

فهرست

هفت	پیشگفتار
۱	بخش اول: تعادل شیمیایی
۳	فصل ۱: مفهوم تعادل و ثابت تعادل
۳	۱-۱ تعریف تعادل
۴	۲-۱ انواع واکنش‌های تعادلی از نظر فاز مواد شرکت‌کننده
۵	۳-۱ رابطه ثابت تعادل
۱۰	۴-۱ تفسیر کمی مقدار ثابت تعادل
۱۲	۵-۱ محاسبه غلظت‌های تعادلی به کمک ثابت تعادل
۱۳	۶-۱ تعیین جهت انجام واکنش‌های تعادلی
۱۶	پرسش‌های فصل ۱
۲۳	فصل ۲: عوامل مؤثر بر تعادل
۲۳	۱-۲ اصل لوشاتلیه
۲۷	۲-۲ تغییرات کمی ثابت تعادل - رابطه وانت هوف
۲۹	۳-۲ برخی ثابت تعادل‌های معروف
۳۳	پرسش‌های فصل ۲

۳۷	فصل ۳: روش حل سیستماتیک مسائل
۳۷	۱-۳ انواع روابط در شیمی تجزیه
۴۲	۲-۳ تقریب‌های منطقی
۴۳	۳-۳ مفهوم خطا
۴۳	۴-۳ انواع واکنش‌ها از نظر میزان پیشرفت
۴۴	۵-۳ روش حل سیستماتیک
۴۷	پرسش‌های فصل ۳
۵۱	فصل ۴: تعادل‌های رسوبی
۵۱	۱-۴ انحلال‌پذیری مولی
۵۲	۲-۴ محاسبه انحلال‌پذیری مولی
۶۱	۳-۴ عوامل مؤثر بر انحلال‌پذیری رسوب‌ها
۶۵	۴-۴ رسوب‌گیری جزء به جزء
۶۷	پرسش‌های فصل ۴
۷۳	پاسخ پرسش‌های بخش اول
۷۳	پاسخ پرسش‌های فصل ۱
۸۳	پاسخ پرسش‌های فصل ۲
۸۷	پاسخ پرسش‌های فصل ۳
۹۴	پاسخ پرسش‌های فصل ۴
۱۰۷	بخش دوم: واکنش‌های اسید - باز
۱۰۹	فصل ۱: مفاهیم کلی مربوط به اسید و باز
۱۰۹	۱-۱ تاریخچه نظریه‌های مربوط به اسید و باز
۱۱۳	۲-۱ اسید و باز مزدوج
۱۱۵	۳-۱ ظرفیت اسیدی و بازی
۱۱۶	۴-۱ قدرت اسیدی و بازی
۱۱۹	۵-۱ آمفوترها
۱۲۰	۶-۱ تأثیر حلال در محلول

۱۲۲	۷-۱ تعریف pH و نمودار آن
۱۲۵	پرسش‌های فصل ۱
۱۲۹	فصل ۲: سیستم‌های اسید و باز ساده
۱۲۹	۱-۲ محاسبه pH محلول اسید قوی
۱۳۲	۲-۲ محاسبه pH محلول اسید ضعیف
۱۳۶	۳-۲ درصد تفکیک
۱۳۷	۴-۲ اسیدهای چندظرفیتی
۱۴۰	۵-۲ سیستم‌های بافری
۱۵۵	پرسش‌های فصل ۲
۱۶۲	فصل ۳: سیستم‌های پیچیده اسید و باز
۱۶۲	۱-۳ محاسبه pH محلول حاوی چند اسید یا چند باز
۱۶۷	۲-۳ محاسبه pH مخلوط اسید و باز ضعیف از دو گونه مختلف
۱۷۴	۳-۳ جزء مولی و نمودار برتری گونه‌ها
۱۸۲	۴-۳ محلول حاوی چند اسید، چند باز و چند آمفوتر در حضور هم
۱۸۶	پرسش‌های فصل ۳
۱۹۲	فصل ۴: مقدمه‌ای بر تیتراسیون‌های اسید و باز
۱۹۲	۱-۴ روش کلی انجام فرایند تیتراسیون در آزمایشگاه
۱۹۳	۲-۴ نقطه پایان و هم‌ارزی
۱۹۳	۳-۴ شرایط انتخاب یک واکنش برای تیتراسیون
۱۹۴	۴-۴ شناساگرها
۱۹۶	۵-۴ خطای تیتراسیون
۱۹۷	۶-۴ انواع مختلف تیتراسیون‌های اسید و باز
۲۰۷	۷-۴ نقطه پایانی مبهم
۲۰۹	پرسش‌های فصل ۴
۲۱۷	پاسخ پرسش‌های بخش دوم
۲۱۷	پاسخ پرسش‌های فصل ۱
۲۲۱	پاسخ پرسش‌های فصل ۲

۲۳۶	پاسخ پرسش‌های فصل ۳
۲۵۱	پاسخ پرسش‌های فصل ۴
۲۶۳	بخش سوم: الکتروشیمی
۲۶۵	فصل ۱: مبانی الکتروشیمی
۲۶۵	۱-۱ تعریف اکسایش - کاهش
۲۷۰	۲-۱ موازنه واکنش‌های اکسایش - کاهش
۲۸۲	۳-۱ استوکیومتری واکنش‌های اکسایش - کاهش
۲۸۸	پرسش‌های فصل ۱
۲۹۶	فصل ۲: سلول الکتروشیمیایی و پتانسیل الکترودی
۲۹۶	۱-۲ سلول الکتروشیمیایی
۲۹۹	۲-۲ پتانسیل استاندارد
۳۰۶	۳-۲ انواع سلول‌های الکتروشیمیایی
۳۱۷	پرسش‌های فصل ۲
۳۲۸	فصل ۳: سیستم‌های الکتروشیمیایی
۳۲۸	۱-۳ شمای خطی سلول‌ها
۳۳۰	۲-۳ به دست آوردن E° نیم‌واکنش‌ها از نیم‌واکنش‌های موجود
۳۳۳	۳-۳ عوامل مؤثر بر پتانسیل سلول
۳۳۹	۴-۳ سیستم‌های پیچیده الکتروشیمیایی
۳۴۷	۵-۳ پتانسیل فرمال
۳۵۱	پرسش‌های فصل ۳
۳۵۹	پاسخ پرسش‌های بخش سوم
۳۵۹	پاسخ پرسش‌های فصل ۱
۳۷۰	پاسخ پرسش‌های فصل ۲
۳۷۷	پاسخ پرسش‌های فصل ۳

به نام پروردگار جهانیان

پیشگفتار

خداوند منان را شاکریم که به ما توفیق نگاشتن این کتاب را عطا نمود. کتابی که پیش‌روی شماست، شامل بحث‌هایی پیرامون شیمی تجزیه است. هدف از نگارش این کتاب، آموزش کامل مفاهیم و روش حل مسئله‌های شیمی تجزیه است. در این کتاب، مباحث از سطح مقدماتی تا پیشرفته مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در هر فصل کتاب، در مورد هر مبحث چندین مثال حل شده آمده است. همچنین در پایان هر فصل، چندین پرسش در قالب سه دسته پرسش‌های چندگزینه‌ای، تحلیلی و محاسباتی آورده شده است.

پرسش‌های چندگزینه‌ای شامل پرسش‌های تألیفی و پرسش‌های المپیادهای ملی کشورهای امریکا، کانادا و استرالیا در سال‌های اخیر است. این پرسش‌ها به ترتیب از سطح بسیار ساده تا دشوار آورده شده‌اند.

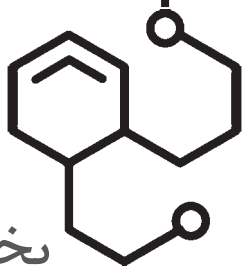
اغلب پرسش‌های تحلیلی با توجه به مباحث مفهومی بیان شده در هر فصل طرح شده‌اند و شامل پرسش‌هایی هستند که باید با استفاده از مفاهیمی که در آن فصل آموخته‌اید، به استدلال و تجزیه و تحلیل بپردازید.

پرسش‌های محاسباتی شامل پرسش‌های چند قسمتی هستند که به حل پیچیده‌تر محاسباتی نیاز دارند و نسبت به پرسش‌های چندگزینه‌ای دشوارترند.

مطالعه این کتاب برای علاقه‌مندان به شرکت در المپیادهای دانش‌آموزی و دانشجویی شیمی و نیز دانشجویان علاقه‌مند به شیمی تجزیه در مقاطع کارشناسی و کارشناسی ارشد مفید است.

در پایان لازم می‌دانیم از آقایان سیدحیدر مروج و عرفان شاپورگان که برای ویراستاری این کتاب زحمت بسیار کشیده‌اند و نیز از مدیران انتشارات فاطمی که با پشتکار فراوان برای هر چه بهتر شدن این کتاب تلاش کردند، تشکر و قدردانی ویژه به عمل آوریم.

محمداحسان شاپورگان، سید احمدرضا مرجانمهر



بخش اول
تعادل شیمیایی

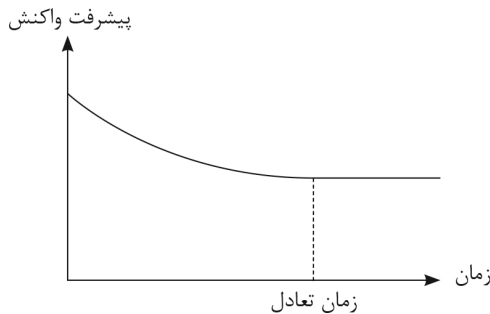
مفهوم تعادل و ثابت تعادل

۱-۱ تعریف تعادل

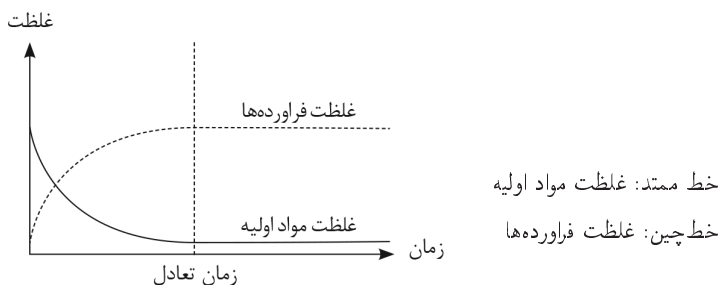
تعادل در لغت به معنای برابری و تناسب است. در علم شیمی، تعادل را می‌توان از دو دیدگاه سینتیکی و ترمودینامیکی بررسی کرد.

از دیدگاه ترمودینامیکی، نقطه تعادل، نقطه‌ای است که در آن تغییرات پیشرفت واکنش نسبت به زمان صفر باشد (شکل ۱-۱). در آن لحظه، سیستم حالت ایستا دارد و تغییری در شرایط سیستم و محتویات آن به وجود نمی‌آید. با استفاده از روابط ترمودینامیکی و محاسبات دیفرانسیلی می‌توان وضعیت تعادل را با انرژی آزاد گیبس سنجید که در ادامه به آن می‌پردازیم.

اما از دیدگاه سینتیکی، لحظه تعادل، لحظه‌ای است که در آن سرعت لحظه‌ای واکنش رفت با سرعت لحظه‌ای واکنش برگشت برابر شود. در این لحظه با این که هر دو واکنش رفت و برگشت



شکل ۱-۱ با گذشت زمان از مقدار پیشرفت واکنش کاسته می‌شود و در لحظه تعادل، تغییری در میزان پیشرفت واکنش صورت نمی‌گیرد. توجه کنید که این به معنی صفر شدن پیشرفت واکنش نیست، بلکه میزان پیشرفت واکنش با برگشت آن برابر می‌شود.

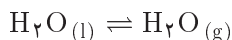


شکل ۱-۲ با گذشت زمان غلظت مواد اولیه به تدریج کاهش می‌یابد و در لحظه تعادل با غلظت تعادلی برابر می‌شود. همچنین غلظت محصولات به تدریج افزایش می‌یابد تا جایی که به غلظت تعادلی برسد.

در حال انجام‌اند، چون سرعت لحظه‌ای آن‌ها برابر است، تفاوتی در غلظت یا فشار مواد شرکت‌کننده در تعادل ایجاد نمی‌شود (شکل ۱-۲). با استفاده از روابط سرعت می‌توان رابطه‌ای بین وضعیت تعادل و ثابت سرعت به دست آورد که در ادامه می‌بینیم.

می‌دانیم که ...

همان‌طور که می‌دانید در برخی از واکنش‌های موجود در طبیعت، واکنش می‌تواند به هر دو طرف پیشروی کند؛ یعنی هم مواد اولیه می‌توانند به محصولات تبدیل شوند (واکنش رفت) و هم محصولات می‌توانند با هم واکنش دهند و مواد اولیه را تولید کنند (واکنش برگشت^۱). برای مثال فرایند تبخیر آب را در نظر بگیرید. در این فرایند هم آب مایع می‌تواند به بخار آب تبدیل شود و هم بخار آب می‌تواند به آب مایع تبدیل شود. واکنش‌های تعادلی را با یک فلش دوطرفه نشان می‌دهند:



۲-۱ انواع واکنش‌های تعادلی از نظر فاز مواد شرکت‌کننده

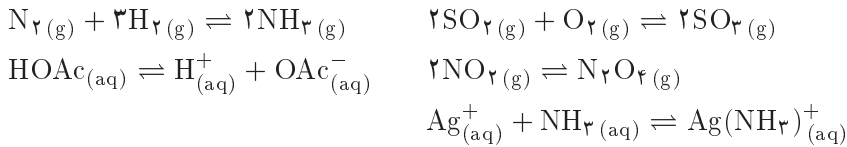
واکنش‌های تعادلی را از نظر فاز مواد شرکت‌کننده به دو نوع تقسیم می‌کنند:

۱-۲-۱ واکنش‌های تعادلی همگن

یعنی در یک واکنش تعادلی همهٔ مواد با یکدیگر هم‌فازند و مرزی بین فاز مواد مختلف شرکت‌کننده وجود ندارد؛ مانند تعادل‌هایی که در فاز گازی یا محلول برقرار می‌شوند. اکنون به چند واکنش تعادلی

۱. گاهی برای توصیف جهت تعادل از عبارت‌های (سمت راست) و (سمت چپ) نیز استفاده می‌کنیم که به ترتیب به همان مفهوم واکنش رفت و واکنش برگشت است.

همگن زیر توجه کنید:

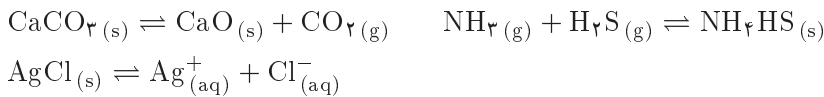


همان‌طور که می‌بینید، در این واکنش‌های تعادلی، فاز همهٔ مواد شرکت‌کننده یکسان است.

نکته: توجه کنید که جامدات و بیشتر مایعات با این‌که حالت فیزیکی آن‌ها یکسان است، چون نمی‌توانند با یکدیگر هم‌فاز باشند، جزو واکنش‌های تعادلی همگن به شمار نمی‌آیند.

۱-۲-۲ واکنش‌های تعادلی ناهمگن

در این گونه واکنش‌های تعادلی مواد در فازهای مختلف هستند. در این واکنش‌ها بر خلاف واکنش‌های تعادلی همگن، بین اجزای مختلف تعادل، تفاوت وجود دارد. به مثال‌های زیر توجه کنید:



نکته: واکنش‌های تعادلی همگن و ناهمگن تنها از نظر ظاهری با یکدیگر تفاوت دارند و هر یک از این خواص، دلیلی بر بهتر برقرار شدن تعادل نیست!

۱-۳ رابطهٔ ثابت تعادل

همان‌طور که دیدیم، از لحظهٔ تعادل به بعد، غلظت‌های مواد شرکت‌کننده در تعادل تغییر نمی‌کنند که به اصطلاح به آن‌ها **غلظت‌های تعادلی** می‌گویند. در لحظهٔ تعادل، حاصل ضرب غلظت‌های تعادلی فراورده‌ها به توان ضریب استوکیومتری‌شان، تقسیم بر حاصل ضرب غلظت تعادلی مواد واکنش‌دهنده به توان ضرایب استوکیومتری‌شان، مقداری ثابت است. به عبارت دیگر، برای تعادل فرضی

$$a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$$

داریم

$$\text{مقدار ثابت} = \frac{[\text{C}]^c \times [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a \times [\text{B}]^b} \quad (1-1)$$

این مقدار ثابت را **ثابت تعادل** می‌نامیم و آن را با K نشان می‌دهیم. با استفاده از K می‌توانیم وضعیت تعادل را بررسی کنیم.

از دیدگاه ترمودینامیک، مقدار ثابت تعادل را می‌توان با داشتن مقدار ΔG° (انرژی آزاد گیبس استاندارد واکنش) از رابطه زیر به دست آورد.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \text{یا} \quad K = e^{-\Delta G^\circ / RT} \quad (۲-۱)$$

در این رابطه، R همان ثابت جهانی گازها $\left(۸,۳۱۴ \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right)$ و T دما بر حسب کلوین است. نکته: ثابت تعادل فقط تابع دماست. از نظر سینتیکی در لحظه تعادل خواهیم داشت:

$$\text{ضرایب استوکیومتری [واکنش دهنده‌ها]} \text{ رفت } k \rightarrow \text{برگشت } R = \text{رفت } R$$

$$= \text{ضرایب استوکیومتری [فرآورده‌ها]} \text{ برگشت } k$$

$$\rightarrow \frac{k \text{ رفت}}{k \text{ برگشت}} = \frac{\text{ضرایب استوکیومتری [فرآورده‌ها]}}{\text{ضرایب استوکیومتری [واکنش دهنده‌ها]}} = K \rightarrow K = \frac{k \text{ رفت}}{k \text{ برگشت}} \quad (۳-۱)$$

یعنی مقدار ثابت تعادل را می‌توان از تقسیم کردن ثابت سرعت واکنش رفت به واکنش برگشت به دست آورد، البته به شرط آنکه هر دو واکنش رفت و برگشت، بنیادی باشند. می‌توانیم بر حسب نیاز، ثابت تعادل‌های مختلفی را تعریف کنیم که در ادامه آن‌ها را بررسی خواهیم کرد. (در تمامی موارد تعادل فرضی $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ را در نظر بگیرید.)

نکته: توجه داشته باشید ثابت تعادل کمیتهی بدون واحد است و فقط مقدار عددی آن اهمیت دارد. البته واحدهای استفاده شده برای غلظت و فشار اهمیت دارند که در ادامه ذکر شده است.

۱-۳-۱ ثابت تعادل ترمودینامیکی

ثابت تعادل حاصل از رابطه $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ را ثابت تعادل ترمودینامیکی می‌نامند و آن را به صورت K_{th} نمایش می‌دهند. بنابر تعریف ثابت تعادل، برای محلول‌ها از غلظت (بر حسب مولار) و برای مواد گازی از فشار (بر حسب بار) استفاده می‌شود.

نکته: چون غلظت مواد جامد و مایع طی واکنش تغییر نمی‌کند، این غلظت را با ثابت تعادل ترکیب می‌کنیم و در روابط ثابت تعادل، غلظت مواد جامد و مایع را وارد نمی‌کنیم.

مثال ۱

مقدار غلظت مواد جامد و مایع را محاسبه کنید.

حل: همان طور که می‌دانید، واحد غلظت مول بر لیتر است. بنابراین ما از نزدیک‌ترین واحد به آن، یعنی گرم بر میلی‌لیتر استفاده می‌کنیم که همان چگالی است.

$$d \left(\frac{\text{g}}{\text{mL}} \right) \times \frac{1 \text{ mol}}{M_W \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = \frac{1000 d \text{ mol}}{M_W \text{ L}}$$

از آنجا که چگالی و جرم مولی مواد جامد و مایع طی واکنش تغییر نمی‌کند، پس غلظت آن‌ها نیز ثابت است. ■

۱-۳-۲ ثابت تعادل فشاری

اگر تمامی مواد موجود در تعادل به صورت گازی باشند، در رابطه K_{th} ، تمام موارد به صورت فشار وارد می‌شوند. در این صورت برای سادگی، این کسر را به عنوان K_P یا ثابت تعادل فشاری در نظر می‌گیریم که رابطه آن به صورت زیر است:

$$K_P = \frac{(P_D)^d \cdot (P_C)^c}{(P_A)^a \cdot (P_B)^b} \quad (4-1)$$

۱-۳-۳ ثابت تعادل غلظتی

اگر تمامی مواد موجود در تعادل به صورت محلول باشند، در رابطه K_{th} ، تمام موارد به صورت غلظت وارد می‌شوند. برای سهولت می‌توانیم این کسر را به صورت K_C نمایش دهیم که رابطه آن به صورت زیر است:

$$K_C = \frac{[D]^d \cdot [C]^c}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (5-1)$$

نکته: می‌توانیم برای مواد گازی هم K_C را تعریف کنیم که برای انجام این کار باید غلظت گازها را به دست آوریم. به مثال زیر توجه کنید.

مثال ۲

رابطه میان K_P و K_C را برای تعادل فرضی $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ که در آن تمام مواد به صورت گازی‌اند، به دست آورید.