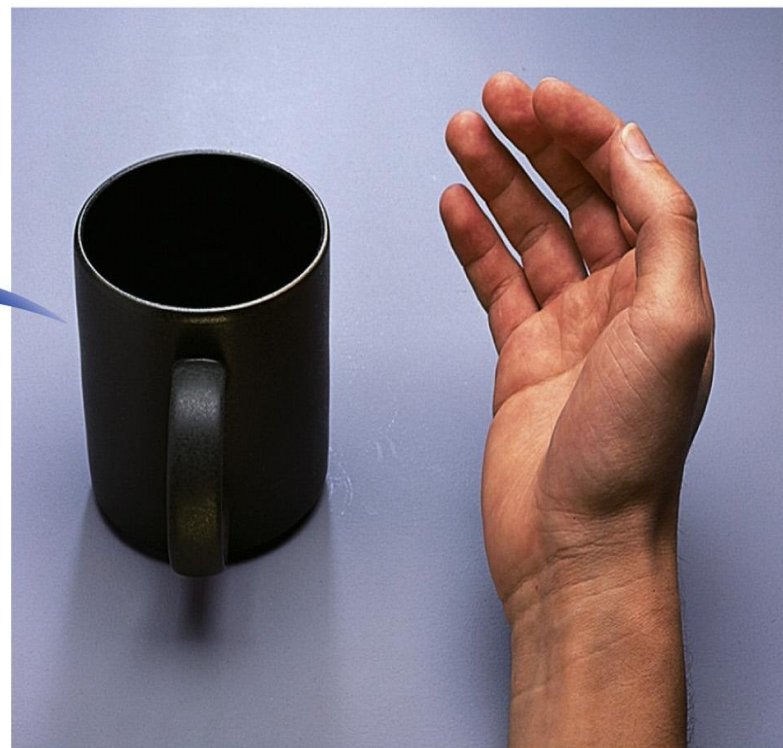
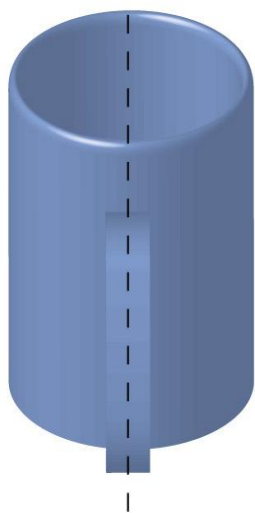


## مولکول های کایرال :

یک ترکیب در صورتی فعالیت نوری دارد که بر تصویر آینه ای خود قابل انطباق نباشد . به چنین ترکیباتی کایرال می گویند .

یک مولکول کایرال و تصویر آینه ای آن را نمی توان کاملاً بر هم منطبق کرد .

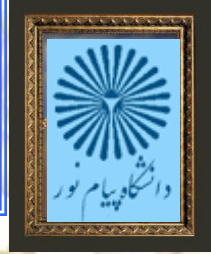
Symmetry  
plane



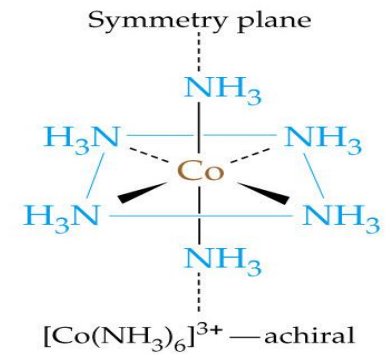
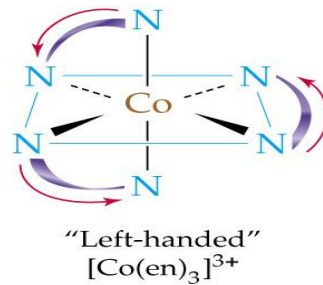
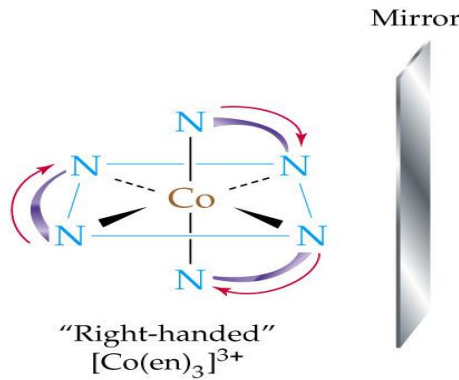
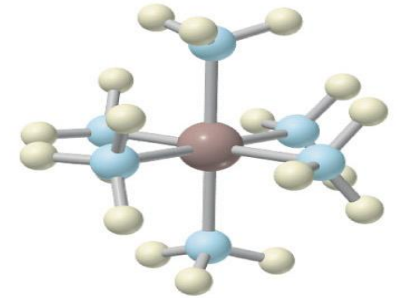
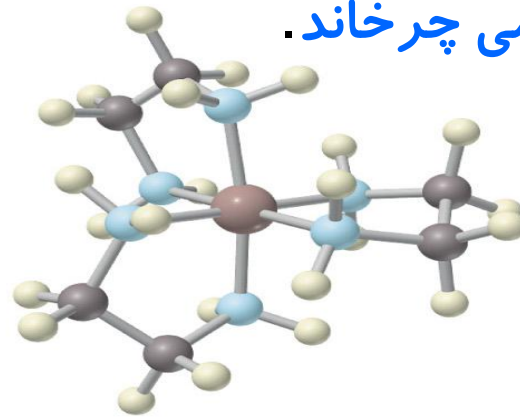
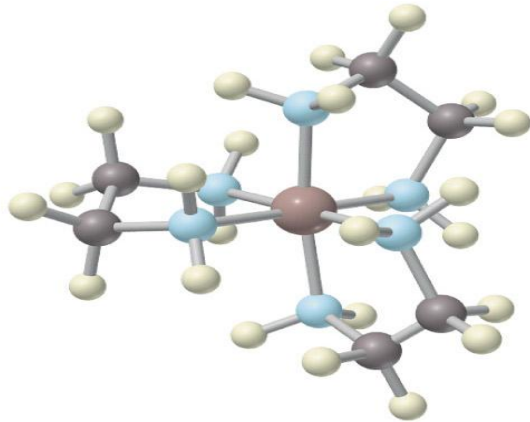
اگر ترکیبی صفحه تقارن داشته باشد نمی تواند کایرال باشد .

# ترکیبات کمپلکس

{springtime}



مولکول کایرال نور قطبیده را می چرخاند.



ایزومری که صفحه قطبش را به راست می چرخاند "راست بر" خوانده می شود.

ایزومری که صفحه قطبش را به چپ می چرخاند "چپ بر" خوانده می شود.

# ترکیبات کمپلکس

{springtime}



# Chirality



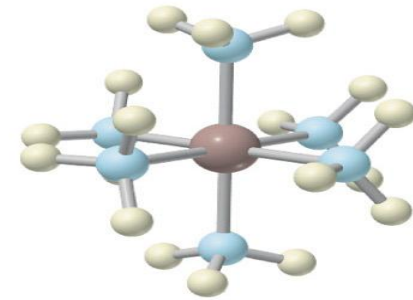
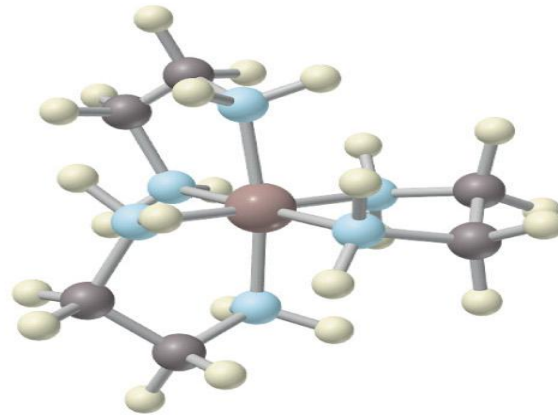
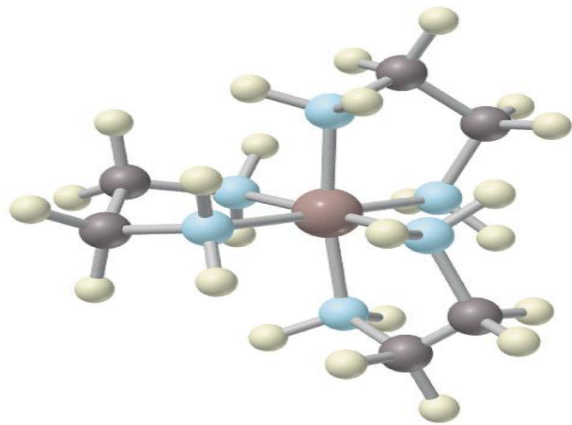
# ترکیبات کمپلکس

{springtime}

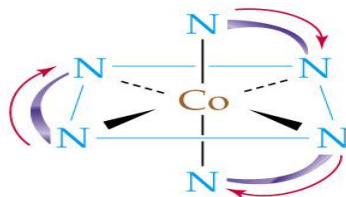


## مخلوط، راسمیک :

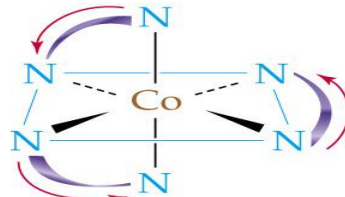
هنگامی که تعداد ایزومر های نوری "چپ بر" و "راست بر" در یک ماده برابر باشد ، ماده حاصل ، راسمیک نامیده می شود .  
یک مخلوط راسمیک نور قطبیده را نمی چرخاند . زیرا اثرات چرخشی دو ایزومر یکدیگر را خنثی می نمایند .



Mirror

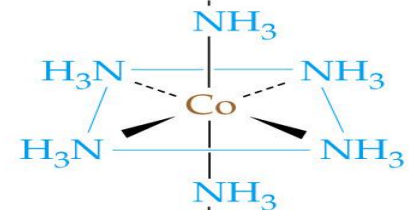


"Right-handed"  
 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$



"Left-handed"  
 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

Symmetry plane



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  — achiral



باتشکر از همه عزیزانی که  
ما را در این راه یاری  
کردند .

پاپیان

