

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

شیمی

فرایندهای شیمیایی

دوره پیش دانشگاهی

رشته‌های علوم تجربی و علوم ریاضی

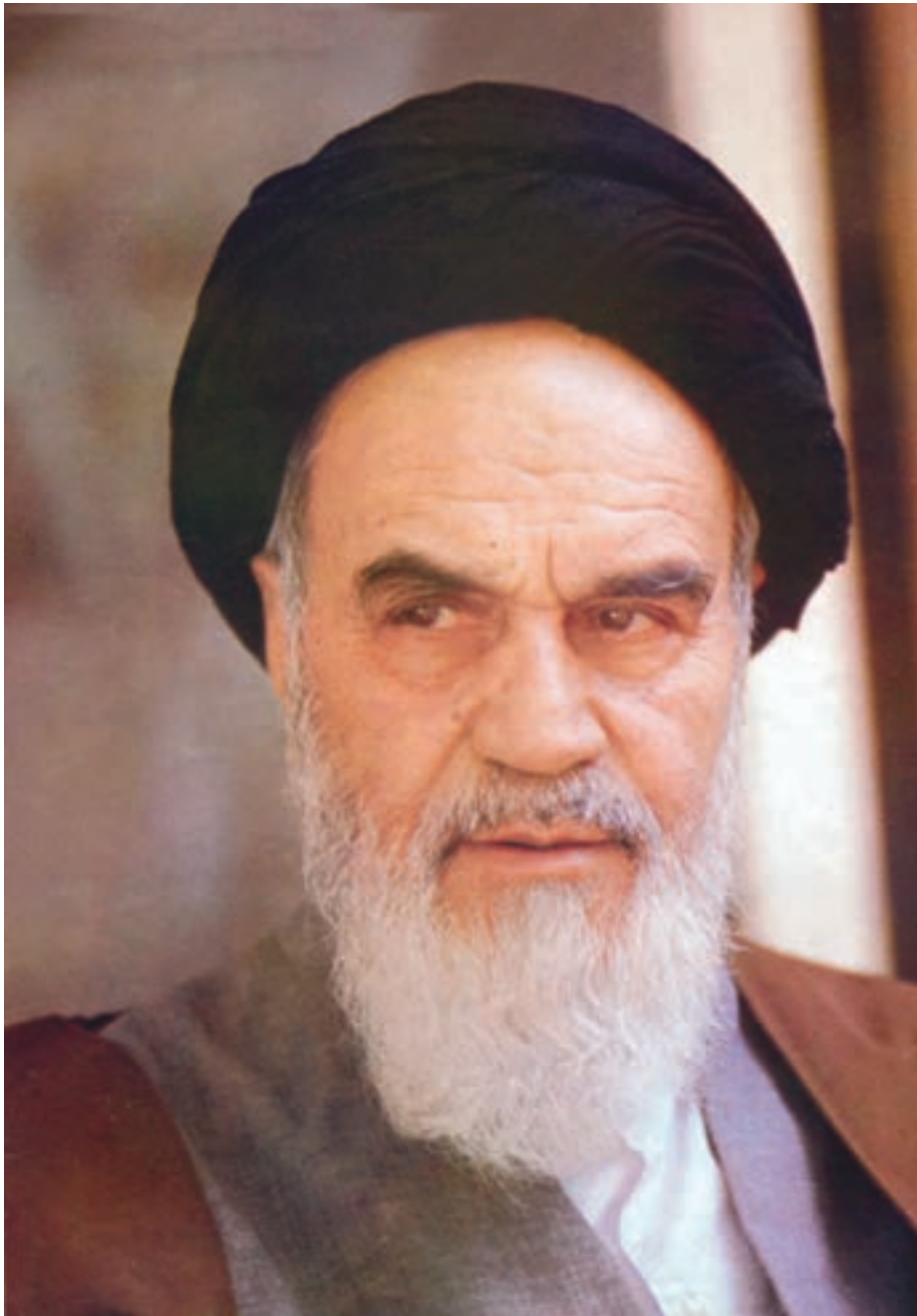
وزارت آموزش و پرورش
سازمان پژوهش و برنامه‌ریزی آموزشی



نام کتاب :	شیمی - ۲۸۹/۱
پدیدآورنده :	سازمان پژوهش و برنامه‌ریزی آموزشی
مدیریت برنامه‌ریزی درسی و تألیف :	دفتر تألیف کتاب‌های درسی عمومی و متوسطه نظری
شناسه افزوده برنامه‌ریزی و تألیف :	نعمت‌الله ارشدی، سیف‌الله جلیلی، حسن حذرخانی، احمد روح‌اللهی و دوست محمد سمیعی (اعضای شورای برنامه‌ریزی) - سیف‌الله جلیلی، علی عزآبادی، دوست محمد سمیعی و نعمت‌الله ارشدی (اعضای گروه تألیف) - غلامعباس بارسافر، حسن حذرخانی و علیرضا عابدین (اصلاح و بازنگری) - راضیه بنکدار سخی و معصومه شاه‌محمدی اردبیلی (دبیران شیمی همکار و مشاور در تألیف) علیرضا عابدین (ویراستار علمی) - محمدکاظم بهنیا (ویراستار ادبی)
مدیریت آماده‌سازی هنری :	اداره کل نظارت بر نشر و توزیع مواد آموزشی
شناسه افزوده آماده‌سازی :	لیدا نیک‌روش (مدیر امور فنی و چاپ) - مریم کیوان (طراح جلد) - خدیجه محمدی، سمیه قنبری و مریم نصرتی (صفحه‌آرا) - هدیه بُندار، مریم دهقان‌زاده، علی نجمی، رعنا فرج‌زاده‌درونی، فریبا سیر، حمید نابت‌کلاچاهی، سیده شیوا شیخ‌الاسلامی (امور آماده‌سازی)
نشانی سازمان :	تهران : خیابان ایرانشهر شمالی - ساختمان شماره ۴ آموزش و پرورش (شهید موسوی) تلفن : ۹-۸۸۸۳۱۱۶۱، دورنگار : ۹۲۶۶-۸۸۳۰، کد پستی : ۱۵۸۴۷۴۷۳۵۹ وبگاه : www.irtextbook.ir و www.chap.sch.ir
ناشر :	شرکت چاپ و نشر کتاب‌های درسی ایران تهران : کیلومتر ۱۷ جاده مخصوص کرج - خیابان ۶۱ (داروپخش) تلفن : ۵-۴۴۹۸۵۱۶۱، دورنگار : ۴۴۹۸۵۱۶۰، صندوق پستی : ۳۷۵۱۵-۱۳۹
چاپخانه :	شرکت چاپ و نشر کتاب‌های درسی ایران «سهامی خاص»
سال انتشار و نوبت چاپ :	چاپ سیزدهم ۱۳۹۵

کلیه حقوق مادی و معنوی این کتاب متعلق به سازمان پژوهش و برنامه‌ریزی آموزشی وزارت آموزش و پرورش است و هرگونه استفاده از کتاب و اجزای آن به صورت چاپی و الکترونیکی و ارائه در پایگاه‌های مجازی، نمایش، اقتباس، تلخیص، تبدیل، ترجمه، عکسبرداری، نقاشی، تهیه فیلم و تکثیر به هر شکل و نوع بدون کسب مجوز ممنوع است و متخلفان تحت پیگرد قانونی قرار می‌گیرند.

شابک X-۱۴۴۲-۵-۹۶۴-۹۷۸ - X 978-964-05-1442



من در اینجا به جوانان عزیز کشورمان، به این سرمایه‌ها و ذخیره‌های عظیم الهی و به این گل‌های معطر و نوشکفته جهان اسلام سفارش می‌کنم که قدر و قیمت لحظات شیرین زندگی خود را بدانید و خودتان را برای یک مبارزه علمی و عملی بزرگ تا رسیدن به اهداف عالی انقلاب اسلامی آماده کنید.

امام خمینی (رحمة الله علیه)

www.ShimiPedia.ir

www.ShimiPedia.ir

فهرست

بخش ۱

سینتیک شیمیایی



۱

بخش ۲

تبادل شیمیایی



۲۹

بخش ۳

اسیدها و بازها



۵۹

بخش ۴

الکترو شیمی



۹۱

معلمان محترم، صاحب نظران، دانش آموزان عزیز و اولیای آنان می توانند نظر اصلاحی خود را در باره مطالب

این کتاب از طریق نامه به نشانی تهران - صندوق پستی ۴۸۷۴/۱۵۸۷۵- گروه دسی مربوط و یا پیام نگار (Email)

talif@talif.sch.ir ارسال نمایند.

دقت نمایند کتاب های دسی ابتدایی و متوسطه نظری

سخنی با شما دانش آموز عزیز

کتابی که پیش روی شماست، مجموعه‌ای شامل چهار بخش سینتیک شیمیایی، تعادل شیمیایی، اسیدها و بازها و الکتروشیمی است. چهار بخش که با عنوان کلی فرایندهای شیمیایی تلاش دارد تا شما را با سازوکار، ویژگی‌های برجسته و کاربرد واکنش‌های شیمیایی آشنا سازد و دو مورد اساسی و بسیار مهم از فرایندهای شیمیایی یعنی واکنش اسید و باز و واکنش‌های اکسایش-کاهش را بررسی کند. ساختار هر بخش به گونه‌ای طراحی شده است که یادگیری مفاهیم ارائه شده بدون مشارکت فعال شما در فرایند یاددهی-یادگیری آن‌ها از طریق درگیر شدن در فعالیت‌های کلاسی به ویژه بحث‌های گروهی پیرامون برخی مفاهیم چالش برانگیز، حل مسائل عددی و تحلیل داده‌های حاصل از آنها ممکن نخواهد بود.

در ضمن برای گسترش آشنایی شما با مفاهیم علمی مطرح شده در هر بخش و کاربردهای آنها در زندگی و صنعت، مطالبی جذاب و خواندنی با عنوان «بیشتر بدانید» در متن کتاب آمده است که تدریس آنها الزامی است، ولی به معلمان محترم توصیه شده است که در امتحان پایانی هیچ گونه پرسشی از آنها مطرح نکنند.

در ضمن یادآوری می‌شود که همراه داشتن ماشین حساب ساده، جدول تناوبی عنصرها و جدول پتانسیل‌های کاهش استاندارد در جلسه امتحان مانعی ندارد. امید است ساختار و محتوای این کتاب در علاقه‌مند کردن شما به درس شیمی گامی به جلو برداشته باشد.

گروه شیمی دفتر تألیف کتاب‌های درسی ابتدایی و متوسطه نظری از اظهار نظر شما عزیزان پیرامون ساختار و محتوای این کتاب به گرمی استقبال می‌کند و در پایگاه اینترنتی خود به آدرس:

chemistry-dept.talif.sch.ir

چشم انتظار ارائه آنها می‌ماند.

www.ShimiPedia.ir

سینتیک شیمیایی

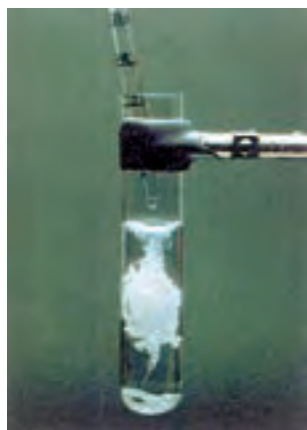


هریک از شهروندان چه سهمی در میزان آلودگی هوای شهر خود دارند؟

هوای آلوده، بوی بدی دارد و چهره شهر را زشت می کند. چنین هوایی فرسودگی ساختمان ها و پوسیدگی خودروها را سرعت می بخشد. همچنین کاهش فراورده های کشاورزی و از بین رفتن برخی گونه های جانوری را در پی دارد. افزون بر این ها باعث به وجود آمدن و تشدید بیماری های تنفسی مانند برونشیت، آسم، سرطان ریه و بسیاری از بیماری های دیگر نیز می گردد. از این رو، امروزه داشتن هوایی پاک و سالم، دغدغه روزافزون بسیاری از ساکنان شهرهای صنعتی و کلان شهرها شده است.

آیا شیمی به ویژه سینتیک شیمیایی و کاربردهای آن برای حل این مشکلات و داشتن هوایی پاک تر، راهگشا است؟

در شیمی ۳ آموختید که هر واکنش شیمیایی توصیفی برای یک تغییر شیمیایی است. در هر واکنش شیمیایی، چه تند و چه کند از یک یا چند واکنش دهنده، فرآورده‌هایی با خواص متفاوت تولید می‌شود. شکل ۱، برخی واکنش‌های شیمیایی را نشان می‌دهد که با تغییر رنگ، تولید رسوب، آزاد شدن گاز، داد و ستد گرما و ایجاد نور و صدا همراه هستند.



ب) افزودن محلول سدیم کلرید به محلول نقره نیترات باعث تشکیل سریع رسوب سفیدرنگ نقره کلرید می‌شود.



الف) انفجار، یک واکنش شیمیایی بسیار سریع است که در آن از مقدار کمی از یک ماده منفجرشونده به حالت جامد یا مایع، حجم بسیار زیادی از گازهای داغ تولید می‌شود.

در انفجار مواد شیمیایی، انبساط بسیار سریع گازهای آزاد شده، شوک موجی بسیار قوی با فشار بیش از $700,000$ اتمسفر در سرتاسر محیط پیرامون منتشر کرده که با سرعتی بیش از 9000 ms^{-1} باعث تخریب فیزیکی بناها می‌شود.



ت) بسیاری از کتاب‌های دست‌نویس و چاپی قدیمی در گذر زمان، زرد و پوسیده شده‌اند. این پدیده نشان می‌دهد که واکنش تجزیه سلولز کاغذ بسیار کند رخ می‌دهد.



پ) اشیای آهنی در هوای مرطوب به کندی زنگ می‌زنند. زنگار تولیدشده در این واکنش ترد و شکننده است و فرو می‌ریزد.

شکل ۱- نمایش برخی واکنش‌های شیمیایی با سرعت‌های گوناگون

www.ShimiPedia.ir



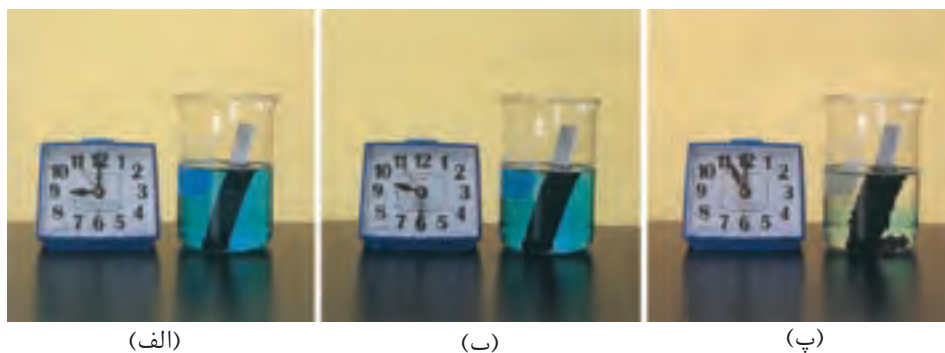
بررسی شکل ۱ نشان می‌دهد که زمان انجام واکنش‌ها متفاوت است به طوری که گستره‌ای از چندصدم ثانیه تا چندسده را در برمی‌گیرد.

روزانه واکنش‌های شیمیایی بسیاری در اطراف ما و حتی درون بدن ما با سرعت‌های گوناگونی رخ می‌دهند. برخی از این واکنش‌ها مفید و ضروری بوده در حالی که برخی دیگر زیان‌بار و ناخواسته‌اند. از این‌رو، برخی شیمی‌دان‌ها در پی یافتن راه‌هایی برای کاهش سرعت یا متوقف کردن واکنش‌های ناخواسته و برخی دیگر به دنبال سرعت بخشیدن به واکنش‌هایی هستند که بتوانند فرآورده‌هایی گوناگون با صرفه اقتصادی تولید کنند.

آشکار است که این توانایی به دست نخواهد آمد مگر آنکه شیمی‌دان‌ها درباره شرایط و چگونگی انجام واکنش‌های شیمیایی و عوامل مؤثر بر سرعت انجام آنها، آگاهی لازم را داشته باشند. سینتیک شیمیایی شاخه‌ای از شیمی است که این آگاهی‌ها را در اختیار ما می‌گذارد.

سرعت متوسط مصرف و تولید مواد شرکت‌کننده در واکنش

می‌دانید که در یک واکنش شیمیایی با گذشت زمان، واکنش‌دهنده‌ها مصرف و فرآورده‌ها تولید می‌شوند. در سینتیک شیمیایی آهنگ مصرف واکنش‌دهنده‌ها و تولید فرآورده‌ها در بازه‌ای از زمان اهمیت ویژه‌ای دارد. برای نمونه، به واکنش تیغ‌روی با محلول مس (II) سولفات توجه کنید، (شکل ۲).



شکل ۲- پیشرفت واکنش $Zn(s)$ با $Cu^{2+}(aq)$

در این واکنش با گذشت زمان به تدریج از شدت رنگ آبی محلول کاسته شده و در پایان واکنش، محلول بی‌رنگ می‌شود. این ویژگی بیانگر آن است که مقدار یون‌های $Cu^{2+}(aq)$ کاهش یافته و جرم $Cu(s)$ تولید شده، افزایش می‌یابد. این واکنش تا جایی پیش می‌رود که مقدار یون‌های $Cu^{2+}(aq)$ تقریباً به صفر می‌رسد. به نظر شما در این واکنش، جرم $Zn(s)$ چه تغییری می‌کند؟

www.ShimiPedia.ir

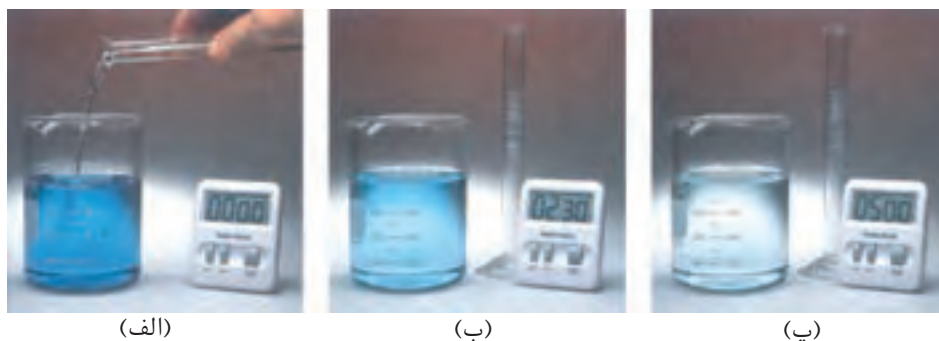


فکر کنید

۱- دانش‌آموزی یک محلول محتوی ۰/۰۲ مول مس (II) سولفات در اختیار دارد. او تیغه‌ای از فلز روی را درون محلول قرار می‌دهد و پس از ۲۰ دقیقه محلول بی‌رنگ می‌شود. آهنگ مصرف یون‌های $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ را بر حسب مول بر دقیقه ($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$) به دست آورید.

۲- اگر تعداد مول‌های مصرف شده از یک واکنش دهنده در واحد زمان بیانگر سرعت مصرف آن باشد، با بررسی شکل‌های زیر، سرعت متوسط مصرف ماده رنگی را بر حسب مول بر دقیقه ($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$) حساب کنید.

سرعت مصرف یا تولید یک ماده شرکت کننده در واکنش در گستره زمانی قابل اندازه‌گیری را سرعت متوسط آن ماده می‌گویند و آن را با \bar{R} نمایش می‌دهند. از این‌رو، \bar{R} (A) سرعت متوسط تولید یا مصرف ماده A را نشان می‌دهد.



واکنش محلول سفیدکننده با ۰/۰۵ مول از نوعی رنگ غذا

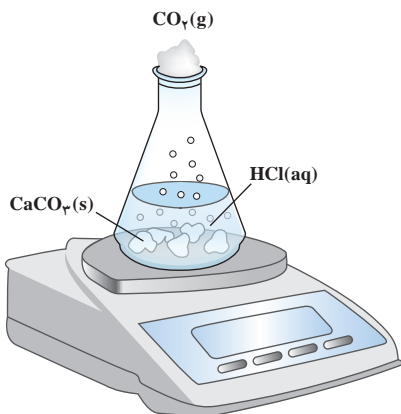
R حرف اول واژه Rate به معنای نرخ، آهنگ یا سرعت است.

تجربه نشان می‌دهد که سرعت متوسط مصرف یا تولید مواد شرکت کننده را می‌توان با اندازه‌گیری کمیت‌هایی مانند جرم، حجم، فشار و ... تعیین کرد.

همچون دانشمندان

واکنش کلسیم کربنات را با محلول هیدروکلریک اسید در دما و فشار اتاق مطابق

شکل زیر در نظر بگیرید.



جدول زیر، جرم مخلوط واکنش را بر حسب زمان برای این آزمایش نشان می‌دهد.
با توجه به داده‌های جدول، به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید:

زمان (ثانیه)	۰	۱۰	۲۰	۳۰	۴۰	۵۰	۶۰
جرم مخلوط واکنش (گرم)	۶۵/۹۸	۶۵/۳۲	۶۴/۸۸	۶۴/۶۶	۶۴/۵۵	۶۴/۵۰	۶۴/۵۰
جرم کربن دی‌اکسید (گرم)	۰	۰/۶۶	۱/۱۰

الف) چرا با گذشت زمان از جرم مخلوط واکنش کاسته می‌شود؟
ب) جدول را کامل کنید.

پ) با گذشت زمان جرم گاز آزاد شده چه تغییری می‌کند؟ چرا؟

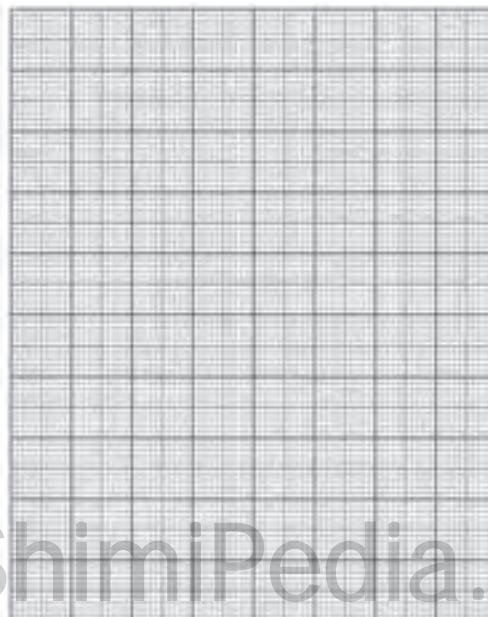
ت) در چه زمانی واکنش به پایان می‌رسد؟ چرا؟

ث) جدول زیر را کامل کنید. ($1 \text{ mol CO}_2 = 44 \text{ g}$)

اگر شمار مول‌های یک ماده را با n نمایش دهیم، $\Delta n = n_2 - n_1$ تغییر تعداد مول‌های آن ماده را نشان می‌دهد.
 $\Delta n > 0$ ، افزایش شمار مول‌های فراورده و $\Delta n < 0$ ، کاهش شمار مول‌های واکنش‌دهنده را در واکنش نشان می‌دهد.

زمان (s)	$n(\text{CO}_2), (\text{mol})$	$\Delta n(\text{CO}_2), (\text{mol})$	$\bar{R}(\text{CO}_2) = \frac{\Delta n(\text{CO}_2)}{\Delta t}, (\text{mol.s}^{-1})$
۰	۰		
۱۰	$1/50 \times 10^{-2}$	$1/50 \times 10^{-2}$	$1/50 \times 10^{-3}$
۲۰	$2/50 \times 10^{-2}$	$1/00 \times 10^{-2}$	$1/00 \times 10^{-3}$
۳۰	$3/00 \times 10^{-2}$
۴۰
۵۰

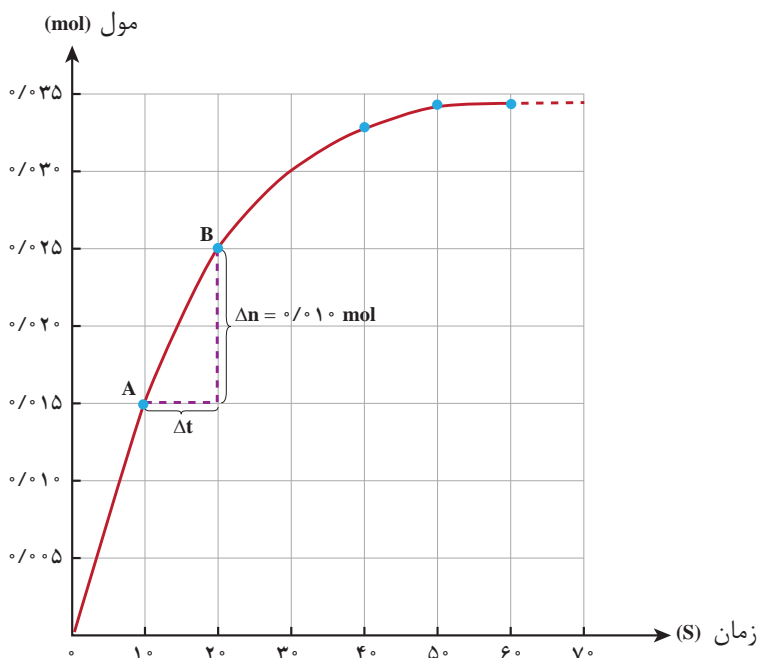
ج) نمودار مول - زمان را برای گاز CO_2 بر روی کاغذ میلی‌متری زیر رسم کنید.



چ) سرعت متوسط تولید CO_2 با گذشت زمان چه تغییری می کند؟ چرا؟
 ح) آزمایش نشان می دهد که نمودار مول - زمان برای هر سه فرآورده در واکنش کلسیم کربنات با محلول هیدروکلریک اسید از هر لحاظ یکسان است. چرا؟

سرعت متوسط و شیب نمودار مول - زمان

با چگونگی محاسبه سرعت متوسط تولید فرآورده در یک واکنش شیمیایی آشنا شدید. نمودار ۱، نمودار مول - زمان را برای کلسیم کلرید تولید شده در واکنش کلسیم کربنات با محلول هیدروکلریک اسید نشان می دهد.



نمودار ۱- نمودار مول - زمان برای فرآورده

در نمودار ۱، نقطه A نشان می دهد که در زمان $t_1 = 10 \text{ s}$ ، مول های کلسیم کلرید برابر با $n_1 = 0.15 \text{ mol}$ و نقطه B نشان می دهد که در زمان $t_2 = 20 \text{ s}$ ، مول های این ماده برابر با $n_2 = 0.25 \text{ mol}$ است. از این رو:

$$\Delta n(\text{CaCl}_2) = n_2 - n_1 = 0.25 \text{ mol} - 0.15 \text{ mol} = 0.10 \text{ mol}$$

این مقدار، تغییر مول های کلسیم کلرید را در گستره زمانی ۱۰ تا ۲۰ ثانیه

نشان می دهد. نسبت $\frac{\Delta n}{\Delta t}$ ، شیب خط AB در نمودار

مول - زمان است. این نسبت علامت مثبت دارد و سرعت متوسط تولید کلسیم کلرید را در

بازه زمانی ۱۰ تا ۲۰ ثانیه مشخص می کند.

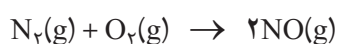


نمودار ۱ همچنين نشان می دهد هرچه واکنش به پایان آن نزدیک تر می شود، شیب نمودار مول - زمان کندتر شده تا اینکه از ثانیه ۵۰ به بعد برابر با صفر می شود. از این رو، می توان نتیجه گرفت این واکنش با گذشت ۵۰ ثانیه به پایان رسیده است و پس از آن دیگر فرآورده ای تولید نمی شود.

فکر کنید

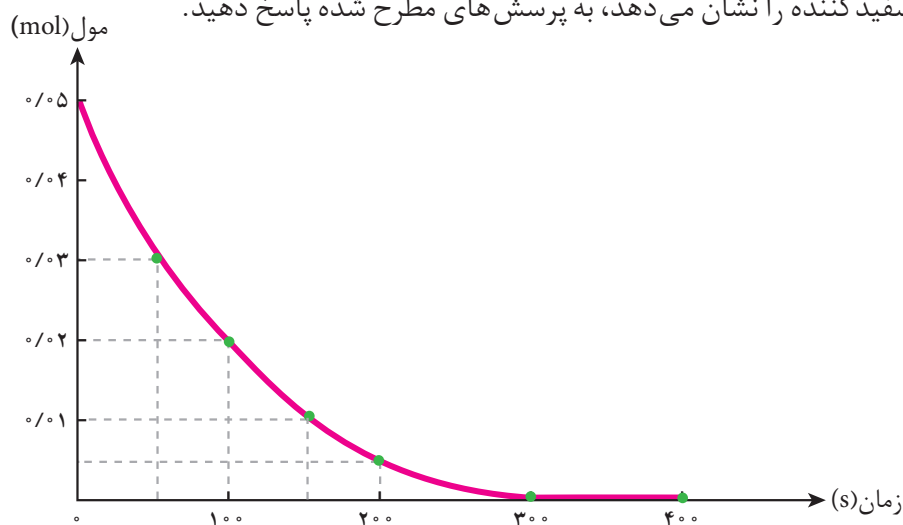
۱- در واکنش $\text{CaCO}_3(\text{s})$ با $\text{HCl}(\text{aq})$ ، چه رابطه ای بین سرعت متوسط مصرف این دو ماده وجود دارد؟ این رابطه را بنویسید.

۲- یکی از آلاینده های خروجی از آگزوز خودروها گاز نیتروژن مونوکسید (NO) است. این گاز درون موتور خودرو در دماهای بالا مطابق واکنش زیر تولید می شود:



اگر در شرایط معینی $\bar{R}(\text{N}_2) = 0.15 \text{ mol.s}^{-1}$ باشد، $\bar{R}(\text{O}_2)$ و $\bar{R}(\text{NO})$ را برحسب mol.min^{-1} به دست آورید.

۳- با توجه به نمودار زیر که تغییر مول های نوعی رنگ غذا در واکنش با یک محلول سفیدکننده را نشان می دهد، به پرسش های مطرح شده پاسخ دهید.



الف) مول های واکنش دهنده (رنگ غذا) با گذشت زمان چه تغییری می کند؟ چرا؟

ب) شیب نمودار مول - زمان چه علامتی دارد؟ چرا؟

پ) توضیح دهید چرا علامت منفی در رابطه زیر نوشته می شود.

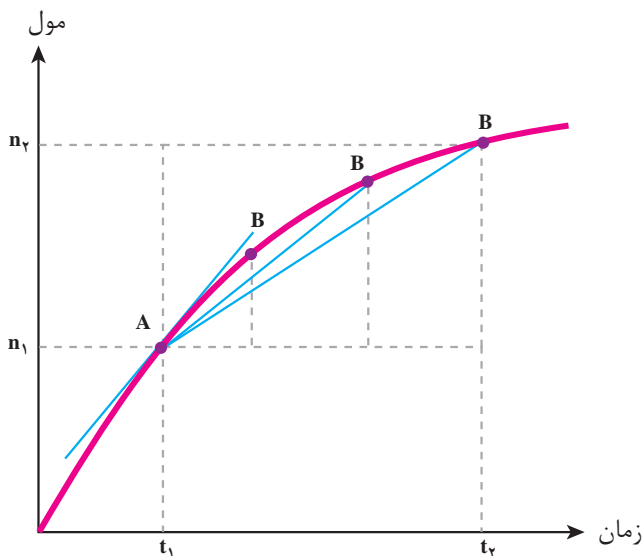
$$\bar{R} (\text{واکنش دهنده}) = - \frac{\Delta n (\text{واکنش دهنده})}{\Delta t}$$

ت) سرعت متوسط مصرف رنگ غذا را برحسب مول بر دقیقه به دست آورید.



بیشتر بدانید

در نمودار مول - زمان، هر نقطه روی نمودار، سرعت لحظه‌ای را در آن لحظه نشان می‌دهد. برای درک بهتر، سرعت لحظه‌ای مصرف یا تولید هر شرکت‌کننده را می‌توان از روی سرعت متوسط آن تعریف کرد. در نمودار زیر، شیب خط AB و سرعت متوسط تولید فراورده نامیده می‌شود. اگر گستره زمانی Δt ، کوچک و کوچک‌تر شود (t_1 به t_2 نزدیک‌تر شود)، نقطه B به نقطه A نزدیک و نزدیک‌تر شده تا اینکه سرانجام خط AB در نقطه A بر نمودار مماس خواهد شد.



در این حالت با سرعت لحظه‌ای تولید فراورده روبه‌رو هستیم؛ به طوری که سرعت لحظه‌ای همان

حد سرعت متوسط تولید فراورده است، هنگامی که Δt به سمت صفر میل می‌کند.

$$\text{حد} \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{dn}{dt}$$

$\Delta t \rightarrow 0$

سرعت واکنش

دریافتید که شیب نمودار مول - زمان برای هریک از شرکت‌کننده‌ها در واکنش متناسب با ضریب استوکیومتری آن است. به طوری که اگر ضریب استوکیومتری شرکت‌کننده‌ها یکسان نباشد، سرعت متوسط آنها متفاوت خواهد بود. شیمی‌دان‌ها برای درک آسان پیشرفت واکنش در واحد زمان، از یک مفهوم کاربردی به نام سرعت واکنش استفاده می‌کنند.



۱- سرعت متوسط تولید گاز اکسیژن در واکنش زیر:



در گستره زمانی معینی برابر با $10^{-4} \text{ mol.s}^{-1} \times 5$ است.

الف) سرعت متوسط مصرف $N_2O_5(g)$ و تولید $NO_2(g)$ را در این گستره زمانی به دست آورید.

ب) سرعت متوسط تولید یا مصرف هر شرکت کننده را به ضریب استوکیومتری آن

تقسیم کنید. چه نتیجه‌ای می‌گیرید؟

پ) حاصل تقسیم در قسمت ب، سرعت واکنش نام دارد. برای این واکنش با استفاده

از سرعت متوسط تولید یا مصرف مواد شرکت کننده، رابطه سرعت واکنش را بنویسید.

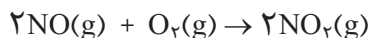
ت) ارتباط معادله شیمیایی موازنه شده واکنش با رابطه زیر را توضیح دهید.

$$R(\text{واکنش}) = -\frac{\Delta n(N_2O_5)}{2\Delta t} = +\frac{\Delta n(NO_2)}{4\Delta t} = +\frac{\Delta n(O_2)}{\Delta t}$$

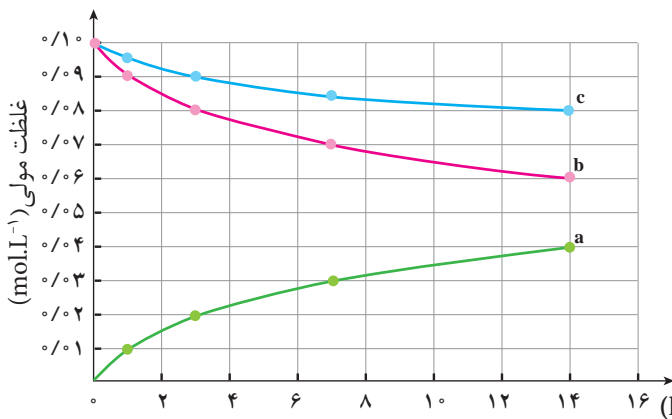
ث) سرعت متوسط کدام ماده با سرعت واکنش برابر است؟ توضیح دهید.

۲- گاز نیتروژن مونوکسید (آلاینده‌ای که از آگزوز خودروها وارد هواکره می‌شود) در

هواکره مطابق واکنش زیر به گاز نیتروژن دی‌اکسید قهوه‌ای رنگ تبدیل می‌شود.



با توجه به جدول و نمودار داده شده، به پرسش‌های زیر پاسخ دهید.



زمان (ساعت)	غلظت مولی (mol.L ⁻¹)
۰	۰
۱	۰/۰۱
۳	۰/۰۲
۷	۰/۰۳
۱۴	۰/۰۴
۰	۰/۱۰
۱	۰/۰۹
۳	۰/۰۸
۷	۰/۰۷
۱۴	۰/۰۶
۰	۰/۱۰
۱	۰/۰۹۵
۳	۰/۰۹
۷	۰/۰۸۵
۱۴	۰/۰۸

الف) در سه ساعت نخست، $\bar{R}(O_2)$ و $\bar{R}(NO_2)$ را بر حسب $\text{mol.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ حساب کنید.

ب) سرعت واکنش را در هفت ساعت نخست و هفت ساعت دوم حساب کنید.

کدام یک بیشتر است؟ چرا؟

پ) هر یک از منحنی‌های a، b و c مربوط به کدام شرکت کننده است؟ توضیح دهید.



عوامل مؤثر بر سرعت واکنش

در زندگی روزمره با پدیده‌ها، فرایندها و تغییرهای شیمیایی گوناگونی روبه‌رو می‌شوید

که سرعت واکنش در آنها اهمیت بسزایی دارد. به نمونه‌های زیر توجه کنید:



شکل ۴- بیمارانی که مشکلات تنفسی دارند، در شرایط اضطراری نیاز به تنفس از کیپسول گاز اکسیژن خالص دارند.



شکل ۳- برای نگهداری طولانی مدت فرآورده‌های گوشتی، آنها را به حالت منجمد ذخیره می‌کنند.



شکل ۶- حبه قند آغشته به خاک باغچه سریع‌تر و آسان‌تر می‌سوزد.



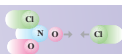
شکل ۵- بارگاه ملکوتی امامان معصوم (ع) را با ورقه‌های نازک طلا تزیین می‌کنند. با گذشت زمان، این گنبدها همچنان درخشان باقی می‌مانند؛ درحالی که طاق مسی مقبره حافظ (حافظیه شیراز) با گذشت زمان سبزنگ شده است.



شکل ۷- تراشه‌های چوب، سریع‌تر از تکه‌های چوب می‌سوزند.

در نمونه‌هایی از این دست، نقش عوامل مؤثر بر سرعت واکنش را به صورت پنهان یا

آشکار می‌توان جست‌وجو کرد.



بررسی هان نشان می‌دهد که سرعت واکنش‌ها با تغییر فعالیت شیمیایی (واکنش‌پذیری) واکنش‌دهنده‌ها، دما، غلظت، کاتالیزگر و سطح تماس میان ذره‌های واکنش‌دهنده دستخوش تغییر می‌شود.

به نظر شما در هریک از نمونه‌های یاد شده اهمیت کدام عامل در سرعت واکنش بیان شده است؟

فکر کنید

۱- در هریک از موارد زیر با توجه به شکل، علت اختلاف در سرعت واکنش را توضیح

دهید.



ب) شعله آتش، گرد آهن موجود در کپسول چینی را داغ و سرخ می‌کند؛ در حالی که پاشیدن و پخش کردن گرد آهن بر روی شعله، سبب سوختن آن می‌شود.



الف) فلزهای قلیایی سدیم و پتاسیم در شرایط یکسان با آب سرد به شدت واکنش می‌دهند. اما سرعت این دو واکنش متفاوت است.



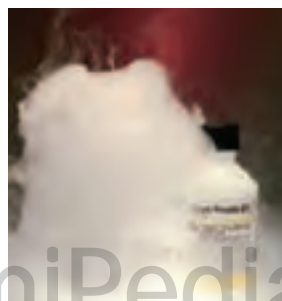
ت) الیاف آهن داغ و سرخ شده در هوا نمی‌سوزد، در حالی که همان مقدار الیاف آهن داغ و سرخ شده در یک ارلن پر از اکسیژن می‌سوزد.



پ) محلول بنفش رنگ پتاسیم پرمنگنات با یک اسید آلی در دمای اتاق به کندی واکنش می‌دهد، اما با گرم شدن، محلول به سرعت بی‌رنگ می‌شود.

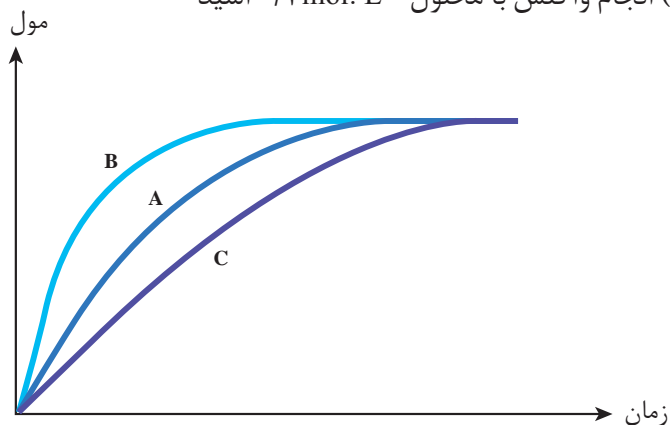


ث) محلول هیدروژن پراکسید در دمای اتاق به کندی تجزیه شده و گاز اکسیژن تولید می‌کند، در حالی که افزودن دو قطره از محلول پتاسیم یدید، سرعت واکنش را به‌طور چشمگیری افزایش می‌دهد.



۲- در نمودار زیر، منحنی A برای واکنش کلسیم کربنات با محلول هیدروکلریک اسید 1 mol. L^{-1} در دمای اتاق رسم شده است. با دلیل مشخص کنید در هر یک از موارد زیر، کدام منحنی (B یا C) تغییر مول‌های کربن دی‌اکسید را با گذشت زمان به درستی نشان می‌دهد.

الف) قرار دادن ظرف واکنش در حمام محتوی آب و یخ
ب) انجام واکنش با محلول 2 mol. L^{-1} اسید



قانون سرعت

تاکنون دریافته‌اید که افزایش غلظت واکنش دهنده‌ها اغلب منجر به افزایش سرعت واکنش می‌شود، اما نمی‌توان به طور نظری مشخص کرد که با چه نسبتی سرعت واکنش افزایش می‌یابد؛ زیرا سرعت واکنش، کمیتی تجربی است. برای نمونه اگر در واکنش تجزیه گرمایی دی‌نیتروژن پنتوکسید، غلظت این ماده سه برابر شود، سرعت واکنش چه تغییری می‌کند؟ به این پرسش براساس معادله واکنش نمی‌توان پاسخی قطعی داد!

برای پاسخ دادن به این پرسش، باید داده‌های تجربی در اختیار باشد تا بتوان رابطه‌ای میان سرعت واکنش و غلظت واکنش دهنده یافت. به چنین رابطه‌ای، قانون سرعت می‌گویند. جدول زیر داده‌های تجربی را برای واکنش:



در یک دمای معین نشان می‌دهد.

شماره آزمایش	غلظت آغازی N_2O_5 (mol. L^{-1})	سرعت آغازی ($\text{mol. L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
۱	0.10	$3/30 \times 10^{-6}$
۲	0.20	$6/60 \times 10^{-6}$
۳	0.50	$1/65 \times 10^{-5}$



به طور کلی می توان نوشت:

$$R \propto [N_2O_5]^n$$

برای تبدیل این نسبت به یک تساوی، آن را در ثابت تناسب ضرب می کنیم. این ثابت، ثابت سرعت نام دارد (k) که کمیتی تجربی و وابسته به دما است. بنابراین، شکل کلی قانون سرعت این واکنش به صورت زیر خواهد شد:

$$R = k [N_2O_5]^n$$

واکنش کلی $aA + bB \rightarrow \dots$ را در نظر بگیرید. برای این واکنش می توان نوشت: $R = k[A]^m[B]^n$ در این رابطه m و n به ترتیب مرتبه واکنش را نسبت به واکنش دهنده های A و B نشان می دهند که از داده های تجربی به دست می آیند.

حال برای یافتن رابطه دقیق سرعت واکنش با $[N_2O_5]$ ، باید مقدار n را بیابیم. برای این منظور، داده های آزمایش (۱) را با (۲) مقایسه می کنیم. این مقایسه نشان می دهد که با دو برابر شدن $[N_2O_5]$ ، سرعت واکنش نیز دو برابر شده است. بنابراین، می توان نتیجه گرفت که سرعت واکنش با $[N_2O_5]$ ، رابطه مستقیم دارد و $n=1$ است. از این رو گفته می شود این واکنش، مرتبه اول است.

شماره آزمایش	$[N_2O_5]$	R $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$
۱	۰/۱۰	$3/30 \times 10^{-6}$
۲	۰/۲۰ $\times 2^n$	$6/60 \times 10^{-6}$
۳	۰/۵۰ $\times 5^n$	$16/15 \times 10^{-6}$

$\Rightarrow R = k [N_2O_5]^1$

خود را بیازمایید

شیمی دان ها سرعت واکنش میان هموگلوبین (Hb) و کربن مونوکسید را در دمای $20^\circ C$ بررسی کرده اند. جدول زیر، نتایج این پژوهش ها را نشان می دهد.

شماره آزمایش	غلظت آغازی واکنش دهنده ها		سرعت آغازی واکنش ($mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$)
	[Hb]	[CO]	
۱	$2/2 \times 10^{-6}$	$1/0 \times 10^{-6}$	$6/10 \times 10^{-7}$
۲	$4/4 \times 10^{-6}$	$1/0 \times 10^{-6}$	$1/22 \times 10^{-6}$
۳	$4/4 \times 10^{-6}$	$3/0 \times 10^{-6}$	$3/66 \times 10^{-6}$

الف) سرعت واکنش با [Hb] چه رابطه ای دارد؟ چرا؟

ب) در رابطه زیر، مقدار m و n را به دست آورید.

$$R = k [Hb]^m [CO]^n$$

در قانون سرعت، سرعت آغازی (R) هم ارز با سرعت لحظه ای واکنش است.



نظریه‌های سینتیک شیمیایی

تا به حال سرعت واکنش‌های شیمیایی را به صورت تجربی بررسی کردیم و بیشتر به جنبه‌های ماکروسکوپی آنها پرداختیم، ولی برای یافتن پاسخ بسیاری از پرسش‌های مطرح شده در ذهن شما باید واکنش‌ها را در سطح مولکولی بررسی کرد. برای این منظور دو نظریه مهم و اساسی مطرح شده است که واکنش‌های شیمیایی را در سطح مولکولی بررسی می‌کند.

(آ) نظریه برخورد

(ب) نظریه حالت گذار

گرچه اساس هر دو نظریه، برخورد بین ذره‌های واکنش دهنده است، ولی میان آنها تفاوت‌هایی اساسی وجود دارد.

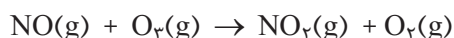
نظریه برخورد

این نظریه تنها برای توصیف واکنش‌های بنیادی در فاز گاز به کار می‌رود. مطابق با این نظریه یک واکنش بنیادی هنگامی رخ می‌دهد که بین ذره‌های واکنش دهنده برخوردی مؤثر صورت گیرد. برخورد هنگامی مؤثر است و به تولید فراورده می‌انجامد که طی آن، ذره‌های برخوردکننده، جهت‌گیری مناسب و انرژی کافی داشته باشند. البته افزایش تعداد برخوردها میان ذره‌ها نیز احتمال وقوع برخوردهای مؤثر را افزایش می‌دهد (چرا؟).

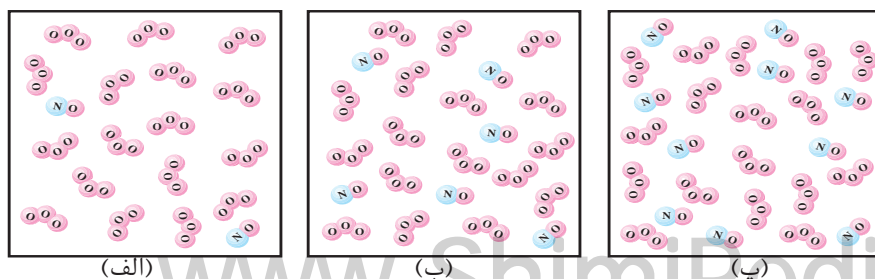
واکنش بنیادی، واکنشی است که در آن فراورده‌ها از برخورد مستقیم ذره‌های واکنش دهنده تولید می‌شوند. در این واکنش‌ها، ضریب استوکیومتری هر واکنش دهنده مرتبه آن را در قانون سرعت نشان می‌دهد.

تعداد برخوردها

واکنش نیتروژن مونوکسید با اوزون را در نظر بگیرید.



در شکل ۸، نمایی از آغاز واکنش میان این دو گاز در دمای ثابت نشان داده شده است. این شکل ظرفی با حجم ثابت را نشان می‌دهد که از (الف) به (پ) تعداد مولکول‌های O_3 ثابت، ولی تعداد مولکول‌های NO افزایش یافته است.



شکل ۸- اثر غلظت بر سرعت واکنش‌های شیمیایی. بررسی افزایش تعداد برخوردها در واکنش $\text{NO}(\text{g})$ با $\text{O}_3(\text{g})$



خود را بیازمایید

۱. با کمی دقت در شکل ۸ مشخص کنید که احتمال برخورد بین مولکول های NO

با مولکول های O_3 از (الف) به (پ) چه تغییری کرده است؟ چرا؟

۲. سرعت واکنش در کدام ظرف بیشتر است؟ چرا؟

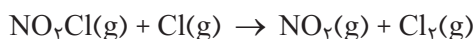
جهت گیری مناسب ذره های برخورد کننده

برای اینکه برخورد بین ذره های واکنش دهنده به واکنش و تولید فرآورده بینجامد،

باید این ذره ها در جهت مناسبی به یکدیگر نزدیک شده، برخورد کنند.

فکر کنید

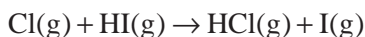
۱. واکنش زیر را در نظر بگیرید:



برای انجام این واکنش دو برخورد در شکل روبه رو پیشنهاد شده است.

کدام جهت برای برخورد، به تولید فرآورده می انجامد؟ چرا؟

۲. واکنش $Cl(g)$ با $HI(g)$ را در نظر بگیرید:



بر طبق نظریه برخورد برای انجام این واکنش باید بین $Cl(g)$ با $HI(g)$ برخوردی

صورت گیرد. با رسم یک شکل این برخورد مناسب را نشان دهید.

انرژی کافی ذره ها هنگام برخورد

از میان همه برخوردها فقط تعداد بسیار کمی منجر به انجام واکنش می شود. این

تعداد افزون بر داشتن جهت گیری مناسب باید انرژی کافی نیز داشته باشند. برای درک

اثر این عامل بر سرعت واکنش های شیمیایی، واکنش $NO(g)$ با $O_3(g)$ را دوباره در نظر

بگیرید. در شکل ۹، برخورد بین مولکول های واکنش دهنده از سه جهت مختلف نشان

داده شده است.

مولکول های O_3 و NO انرژی جنبشی دارند و در ظرف واکنش پیوسته با یکدیگر

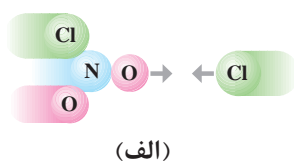
برخورد می کنند، ولی همه برخوردهای بین مولکول های واکنش دهنده به واکنش

نمی انجامد؛ زیرا همه آنها انرژی کافی ندارند. همان طوری که در شکل ۹ دیده می شود،

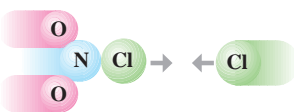
فقط برخوردهای a به واکنش می انجامد و فرآورده ها را تولید می کند، ولی برخوردهای b

و c فرآورده ای تولید نمی کنند(چرا؟).

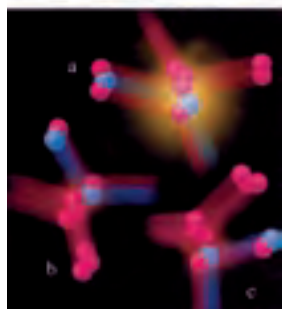
در نظریه برخورد ذره های واکنش دهنده به صورت گوی های سخت در نظر گرفته می شوند. بر طبق این نظریه، سرعت واکنش به تعداد برخوردها بین ذره های واکنش دهنده (در واحد حجم و در واحد زمان) بستگی دارد.



(الف)



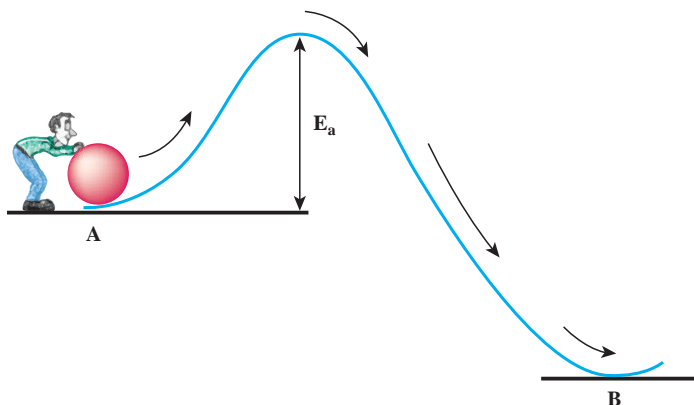
(ب)



شکل ۹- انرژی برخورد و سرعت واکنش. اگرچه تعداد زیادی برخورد به وقوع می پیوندد، اما تنها شمار اندکی که انرژی کافی و جهت گیری مناسب دارند به تولید فرآورده می انجامند.



برای درک بهتر وجود انرژی کافی برای ذره‌های واکنش دهنده هنگام برخورد، به مثالی توجه کنید. گلوله‌ای در نقطه A قرار دارد و شخصی می‌خواهد آن را به نقطه B منتقل کند، ولی بین این دو نقطه یک قله وجود دارد، (شکل ۱). برای منتقل کردن گلوله از نقطه A به نقطه B، گلوله باید از این قله بگذرد. برای این منظور، دست کم باید انرژی لازم برای رساندن گلوله به بالای قله فراهم باشد؛ زیرا از آن به بعد گلوله بر اثر نیروی گرانش روی سطح شیب‌دار به پایین سرازیر می‌شود.



شکل ۱- نمایش انرژی فعال‌سازی (E_a)

همچون این مثال، در واکنش‌های شیمیایی نیز برای تبدیل واکنش دهنده‌ها به فرآورده‌ها (حرکت از نقطه A به نقطه B)، مقداری انرژی لازم است. این مقدار انرژی، حداقل مقدار انرژی لازم برای شروع یک واکنش شیمیایی است و از آن با عنوان **انرژی فعال‌سازی** یاد می‌شود. آیا می‌دانید انرژی فعال‌سازی صرف چه عملی می‌شود؟

بیشتر بدانید

هر نظریه چارچوبی با فرض‌های روشن دارد. هریک از این فرض‌ها (اصول موضوعه) می‌تواند یک قانون علمی نیز باشد. نظریه تا جایی که مشاهده‌های تجربی را تفسیر می‌کند، معتبر است. در غیراین صورت، نارسایی دارد. نظریه برخورد، نارسایی‌هایی دارد که برخی از آنها عبارت‌اند از:

- ۱- نظریه برخورد برای واکنش‌های بنیادی در فاز گازی به کار می‌رود. از این نظریه نمی‌توان برای توجیه واکنش‌هایی استفاده کرد که در حالت محلول انجام می‌شوند، زیرا در حالت محلول فاصله بین ذره‌های واکنش دهنده کم است و نمی‌توان مانند فاز گازی ذره‌ها را جدا از یکدیگر و مستقل در نظر گرفت.
- ۲- در نظریه برخورد، ذره‌های واکنش دهنده به صورت گوی‌هایی سخت در نظر گرفته می‌شوند که برخوردی کشسان دارند (برخوردی که مجموع انرژی جنبشی انتقالی ذره‌ها پیش و پس از برخورد ثابت می‌ماند)، در صورتی که می‌دانیم ذره‌های واکنش دهنده ضمن مبادله انرژی، بر یکدیگر نیز اثر می‌گذارند.



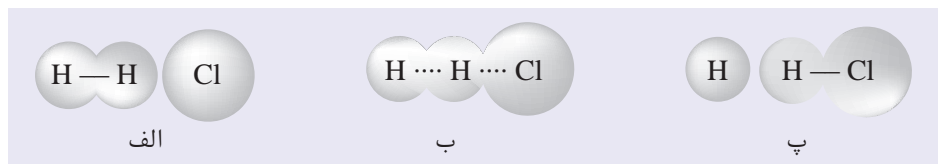
۲- در نظریه برخورد، فقط حرکت‌های انتقالی ذره‌های واکنش‌دهنده در نظر گرفته می‌شود. در صورتی که حرکت‌های چرخشی و ارتعاشی ذره‌های واکنش‌دهنده نیز در نحوه انجام واکنش نقش دارند. این نارسایی‌ها نشان می‌دهند که به نظریه‌ای نو و کامل‌تر نیاز است، نظریه‌ای که فرض‌های درست و کاربردی نظریه پیشین را در برداشته و تا آنجا که می‌تواند نارسایی‌های آن را برطرف می‌کند.

نظریه حالت گذار

در نظریه حالت گذار، برخی از نارسایی‌های نظریه برخورد برطرف شده است. از جمله آنکه این نظریه افزون بر واکنش در فاز گازی برای فاز محلول نیز قابل استفاده است. واکنش $H_2(g) + Cl(g)$ را در نظر بگیرید:



هنگامی که ذره‌های واکنش‌دهنده، یعنی H_2 و Cl با هم برخورد کنند، مدت زمانی در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند. در این هنگام (یعنی هنگام برخورد) پیوندهای موجود در ذره‌های واکنش‌دهنده دچار دگرگونی می‌شوند. به واقع پیوندهای اولیه آنها تا حدودی سست شده و تشکیل پیوندهای تازه‌ای خودنمایی می‌کند (شکل ۱۱).



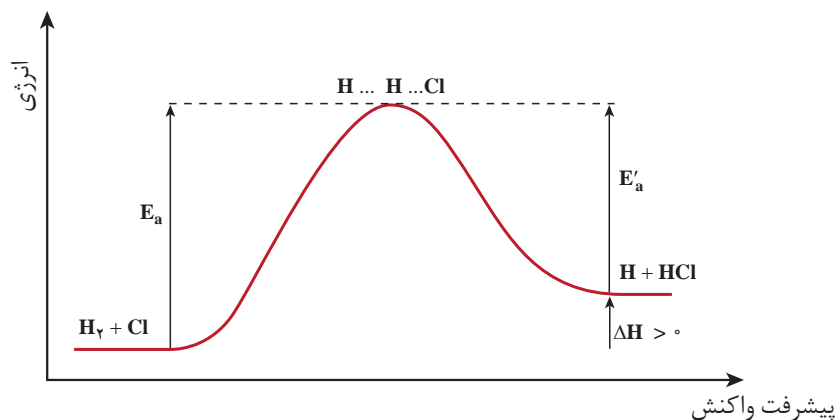
شکل ۱۱- تشکیل پیچیده فعال در واکنش $H_2(g)$ با $Cl(g)$. خط چین‌ها پیوندهای شیمیایی در حال گسستن یا در حال تشکیل را نشان می‌دهند.

احمد زویل (Ahmad H. Zewail) شیمی‌دان مسلمان مصری در سال ۱۹۹۹ میلادی (۱۳۷۸ شمسی) موفق به دریافت جایزه نوبل شیمی گردید. او و همکارانش روی حالت گذار در واکنش‌های شیمیایی تحقیق می‌کنند. نتایج پژوهش آنها نشان می‌دهد که حالت گذار، طول عمر بسیار کوتاهی در حدود فمتوثانیه (10^{-15} ثانیه) دارد.

همان طوری که ملاحظه می‌کنید برای تشکیل مولکول‌های HCl ، پیوند $H-H$ به تدریج شکسته و پیوند $H-Cl$ به تدریج تشکیل می‌شود. حالت‌های (الف) تا (پ) مراحل تشکیل HCl را نشان می‌دهند. به حالت (ب) که در آن هم‌زمان پیوند اولیه در حال شکستن و پیوند جدید در حال تشکیل است، **حالت گذار یا پیچیده فعال** می‌گویند. به همین دلیل این نظریه، به نظریه حالت گذار یا نظریه پیچیده فعال شهرت یافته است. پیچیده فعال، گونه بسیار ناپایداری است، به طوری که نمی‌توان آن را حین واکنش‌ها جداسازی و شناسایی کرد.

شیوه نمایش سطح انرژی واکنش‌دهنده‌ها، حالت گذار و فراورده این واکنش در شکل ۱۲ نشان داده شده است.





شکل ۱۲- نمودار انرژی - پیشرفت واکنش Cl با H₂ در فاز گازی

فرآورده‌های این واکنش نیز ممکن است بتوانند با هم واکنش داده، واکنش دهنده‌ها را دوباره تولید کنند. چنین واکنش‌هایی برگشت‌پذیر نامیده می‌شوند. در شکل ۱۲، E'_a انرژی فعال‌سازی واکنش برگشت را نشان می‌دهد. همان طوری که در شکل ۱۲ دیده می‌شود، مقدار انرژی فعال‌سازی واکنش برگشت کمتر از انرژی فعال‌سازی واکنش رفت است. از این رو، سرعت واکنش برگشت بیشتر از سرعت واکنش رفت است (چرا؟).
با توجه به شکل ۱۲، مشخص کنید چه رابطه‌ای بین ΔH واکنش با انرژی‌های فعال‌سازی واکنش رفت و برگشت وجود دارد؟ آن را بنویسید.

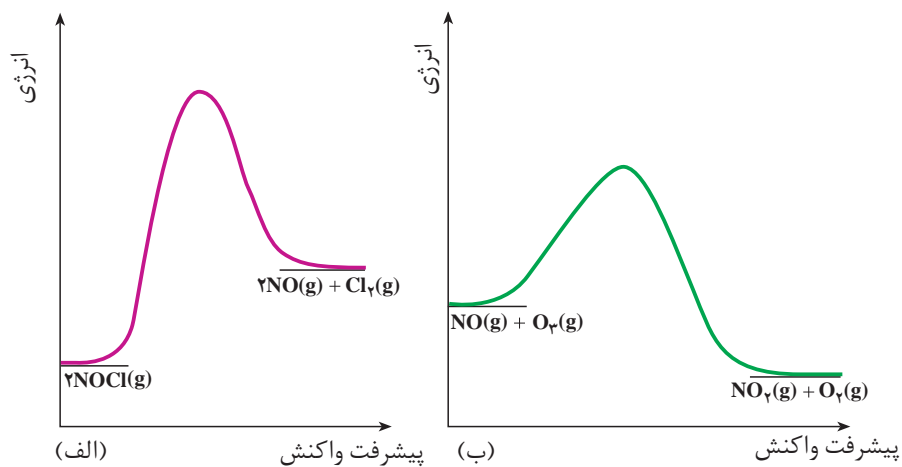
فکر کنید

مخلوط هیدروژن - اکسیژن به شدت انفجاری و خطرناک است. اما می‌توان این مخلوط را در دمای اتاق برای مدتی طولانی (شاید هزارها سال!) نگه داشت، بدون اینکه واکنشی میان این دو گاز رخ دهد. این تناقض ظاهری را توجیه کنید.

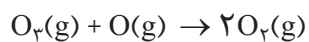
خود را بیازمایید

- ۱- هر یک از شکل‌های صفحه بعد به یک واکنش خاص تعلق دارد. الف) انرژی فعال‌سازی و ΔH هر واکنش را روی شکل مشخص کنید. ب) سرعت کدام واکنش در شرایط یکسان کمتر است؟ چرا؟





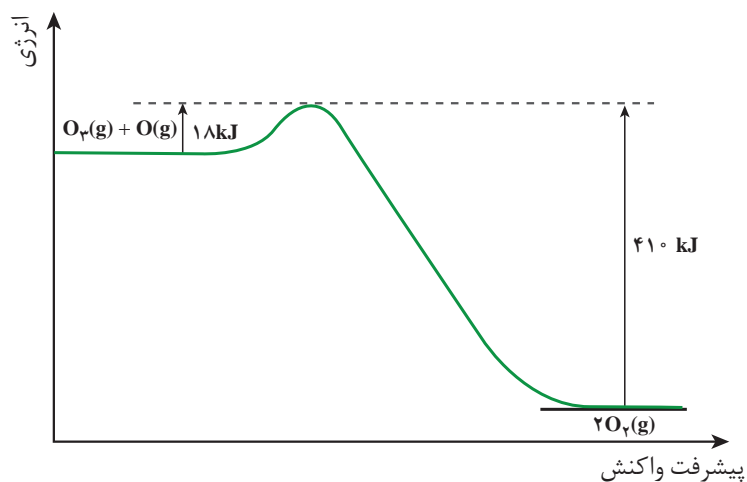
۲- واکنش زیر را در نظر بگیرید:



با توجه به نمودار انرژی این واکنش به پرسش‌ها پاسخ دهید.

الف) آنتالپی واکنش را محاسبه کنید.

ب) در شرایط یکسان سرعت واکنش رفت را با برگشت مقایسه کنید.

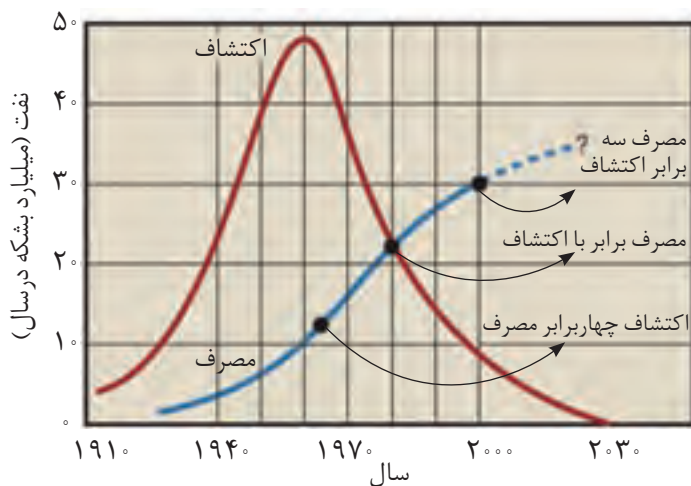


شیمی و زندگی

آلودگی هوا

دستیابی به دانش فنی تولید فولاد و همچنین اختراع ماشین بخار در پایان سده هجدهم میلادی منجر به تحول صنعتی بسیار بزرگی در جهان شد. بر پایه این تحول، ماشین آلات سنگینی طراحی و ساخته شد و نیز فرآورده‌های کشاورزی، دارویی، غذایی، نساجی و ... به صورت انبوه و در مقیاس صنعتی تولید شدند. با گذشت دوره کوتاهی، وضع جهان سر و سامان تازه‌ای یافت، سطح بهداشت همگانی بالا رفت و در نتیجه جمعیت جهان به طور چشمگیری افزایش پیدا کرد و شهرهای جدید و بزرگ‌تر پا به عرصه حضور گذاشتند.

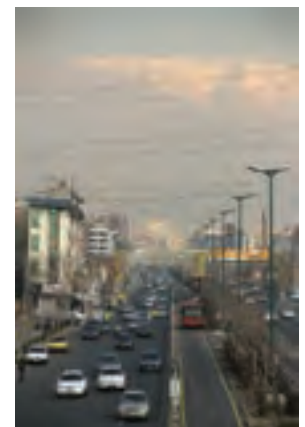
رشد روزافزون صنایع، گسترش صنعت حمل و نقل و ادامه تحولات صنعتی در گرو یافتن منابع انرژی ارزان قیمت بود. از این رو، انسان‌ها سرخوش از پیشرفت صنایع گوناگون، بی‌وقفه در پی شناسایی، کشف، استخراج و مصرف سوخت‌های فسیلی بودند، نمودار (۲).



نمودار ۲- مصرف سالانه نفت خام از سال ۱۹۱۰ تاکنون

اما این خوشحالی دیری نپایید و مشکلات تازه‌ای پدیدار شد. یکی از آنها آلودگی هوا بود. به طوری که هوای شهرهای صنعتی آن زمان بسیار آلوده و گاهی خفه کننده بود. آسمان دیگر رنگ آبی نداشت، بیماری‌های تنفسی به سرعت گسترش یافته بود و بیشتر مردم از آسم و تنگی نفس رنج می‌بردند. متأسفانه امروزه این شرایط به صورت کم و بیش، بر شهرهای بزرگ و صنعتی کشور ما نیز حاکم شده است (شکل ۱۳).

در دهه ۱۹۷۰ میلادی (۱۳۵۰ شمسی) روزانه نزدیک به ۴۵,۰۰۰,۰۰۰ بشکه نفت در جهان مصرف می‌شد. هر بشکه نفت خام برابر با ۱۵۹ L است.



شکل ۱۳- هوای آلوده



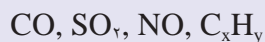
امروزه داشتن هوای پاک دغدغهٔ شمار روزافزونی از مردم و مسئولان شده است. به‌راستی منشأ این آلودگی‌ها چیست و این آلاینده‌ها از کجا می‌آیند؟ چگونه می‌توان سرعت روزافزون تولید آنها را کاهش داد و یا کنترل کرد؟ آیا شناسایی واکنش‌های شیمیایی و همچنین سینتیک شیمیایی آنها می‌تواند راهکاری برای حل این مسئله ارائه کند؟

فکر کنید

۱- الف) از آگزوز خودروها، چه گازهایی وارد هوا کره می‌شوند؟



ب) پژوهش‌ها نشان می‌دهند که آلاینده‌های زیر در خروجی آگزوز خودروها وجود دارند.



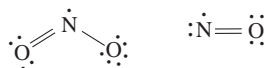
وجود یا پیدایش این گازها را توجیه کنید.

۲- مقدار برخی آلاینده‌های موجود در گازهای خروجی از آگزوز خودروها در جدول

زیر داده شده است. با توجه به آنها به پرسش مطرح شده پاسخ دهید.

فرمول شیمیایی آلاینده	CO	C _x H _y	NO
مقدار آلاینده برحسب گرم به ازای طی یک کیلومتر	۵/۹۹	۱/۶۷	۱/۰۴

گازهای NO و NO₂ به دلیل داشتن الکترون تک (جفت نشده) در ساختار خود، بسیار واکنش‌پذیرند.

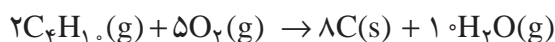
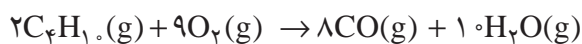


از این رو، هنگامی که وارد بدن جانداران و انسان می‌شوند به بافت‌های مختلف بدن آسیب می‌رسانند.

اگر در کشور ما روزانه ۱,۰۰۰,۰۰۰ خودرو در بخش‌های گوناگون فعالیت کنند و هر خودرو به‌طور میانگین، ۵۰ km مسافت طی کند، حساب کنید چند تن از هریک از آلاینده‌ها، وارد هوا کره می‌شود؟



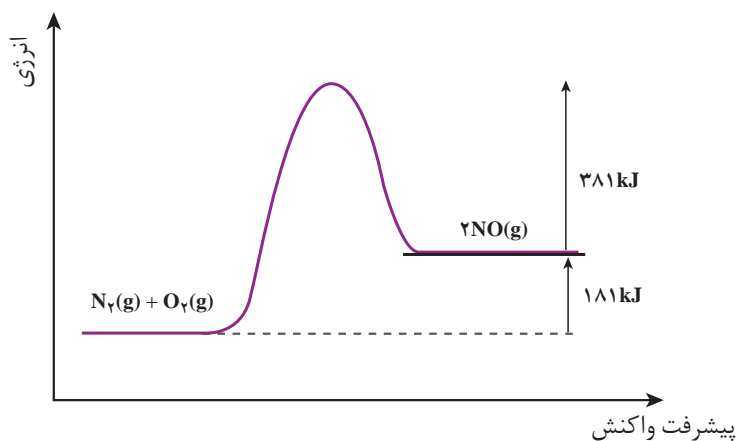
زغال سنگ، نفت خام، گازوئیل و بنزین با کیفیت پایین، مقادیر متفاوتی گوگرد دارند. از این رو، در اثر سوزاندن این مواد در نیروگاه‌ها و خودروها، گوگرد موجود در آنها نیز می‌سوزد و گاز گوگرد دی‌اکسید تولید می‌شود. از سوی دیگر، سوختن ناقص هیدروکربن‌های موجود در این سوخت‌ها، منجر به تولید CO(g) و C(s) (دوده) می‌شود. هریک از معادله‌های شیمیایی زیر، نوعی از سوختن ناقص بوتان را نشان می‌دهند.



پیش از این نیز دیدید که واکنش ناخواسته گاز نیتروژن با اکسیژن هوا در موتور خودرو به دلیل دمای بالا انجام می‌شود و گاز نیتروژن مونوکسید تولید می‌کند.

فکر کنید

به نمودار انرژی - پیشرفت واکنش برای تولید گاز نیتروژن مونوکسید در دمای اتاق توجه کنید و به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید.



دمای موتور خودرو بالای 1000°C است.

الف) در شرایط یکسان سرعت واکنش رفت بیشتر است یا برگشت؟ چرا؟

ب) در دمای اتاق، تشکیل گاز NO خود به خودی است یا غیر خود به خودی؟ (ΔS)

این واکنش برابر با $25\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ است.

پ) با این وجود چرا در گازهای خروجی از آگزوز خودروها، گاز NO مشاهده می‌شود؟

ت) چرا هیچ‌یک از واکنش‌های رفت و برگشت در دمای 25°C و فشار 1 atm تقریباً

انجام نمی‌شوند؟



به دنبال هوایی پاک

به منظور کاهش آلودگی و داشتن هوای پاک‌تر و سالم‌تر، بایستی آلاینده‌های خروجی از اگزوز خودروها، کارخانه‌ها و نیروگاه‌ها را حذف کرد تا مانع از ورود آنها به هوا کره شویم. همان‌طور که می‌دانید گاز گوگرد دی اکسید از سوختن گوگرد موجود در سوخت‌های فسیلی ایجاد می‌شود. برای حذف گاز گوگرد دی اکسید می‌توان به دو روش زیر گوگردزدایی کرد.

• گوگرد موجود در سوخت خودروها را جداسازی و سوخت با کیفیت بالاتر تولید کرد.

• گاز گوگرد دی اکسید خارج شده از نیروگاه‌ها را به دام انداخت تا از ورود آنها به هوا کره جلوگیری کرد. برای این منظور می‌توان گازهای خروجی را از روی کلسیم اکسید عبور داد.

برای حذف گازهای کربن مونوکسید (CO)، نیتروژن مونوکسید (NO) و هیدروکربن‌های نسوخته موجود در گازهای خروجی از اگزوز خودروها چه باید کرد؟

گفتنی است که مدت زمان خروج این گازها از موتور خودرو و ورود آنها به هوا کره بسیار کوتاه است. همچنین در این مدت، دمای آنها به سرعت کاهش می‌یابد از این رو، پاسخ شما باید راهکاری ارائه بدهد که بتواند در این شرایط راهگشا باشد.

گاهی یک واکنش، فقط در دمای خیلی بالا و فشار زیاد رخ می‌دهد، اما انجام واکنش در این شرایط بسیار پرهزینه است (چرا؟). بنابراین، انجام واکنش در دمای پایین‌تر و فشار کمتر مطلوب‌تر است.

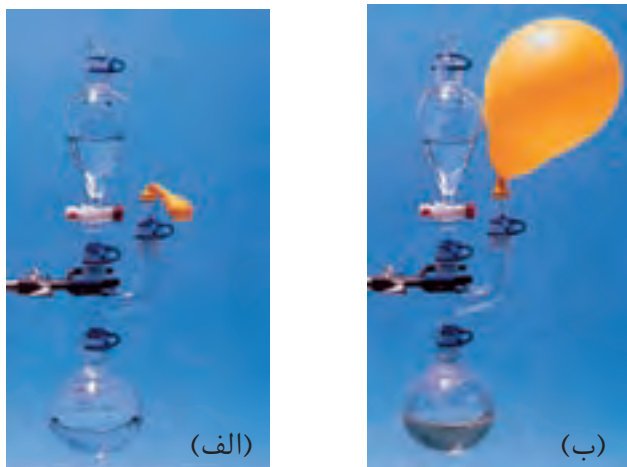
پیش از این آموختید که کاتالیزگر، یکی از عوامل مؤثر بر سرعت واکنش‌هاست. کاتالیزگر ماده‌ای است که سرعت واکنش شیمیایی را افزایش می‌دهد، در حالی که خودش در پایان واکنش دست نخورده باقی می‌ماند. برای نمونه، هیدروژن پراکسید در حضور یون $I^{-}(aq)$ و در دمای اتاق به سرعت تجزیه می‌شود (شکل ۱۴).

در واقع کاتالیزگر در واکنش شرکت می‌کند؛ اما در پایان واکنش مصرف نشده و باقی می‌ماند. از این رو، می‌توان آن را بارها و بارها به کار برد.

گاز گوگرد دی اکسید و اکسیدهای نیتروژن با آب و اکسیژن موجود در هوا واکنش می‌دهند و در نهایت به سولفوریک اسید و نیتریک اسید تبدیل می‌شوند. این اسیدها هنگام بارش، باران‌های اسیدی تولید می‌کنند و به شدت محیط زیست را تخریب می‌کنند.

شیمی‌دان‌ها و مهندسان شیمی می‌توانند با بهره‌گیری از روش‌های جداسازی و اصول حاکم بر واکنش‌های شیمیایی، راه‌هایی برای تولید سوخت‌های با کیفیت بالاتر ارائه کنند.





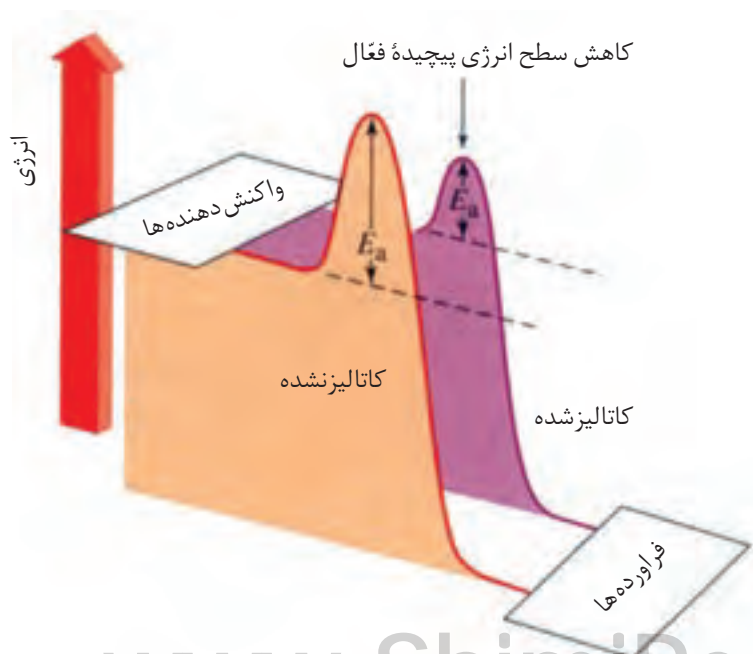
شکل ۱۴- واکنش تجزیه هیدروژن پراکسید در حضور محلول آبی دارای یون $I^-(aq)$ به عنوان کاتالیزگر. (الف) پیش از افزایش محلول $KI(aq)$ (ب) پس از افزایش محلول $KI(aq)$

فکر کنید

چرا استفاده از کاتالیزگرها در صنایع گوناگون، سبب کاهش آلودگی محیط زیست می شود؟

اینک فرض کنید که نمودار انرژی - پیشرفت واکنش برای تجزیه هیدروژن پراکسید در حضور و در غیاب کاتالیزگر به صورت نشان داده شده در نمودار ۳ است. همان گونه که مشاهده می کنید کاتالیزگر از طریق کاهش انرژی فعال سازی، سرعت واکنش را افزایش می دهد، از این رو با استفاده از کاتالیزگر می توان واکنش ها را در دماهای پایین تری انجام داد.

برخی از فلزهای واسطه و ترکیب های آنها می توانند واکنش های گوناگون را سرعت ببخشند. به همین دلیل، این فلزها در بدن انسان، گیاهان و جانوران به مقدار بسیار کم یافت می شوند. این مواد در واکنش های آنزیمی شرکت می کنند. برای مثال، در مغز، کبد و کلیه انسان برخی از این فلزها وجود دارند.



بافت	مقدار فلز واسطه (ppm)		
	مس	کبالت	منگنز
مغز	۱۷/۵	-	۰/۳۴
کبد	۲۴/۹	۰/۱۸	۱/۶۸
کلیه	۱۷/۳	۰/۲۳	۰/۹۳

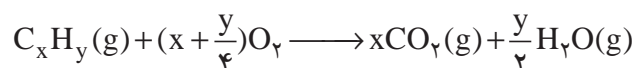
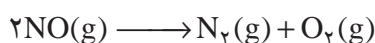
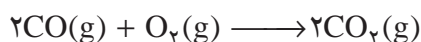
نمودار ۳- نمودار انرژی - پیشرفت واکنش در حضور کاتالیزگر



خود را بیازمایید

مخلوط هیدروژن و اکسیژن را می‌توان در دمای اتاق برای مدتی طولانی نگه داشت، بدون آنکه واکنشی میان دو گاز رخ دهد؛ اما در حضور پلاتین، در همین دما، واکنش به سرعت انجام شده و آب تشکیل می‌شود. علت را توضیح دهید.

به نظر شما چگونه می‌توان آلاینده‌های هوا را از گازهای خروجی اگزوز حذف کرد؟ شیمی‌دان‌ها پیشنهاد کردند که با انجام واکنش‌های زیر پیش از خروج گازها از اگزوز خودرو می‌توان آلاینده‌گی آنها را تا حد زیادی کاهش داد.



اما واقعیت این است که این واکنش‌ها فقط در دماهای بالا با سرعت مناسب انجام می‌شوند. بنابراین، برای انجام آنها در دماهای پایین و زمان بسیار کوتاه به یک کاتالیزگر مناسب نیاز است. برای یافتن کاتالیزگر مناسب باید به موارد زیر توجه داشت:

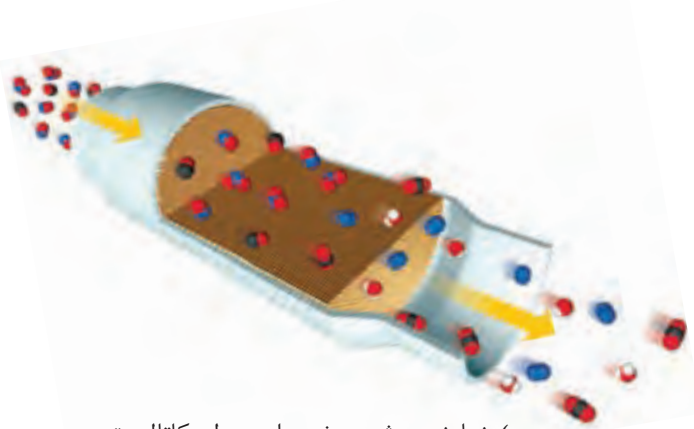
اغلب کاتالیزگرهای جامد با گذشت زمان با برخی مواد شیمیایی گوگرددار و فسفردار کارایی خود را از دست می‌دهند، در این حالت می‌گویند کاتالیزگر مسموم شده است. از این رو، مبدل‌های کاتالیستی بایستی به‌صورت دوره‌ای تعویض شوند.

- هر سه واکنش باید هم‌زمان انجام شوند.
- یک کاتالیزگر نمی‌تواند همه واکنش‌ها را سرعت ببخشد.
- هر کاتالیزگر، واکنش ویژه‌ای را سرعت می‌بخشد.
- در حضور کاتالیزگر واکنش‌های ناخواسته دیگری انجام نشود.
- کاتالیزگر باید پایداری شیمیایی و گرمایی بالا داشته باشد.

شیمی‌دان‌ها با بهره‌گیری از سینتیک شیمیایی و انجام آزمایش‌های فراوان درباره سرعت واکنش‌ها و عوامل مؤثر بر آنها دریافتند که فلزهای پلاتین (Pt)، پالادیم (Pd) و رودیم (Rh) کاتالیزگرهای مناسبی برای این واکنش‌ها هستند.

حال اگر این کاتالیزگرها را با استفاده از قطعه‌ای مناسب در مسیر خروج گازها (اگزوز) قرار دهیم، واکنش‌های مورد نظر با وجود پایین بودن دما، با سرعت‌های مناسب و بالا انجام می‌شوند. به این ترتیب، می‌توان این آلاینده‌ها را حذف کرد یا مقدار آنها را به میزان قابل توجهی کاهش داد (شکل ۱۵).





(ب) نمایش برش عرضی از مبدل کاتالیستی و گازهای ورودی و خروجی

شکل ۱۵- مبدل کاتالیستی در خودرو

نصب مبدل‌های کاتالیستی در سراسر جهان روی خودروها از سال‌ها پیش اجباری شده است. این مبدل‌ها در طول چندین سال مانع از ورود میلیاردها تن آلاینده به هوا کرده‌اند. به طوری که استفاده از این وسیله، تولید خودروهای با کیفیت بالاتر و مصرف سوخت‌های با کیفیت بالاتر سبب شده است از آلودگی هوای اغلب شهرهای صنعتی کاسته شود.

مبدل‌های کاتالیستی در واقع توری‌هایی از جنس سرامیک هستند که سطح آنها با فلزهای پلاتین، پالادیم و رودیم پوشانده شده است.

فکر کنید

۱- چرا مبدل کاتالیستی را به شکل توری می‌سازند؟

۲- الف) در گازهای خروجی از اگزوز خودروها در هنگام روشن و گرم شدن خودرو (به ویژه در روزهای سرد زمستان) با وجود مبدل کاتالیستی، گازهای CO ، NO و C_xH_y مشاهده می‌شوند؟ چرا؟

ب) چه راهکاری برای برطرف کردن این مشکل پیشنهاد می‌کنید؟

۳- در برخی از مبدل‌های کاتالیستی، سرامیک را به شکل مش‌های (دانه‌های) ریز درمی‌آورند و کاتالیزورها را روی سطح آن می‌نشانند. تجربه نشان می‌دهد که این مبدل‌ها کارایی بالاتری دارند! علت را توضیح دهید.

۴- جدول زیر مقدار برخی آلاینده‌ها را در گازهای خروجی از اگزوز خودروها در غیاب و در حضور مبدل کاتالیستی نشان می‌دهد. با توجه به آن، به پرسش زیر پاسخ دهید.

NO	C_xH_y	CO	فرمول شیمیایی آلاینده	
۱/۰۴	۱/۶۷	۵/۹۹	در غیاب مبدل	مقدار آلاینده بر حسب گرم
۰/۰۴	۰/۰۷	۰/۶۱	در حضور مبدل	به ازای طی یک کیلومتر

در سطح سرامیک‌ها در مبدل کاتالیستی، توده‌های فلزی با قطر ۲ تا ۱۰ نانومتر وجود دارند.

گسترش مبدل‌های کاتالیستی و افزایش کارایی آنها نیازمند مطالعات گسترده و دقیق واکنش‌های شیمیایی است که در موتور خودرو اتفاق می‌افتند؛ البته شناسایی کاتالیزگرهای کارآمدتر و مقرون به صرفه‌تر از نظر اقتصادی نیز روی این مسئله تأثیرگذار است. به امید روزی که با بهره‌گیری از دانش شیمی و علوم مهندسی، خودروهایی با استاندارد بالا، هوای پاک و آسمان آبی داشته باشیم.

اگر در کشور ما روزانه $۱,۰۰۰,۰۰۰$ خودرو در بخش‌های گوناگون فعالیت کنند



و هر خودرو به طور میانگین، ۵ km مسافت طی کند، حساب کنید استفاده از مبدل کاتالیستی از ورود چند تن آلاینده به هوا کره جلوگیری می کند؟

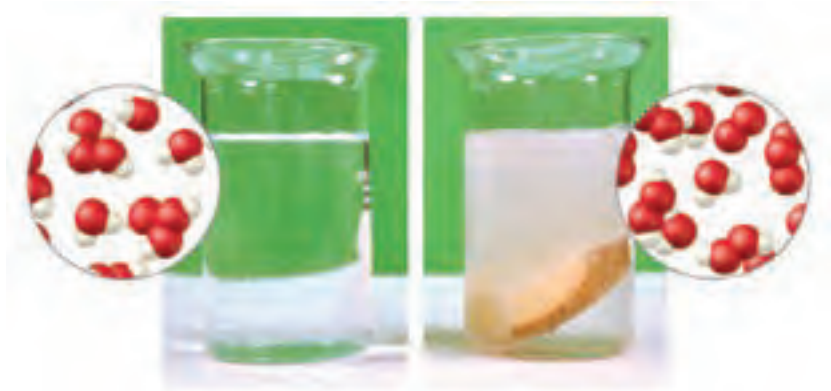
۵- در تجزیه نیتروژن مونوکسید انرژی فعال سازی واکنش رفت در غیاب و در حضور کاتالیزگر مناسب به ترتیب برابر ۳۸۱ kJ و ۱۳۸ kJ است.



الف) نمودار انرژی - پیشرفت واکنش را در غیاب و در حضور کاتالیزگر رسم کنید.
ب) انرژی فعال سازی واکنش برگشت را در غیاب و حضور کاتالیزگر حساب کنید.

بیشتر بدانید

طبیعت طراح و استفاده کننده از انواع کاتالیزگرهاست. حتی ساده ترین باکتری ها هم صدها نوع از کاتالیزگرهای زیستی را مورد استفاده قرار می دهند که آنزیم نامیده می شوند. آنزیم ها واکنش های شیمیایی گوناگونی را سرعت می بخشند که در سلول ها انجام می شود. به طوری که می توان گفت که زندگی هر موجود زنده ای بدون وجود آنزیم ها ممکن نیست.



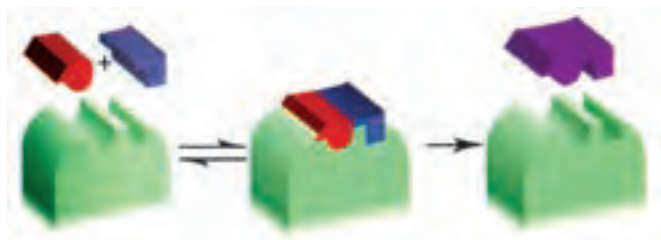
تجزیه آب اکسیژنه در حضور سیب زمینی

در بدن انسان مجموعه ای از واکنش های پیچیده انجام می شود. همه این واکنش ها باید با سرعت های کنترل شده و دقیقی انجام شوند تا انسان را زنده نگه دارند. آنزیم ها برای کنترل این واکنش ها نقش حیاتی دارند. بیشتر آنزیم ها پروتئین هایی با مولکول های بزرگ هستند. هر واکنشی که در بدن انسان انجام می شود، آنزیم ویژه ای به آن سرعت می بخشد. نکته جالب این است که برخی آنزیم ها فقط تولید یک ماده خاص در یک واکنش ویژه را کنترل می کنند.

اگر چه آنزیم ها مولکول های بزرگی هستند، ولی واکنش ها فقط در جایگاه های ویژه ای از آنزیم کاتالیز می شود. موادی که در این جایگاه ها واکنش می دهند را سوبسترا می گویند. با یک مدل ساده که به مدل



قفل و کلید مشهور است می‌توان ویژه بودن عمل کاتالیزی آنزیم‌ها را نشان داد. در شکل زیر، سوبسترا به صورتی که نشان داده شده است در جایگاه خاصی از آنزیم قرار می‌گیرد و واکنش مورد نظر به وقوع می‌پیوندد. این جایگاه خاص جایگاه فعال نامیده می‌شود.



نمایش ساده‌ای از شیوه عمل آنزیم‌ها به عنوان کاتالیزگرهای زیستی



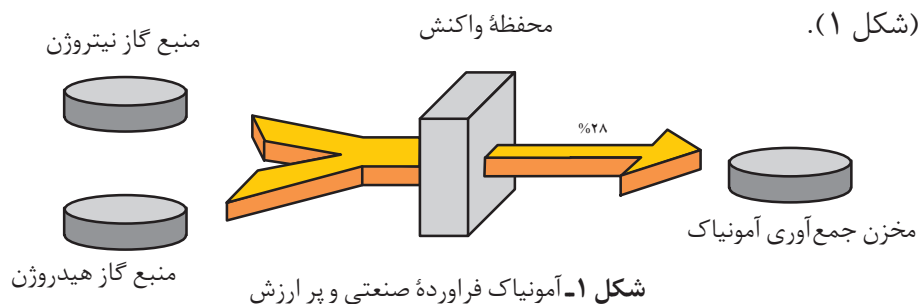
تعادل شیمیایی



گاهی در طبیعت با چشم اندازهایی روبه‌رو می‌شوید که به ظاهر ایستا ولی در باطن پویا هستند.

بی‌تردید شما نیز از دیدن مناظر زیبای طبیعت لذت می‌برید؛ اما آیا تا به حال به آنچه دیده‌اید، اندیشیده‌اید؟ برای نمونه، آیا از خود پرسیده‌اید که چرا به رغم وجود جریان آب رودخانه، حجم آب درون حوضچه‌های آبی ثابت باقی می‌ماند؟ این ثبات را چگونه می‌توان توجیه کرد؟

واکنش‌هایی که تاکنون بررسی کردید، همگی تا جایی پیش می‌روند که تقریباً همه واکنش‌دهنده (ها) به فراورده (ها) تبدیل می‌شوند. گویی به طور کامل انجام می‌شوند یا تا مرز کامل شدن پیش می‌روند. برای نمونه، سوختن گاز شهری (متان) در اجاق، بخاری و ... از این دسته واکنش‌هاست؛ اما در طبیعت، آزمایشگاه و صنعت اغلب واکنش‌ها به طور کامل پیش نمی‌روند؛ بلکه تا حدی پیش می‌روند و پس از آن مقدار فراورده (ها) دیگر افزایش نمی‌یابد. از این رو، تولید و تهیه مقدار زیادی از فراورده‌ها در چنین واکنش‌هایی بسیار دشوار است. برای نمونه، واکنش بین گازهای هیدروژن و نیتروژن در شرایط مناسب فقط تا تولید ۲۸ درصد مولی آمونیاک در مخلوط، پیش می‌رود. در واقع آمونیاک به مقدار کمی تولید می‌شود و واکنش‌دهنده‌ها به مقدار زیادی درون ظرف واکنش باقی می‌مانند (شکل ۱).



آمونیاک ماده‌پرازشی در صنعت است و در تهیه کودهای شیمیایی، مواد منفجره و مواد شیمیایی صنعتی - تجاری بسیاری به کار می‌رود.

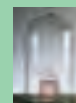
با این توصیف به نظر شما برای تولید مقدار بیشتری آمونیاک چه باید کرد؟ آشنایی با مفاهیمی مانند برگشت‌پذیری، تعادل شیمیایی، واکنش تعادلی و همچنین درک اثر عوامل گوناگون مانند دما، فشار و ... بر تعادل‌های شیمیایی می‌تواند راهکار مناسبی ارائه دهد.

برگشت‌پذیری

می‌دانید که واکنش‌های سوختن تنها در یک جهت پیش می‌روند و برگشت‌ناپذیرند، در حالی که برخی واکنش‌ها افزون بر پیشرفت در جهت رفت می‌توانند در جهت برگشت نیز پیش بروند (شکل ۲). در این واکنش‌ها فراورده‌ها می‌توانند به واکنش‌دهنده‌ها نیز تبدیل شوند.



الف) تبدیل مس (II) سولفات پنج آب به مس (II) سولفات خشک





ب) تبدیل گاز بی‌رنگ N_2O_4 به گاز قهوه‌ای رنگ NO_2
شکل ۲- واکنش‌های برگشت‌پذیر

خود را بیازمایید

الف) معادله شیمیایی واکنش‌های انجام شده در شکل ۲ را بنویسید.
ب) برای تبدیل مس (II) سولفات خشک به مس (II) سولفات پنج‌آبه چه پیشنهادی دارید؟ توضیح دهید.
پ) اگر ظرف حاوی گاز قهوه‌ای رنگ NO_2 را در یخچال قرار دهیم، چه رخ می‌دهد؟ توضیح دهید.

فکر کنید

۱- با توجه به شکل‌های زیر به پرسش‌ها پاسخ دهید.

پدیده‌های فیزیکی مانند تغییر حالت ماده (ذوب و انجماد- تبخیر و میعان - فرازش و چگالش) برگشت‌پذیرند.



(۲)



(۱)

الف) در کدام سامانه می‌توان گفت تنها فرایند تبخیر انجام می‌شود؟ چرا؟
ب) در کدام سامانه امکان انجام همزمان فرایندهای تبخیر و میعان وجود دارد؟ توضیح دهید.

۲- آزمایش نشان می‌دهد که پس از مدتی حجم آب و فشار بخار درون سامانه (۲) ثابت می‌ماند.

الف) با توجه به اینکه فرایندهای تبخیر و میعان در این سامانه پیوسته انجام می‌شوند، ثابت ماندن حجم آب و فشار بخار را از دیدگاه مولکولی توجیه کنید.

ب) شیمی‌دان‌ها به چنین سامانه‌ای، **سامانه تعادلی** می‌گویند. ویژگی‌های یک

سامانه تعادلی را بیان کنید.



برقراری تعادل:

$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$ درون یک سامانه بسته در دمای ثابت.

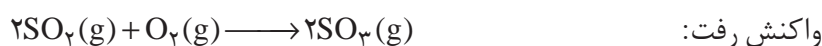


تعادل های شیمیایی

دریافتید که تبخیر یک مایع در سامانه بسته پس از مدتی به وضعیت ویژه ای می رسد؛ وضعیتی که در آن سرعت تبخیر با سرعت میعان برابر می شود. در این حالت، می گوئیم که میان مایع و بخار آن تعادل برقرار شده است. تعادل میان یک مایع با بخار آن نمونه ای از تعادل فیزیکی است.



تغییرهایی که در این گونه تعادل ها رخ می دهند، تغییرهای فیزیکی هستند. چنین رفتاری در واکنش های شیمیایی برگشت پذیر نیز مشاهده می شود. یکی از واکنش های شیمیایی برگشت پذیر مهم، واکنش گاز گوگرد دی اکسید با گاز اکسیژن و تشکیل گاز گوگرد تری اکسید است.



این واکنش برگشت پذیر است. بنابراین، واکنش برگشت آن نیز انجام می شود.

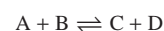


اکنون در نظر بگیرید که در ظرف واکنش، دو مول $\text{SO}_2(\text{g})$ و یک مول $\text{O}_2(\text{g})$ با هم مخلوط شده اند. در این حالت، تنها واکنش رفت انجام می شود، (شکل ۳-الف). چون در شروع واکنش، غلظت $\text{SO}_2(\text{g})$ و $\text{O}_2(\text{g})$ زیاد است، واکنش رفت با سرعت انجام خواهد شد. برای اینکه واکنش برگشت انجام شود، باید دو مولکول گوگرد تری اکسید با هم برخورد کنند؛ اما در زمان شروع واکنش، غلظت گوگرد تری اکسید صفر است. بنابراین، سرعت واکنش برگشت صفر خواهد بود (شکل ۳-الف).

با گذشت زمان، به طور مرتب تعدادی از مولکول های واکنش دهنده (SO_2 و O_2) با هم واکنش می دهند که این موجب می شود غلظت واکنش دهنده ها به تدریج کاهش و غلظت فراورده (SO_3) به تدریج افزایش یابد. کاهش تدریجی غلظت واکنش دهنده ها منجر به کاهش تدریجی سرعت واکنش رفت و افزایش تدریجی غلظت فراورده، منجر به افزایش تدریجی سرعت واکنش برگشت می شود (شکل ۳-ب).

سرانجام، زمانی فرا می رسد که سرعت واکنش رفت با سرعت واکنش برگشت برابر می شود. در این حالت، می گویند که در سامانه $\text{SO}_2 - \text{O}_2 - \text{SO}_3$ تعادل برقرار شده است (شکل ۳-پ).

در تعادل شیمیایی



به واکنش

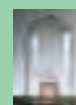


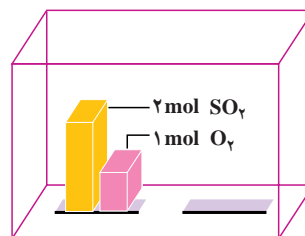
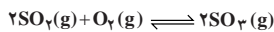
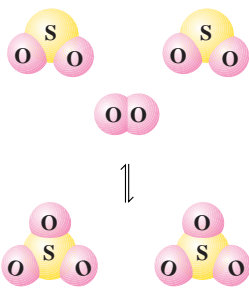
واکنش رفت و به واکنش



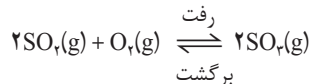
واکنش برگشت می گویند.

واکنش گاز گوگرد دی اکسید با گاز اکسیژن و تشکیل گاز گوگرد تری اکسید مرحله مهمی در فرایند مجاورت برای تولید صنعتی ماده پرازش سولفوریک اسید (H_2SO_4) است. واکنش یادشده در مجاور کاتالیزگر پلاتین یا وانادیم (V) اکسید، $\text{V}_2\text{O}_5(\text{s})$ ، انجام می شود. آیا می دانید که این اسید نخستین بار توسط چه کسی و چگونه تهیه شد؟ با جست و جو در شبکه جهانی وب پاسخ این پرسش را بیابید و نتیجه را در کلاس ارائه دهید.



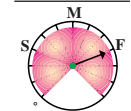


در زمان شروع، تنها واکنش میان مولکول‌های SO_2 و O_2 روی می‌دهد.

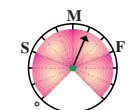


در این مثال برای یافتن درک روشن‌تری از چگونگی فرار سیدن تعادل از یک دستگاه فرضی به نام «سرعت سنج» استفاده می‌شود. این سرعت سنج می‌تواند سرعت واکنش‌های رفت و برگشت را به صورت «صفر»، آهسته (S)، متوسط (M) و سریع (F) نشان دهد.

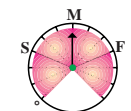
واکنش رفت



در آغاز واکنش

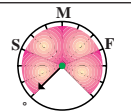


پس از مدتی

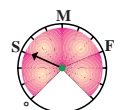


در هنگام تعادل

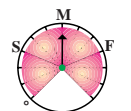
واکنش برگشت



در آغاز واکنش



پس از مدتی

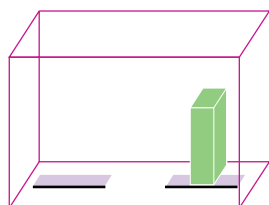


در هنگام تعادل

شکل ۳- بررسی سرعت واکنش تعادلی تشکیل گاز SO_3

برای اینکه نشان دهیم میان واکنش‌های رفت و برگشت، تعادل برقرار شده است از نماد \rightleftharpoons (بخوانید: در تعادل با) استفاده می‌کنیم. در تعادل، غلظت واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌ها ثابت می‌شود. از این رو، چنین به نظر می‌رسد که واکنش «متوقف» شده است؛ اما چنین نیست و همچنان واکنش‌های رفت و برگشت با سرعتی برابر در حال انجام شدن هستند. از این رو می‌گوییم، تعادل پویا است؛ یعنی در سطح میکروسکوپی، همواره تبدیل مواد به یکدیگر در حال انجام شدن است.

خود را بیازمایید



این ظرف تنها با گاز SO_3 پر شده است.

۱- مطابق شکل روبه‌رو، در یک دمای مشخص، ظرف

واکنش که در ابتدا فقط دارای گاز SO_3 بود، پس از مدتی

مطابق واکنش $2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$ در آن،

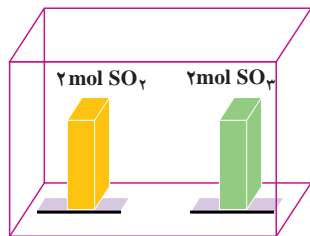
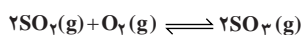
تعادلی شامل گازهای SO_3 ، O_2 و SO_2 برقرار می‌شود.

چگونگی برقراری تعادل را در این سامانه با رسم شکل

سرعت سنج‌ها توضیح دهید.



۲- مطابق شکل زیر، ظرف واکنش دارای دو مول گاز SO_2 و دو مول گاز SO_3 است. کدام مجموعه از «سرعت سنج‌ها» به درستی وضعیت واکنش زیر را در زمان شروع و زمان برقراری تعادل نشان می‌دهد؟ دلیل انتخاب خود و دلیل نادرست بودن دیگر گزینه‌ها را توضیح دهید.



در آغاز واکنش

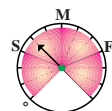
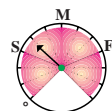
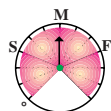
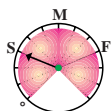
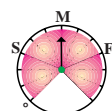
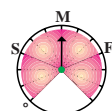
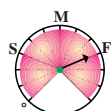
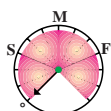
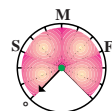
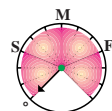
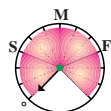
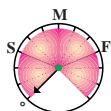
در هنگام تعادل

واکنش رفت

واکنش برگشت

واکنش رفت

واکنش برگشت



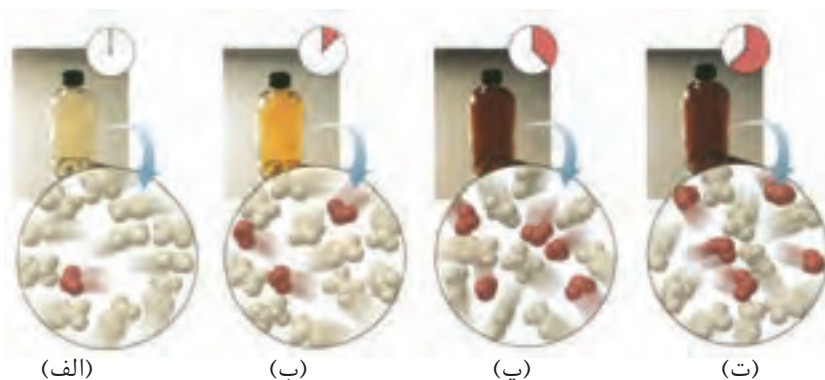
سرعت واکنش رفت

سرعت واکنش برگشت

سرعت واکنش رفت

سرعت واکنش برگشت

۳- شکل‌های زیر پیشرفت واکنش تبدیل گاز N_2O_4 به گاز NO_2 را در زمان‌های گوناگون نشان می‌دهد. آیا این سامانه به تعادل رسیده است؟ توضیح دهید.



(الف)

(ب)

(پ)

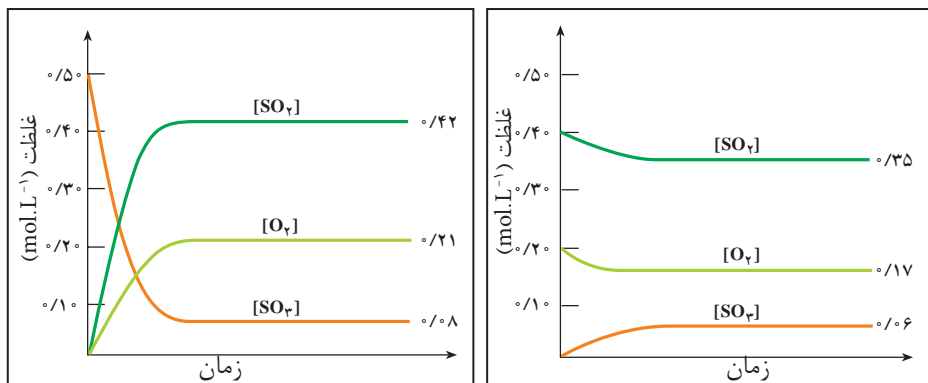
(ت)

فکر کنید

۱- دو نمودار صفحه بعد، تغییر غلظت هریک از گونه‌های شرکت کننده تا برقراری تعادل $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ در دمای 1227°C را نشان می‌دهند. با دقت



به این نمودارها نگاه کنید و سپس به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید.



نمودار ۱

نمودار ۲

- الف) در کدام نمودار، غلظت آغازی $\text{SO}_2(\text{g})$ و $\text{O}_2(\text{g})$ صفر است؟
 ب) در کدام نمودار، غلظت آغازی $\text{SO}_3(\text{g})$ صفر است؟
 پ) آیا گونه‌ای وجود دارد که به طور کامل مصرف شده باشد؟
 ت) روی دو نمودار، زمان شروع برقراری تعادل را نشان دهید.
 ث) جدول زیر را کامل کنید (توجه: در ستون انتهایی، غلظت‌های تعادلی را قرار دهید).

شماره نمودار	گونه‌های شرکت کننده در واکنش	غلظت آغازی (mol. L^{-1})	غلظت تعادلی (mol. L^{-1})	$\frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}$
۱	$\text{SO}_2(\text{g})$ $\text{O}_2(\text{g})$ $\text{SO}_3(\text{g})$			
۲	$\text{SO}_2(\text{g})$ $\text{O}_2(\text{g})$ $\text{SO}_3(\text{g})$			

ج) رابطه معناداری میان غلظت‌های تعادلی واکنش دهنده‌ها و فرآورده در سامانه $\text{SO}_2 - \text{O}_2 - \text{SO}_3$ پیشنهاد کنید.

چ) آیامی توان نتیجه گرفت که برای واکنش تعادلی $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ در یک دمای معین، نسبت حاصل ضرب غلظت تعادلی فرآورده‌ها هریک به توان ضریب استوکیومتری، به حاصل ضرب غلظت تعادلی واکنش دهنده‌ها هر یک به توان ضریب

استوکیومتری، همواره مقدار ثابتی است؟
 به عبارت دیگر:

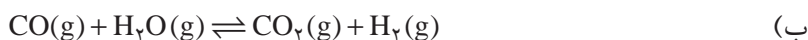
$$\text{مقداری ثابت} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

ح) اگر این رابطه، عبارت ثابت تعادل واکنش و مقدار عددی حاصل از جایگزین

کردن غلظت‌های تعادلی در این عبارت ثابت تعادل باشد، آیا ثابت تعادل دارای یکا خواهد بود؟ آیا همواره یکای آن برای همه واکنش‌ها یکسان است؟

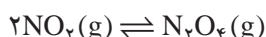


۲- برای هر یک از واکنش‌های تعادلی زیر عبارت ثابت تعادل را بنویسید و یکای آن را تعیین کنید.



بیشتر بدانید

به کمک اصول سینتیک شیمیایی که در بخش اول آموخته‌اید، می‌توان ثابت تعادل یک واکنش تعادلی را به دست آورد. برای این منظور، واکنش زیر را در نظر بگیرید.



از آنجا که در این واکنش تعادلی واکنش‌های رفت و برگشت جزو واکنش‌های بنیادی هستند، می‌توانیم سرعت واکنش‌های رفت و برگشت را به صورت زیر بنویسیم:



توجه داریم که $k_{\text{رفت}}$ و $k_{\text{برگشت}}$ به ترتیب ثابت‌های سرعت واکنش‌های رفت و برگشت هستند. می‌دانیم که در هنگام تعادل، سرعت واکنش رفت با سرعت واکنش برگشت برابر می‌شود.

$$R(\text{واکنش رفت}) = R(\text{واکنش برگشت})$$

بنابراین، می‌توان نوشت:

$$k_{\text{رفت}} [\text{NO}_2]^2 = k_{\text{برگشت}} [\text{N}_2\text{O}_4]$$

این برابری را می‌توان به شکل زیر نیز نشان داد:

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

در یک دمای معین، $k_{\text{رفت}}$ و $k_{\text{برگشت}}$ هر دو مقدار ثابتی هستند، از این رو، نیز مقدار ثابتی است. این مقدار ثابت، همان ثابت تعادل (K) است.

ثابت تعادل را با حرف K یا K_{eq} نشان می‌دهند.

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



تعدادل‌های همگن و ناهمگن

تا اینجا، تعدادل‌هایی بررسی شد که تنها شامل مواد در حالت گازی بودند. اما این بدان معنا نیست که در تعدادل‌ها، ماده به حالت‌های دیگر مشاهده نمی‌شود. در **تعدادل همگن** همهٔ مواد شرکت‌کننده در تعدادل، در یک فاز هستند. برای نمونه، در تعدادل گازی هستند. از این رو، این واکنش تعدادلی، همگن به‌شمار می‌رود.

در **تعدادل ناهمگن**، مواد شرکت‌کننده در تعدادل در فازهای متفاوتی قرار دارند. برای نمونه، هرگاه کلسیم کربنات جامد در سامانهٔ بسته‌ای گرم شود، تعدادل زیر میان این ترکیب و فراورده‌های حاصل از تجزیهٔ گرمایی آن برقرار می‌شود (شکل ۴).



این تعدادل، نمونه‌ای از یک تعدادل ناهمگن سه‌فازی است. (این فازها کدام‌اند؟) عبارت ثابت تعدادل برای این واکنش تعدادلی به‌صورت زیر است:

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

از آنجا که غلظت جامد یا مایع خالص ثابت است، رابطهٔ بالا را می‌توان به‌صورت زیر

بازنویسی کرد:

$$\underbrace{K'[\text{CaCO}_3]}_K = [\text{CO}_2] \Rightarrow K = [\text{CO}_2]$$

این روند نشان می‌دهد که هنگام نوشتن عبارت ثابت تعدادل از نوشتن غلظت مواد جامد و مایع خالص صرف‌نظر می‌کنیم، گویی این مقادیر ثابت در مقدار ثابت تعدادل گنجانده شده است.

توجه به این نکته ضروری است که اگرچه مقدار ثابت تعدادل به مقدار $\text{CaCO}_3(\text{s})$ و $\text{CaO}(\text{s})$ موجود بستگی ندارد؛ اما حضور آنها برای برقراری تعدادل الزامی است (شکل ۴).

خود را بیازمایید

همگن یا ناهمگن بودن هریک از تعدادل‌های زیر را مشخص کنید، سپس عبارت ثابت تعدادل را برای آنها بنویسید و در تعدادل‌های ناهمگن تعداد فازها را مشخص کنید.



(الف)

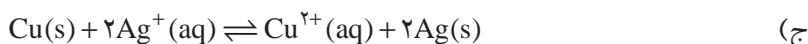
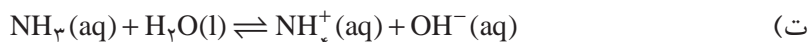


(ب)

شکل ۴- اگرچه مقدار $\text{CaCO}_3(\text{s})$ و $\text{CaO}(\text{s})$ در حالت (الف) و (ب) متفاوت است؛ اما تا زمانی که دما در دو حالت یکسان باشد، فشار تعدادلی $\text{CO}_2(\text{g})$ در آنها برابر خواهد بود.

غلظت یک مادهٔ جامد یا مایع خالص، از تقسیم چگالی ماده بر جرم مولی آن به‌دست می‌آید. چگالی مادهٔ جامد یا مایع خالص در هر دمای معینی ثابت است. از این رو، غلظت چنین ماده‌ای بدون توجه به مقدار آن ثابت خواهد بود.





محاسبه ثابت تعادل

پیش از این دیدید که با قرار دادن غلظت های تعادلی در عبارت ثابت تعادل، می توان K را به دست آورد. برای نمونه، در دمای 100°C ، تعادل $\text{N}_2\text{O}_4\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_2\text{(g)}$ درون سامانه بسته ای به حجم دو لیتر برقرار است. اگر مقدار NO_2 و N_2O_4 در این سامانه تعادلی به ترتیب برابر با $2/5$ و 1 مول باشد، ثابت تعادل در این دما برابر با 0.2 mol.L^{-1} خواهد شد؛ زیرا:

$$[\text{NO}_2] = \frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0.5 \text{ mol.L}^{-1}, \quad [\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{2/5 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 1/25 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(0.5 \text{ mol.L}^{-1})^2}{(1/25 \text{ mol.L}^{-1})} = 0.2 \text{ mol.L}^{-1}$$

اما اغلب، غلظت های تعادلی همه گونه های شرکت کننده در تعادل در دسترس نیست. در این موارد اگر غلظت برخی گونه ها معلوم باشد، می توان با بهره گیری از استوکیومتری واکنش، غلظت های تعادلی دیگر گونه ها را محاسبه کرد.

نمونه حل شده

در سامانه بسته ای به حجم $1/0 \text{ L}$ و با دمای 250°C ، $3/0$ مول $\text{PCl}_5\text{(g)}$ وارد می شود. پس از برقراری تعادل $\text{PCl}_5\text{(g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_3\text{(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$ ، $2/5$ مول $\text{PCl}_3\text{(g)}$ سامانه وجود دارد. ثابت تعادل را در این دما حساب کنید.

پاسخ

نخست، غلظت آغازی هر سه گاز را حساب می کنیم.

$$[\text{PCl}_5] = \frac{3/0 \text{ mol}}{1/0 \text{ L}} = 3/0 \text{ mol.L}^{-1}, \quad [\text{PCl}_3] = 0 \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{و} \quad [\text{Cl}_2] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$$

با توجه به اطلاعات مسئله، می توانیم غلظت تعادلی $\text{PCl}_3\text{(g)}$ را حساب کنیم.

$$[\text{PCl}_3] = \frac{2/5 \text{ mol}}{1/0 \text{ L}} = 2/5 \text{ mol.L}^{-1}$$



با توجه به این داده‌ها جدول زیر را رسم می‌کنیم.



غلظت آغازی	۰	۰	۰/۳۰
تغییر غلظت	؟	؟	؟
غلظت تعادلی	۰/۲۵	؟	؟

علامت (-) نشان دهندهٔ مصرف شدن و علامت (+) نشان دهندهٔ تشکیل شدن ماده طی واکنش است.

چون در آغاز واکنش غلظت $\text{PCl}_3(\text{g})$ برابر با صفر و در تعادل غلظت آن برابر 0.25 mol.L^{-1} است، تغییری که در غلظت $\text{PCl}_3(\text{g})$ به وجود آمده، همان 0.25 mol.L^{-1} است. از آنجا که مطابق معادلهٔ واکنش، به ازای تشکیل ۱ مول $\text{PCl}_3(\text{g})$ ، ۱ مول $\text{Cl}_2(\text{g})$ نیز تشکیل می‌شود، نتیجه می‌گیریم که غلظت $\text{Cl}_2(\text{g})$ تولید شده با غلظت $\text{PCl}_3(\text{g})$ تولید شده، برابر است. آشکار است که تغییر غلظت $\text{Cl}_2(\text{g})$ برابر با 0.25 mol.L^{-1} خواهد شد. از سوی دیگر با توجه به معادلهٔ موازنه شده می‌توان گفت که برای تولید ۱ مول $\text{PCl}_3(\text{g})$ ، باید ۱ مول $\text{PCl}_5(\text{g})$ مصرف شود. از این رو، تغییر غلظت $\text{PCl}_5(\text{g})$ برابر 0.25 mol.L^{-1} خواهد شد. بنابراین، غلظت تعادلی $\text{PCl}_5(\text{g})$ برابر $0.30 - 0.25 = 0.05 \text{ mol.L}^{-1}$ می‌شود.



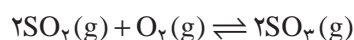
غلظت آغازی	۰	۰	۰/۳۰
تغییر غلظت	+۰/۲۵	+۰/۲۵	-۰/۲۵
غلظت تعادلی	۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۰۵

سرانجام، با قرار دادن غلظت‌های تعادلی در عبارت ثابت تعادل، مقدار ثابت تعادل به دست می‌آید.

$$K = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{(0.25 \text{ mol.L}^{-1})(0.25 \text{ mol.L}^{-1})}{(0.05 \text{ mol.L}^{-1})} = 1.25 \text{ mol.L}^{-1}$$

خود را بیازمایید

در سامانهٔ بسته‌ای به حجم 2.0 L در یک دمای معین، 0.2 مول $\text{SO}_2(\text{g})$ و 0.18 مول $\text{O}_2(\text{g})$ باهم واکنش می‌دهند. پس از برقراری تعادل، 0.16 مول $\text{SO}_2(\text{g})$ در محفظه وجود دارد. در این دما، ثابت تعادل را حساب کنید. معادلهٔ واکنش انجام شده عبارت است از:



محاسبه غلظت‌های تعادلی

در قسمت قبل چگونگی محاسبه ثابت تعادل یک واکنش را با بهره‌گیری از غلظت‌های تعادلی فراگرفتید. در این قسمت می‌خواهیم با بهره‌گیری از ثابت تعادل، غلظت‌های تعادلی را حساب کنیم.

نمونه حل شده

واکنش زیر را در نظر بگیرید:



چنانچه در سامانه بسته‌ای به حجم $1/00\text{ L}$ در دمای 425°C ، مقدار $1/00$ مول گاز کربن مونواکسید با $1/00$ مول بخار آب واکنش دهد، غلظت‌های تعادلی همه گونه‌های شرکت کننده در تعادل را حساب کنید.

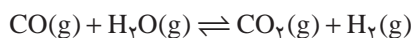
پاسخ

نخست، غلظت آغازی مواد شرکت کننده در واکنش را حساب می‌کنیم:

$$[\text{CO}] = \frac{1/00 \text{ mol}}{1/00 \text{ L}} = 1/00 \text{ mol.L}^{-1}, \quad [\text{H}_2\text{O}] = \frac{1/00 \text{ mol}}{1/00 \text{ L}} = 1/00 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{CO}_2] = 0/00 \text{ mol.L}^{-1}, \quad [\text{H}_2] = 0/00 \text{ mol.L}^{-1}$$

مطابق معادله موازنه شده واکنش، به ازای مصرف $1/00$ مول از هر واکنش دهنده، $1/00$ مول از هریک از فراورده‌ها تشکیل می‌شود. از این رو، اگر تغییر غلظت گاز CO (و نیز بخار آب) برای رسیدن به تعادل را $-x$ در نظر بگیریم، میزان تغییر غلظت هریک از گازهای CO_2 و H_2 برای رسیدن به تعادل، $+x$ خواهد شد. این اطلاعات را در جدول زیر وارد می‌کنیم.



1/00	1/00	0	0	غلظت آغازی
-x	-x	+x	+x	تغییر غلظت
1/00-x	1/00-x	x	x	غلظت تعادلی

غلظت‌های تعادلی را در عبارت ثابت تعادل قرار می‌دهیم:

$$K = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{(x)(x)}{(1/00-x)(1/00-x)} = \frac{x^2}{(1/00-x)^2} = 9/00$$

از دو طرف معادله، جذر می‌گیریم و x را به دست می‌آوریم:



$$\frac{x}{1/00 - x} = 3/00 \Rightarrow x = 0/75$$

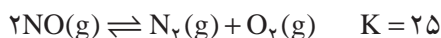
با مشخص شدن x ، غلظت‌های تعادلی را حساب می‌کنیم:

$$[\text{CO}_2] = [\text{H}_2] = 0/75 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = 1/00 - 0/75 = 0/25 \text{ mol.L}^{-1}$$

خود را بیازمایید

۱- واکنش زیر را در نظر بگیرید.



اگر در سامانه بسته‌ای به حجم $1/00 \text{ L}$ در دمای معینی، مقدار $3/00$ مول $\text{NO}(\text{g})$ وارد شود، غلظت تعادلی همه گونه‌های شرکت کننده در تعادل را حساب کنید.

۲- در دمای 15°C ، ثابت تعادل واکنش $\text{I}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{IBr}(\text{g})$ برابر با 225

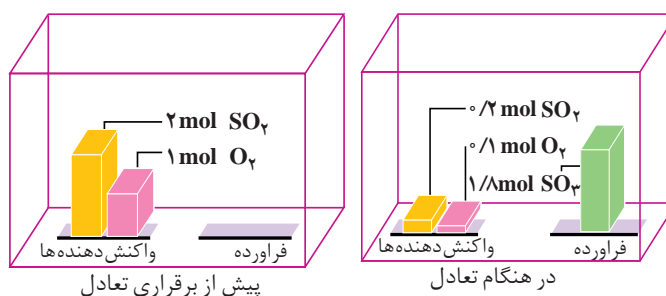
است. اگر $0/51$ مول IBr در سامانه بسته‌ای به حجم $3/00 \text{ L}$ وارد شود، چند مول از هر یک از گونه‌های شرکت کننده در تعادل وجود خواهد داشت؟

تفسیر ثابت تعادل

تا اینجا با برخی از واکنش‌های تعادلی آشنا شدیم. اکنون این پرسش مطرح می‌شود که مقدار عددی ثابت تعادل چه اطلاعاتی در اختیار ما می‌گذارد؟ بار دیگر، سامانه $\text{SO}_2 - \text{O}_2 - \text{SO}_3$ را در نظر بگیرید. مقدار عددی ثابت تعادل این واکنش در یک دمای مشخص برابر با 810 است.



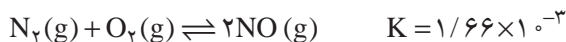
چنان که در ظرفی به حجم $1/00 \text{ L}$ مقدار $2/00$ مول گاز گوگرد دی‌اکسید و $1/00$ مول گاز اکسیژن باهم مخلوط شوند، پس از برقراری تعادل، مقدار گاز SO_3 از مقدار دو گاز دیگر بیشتر خواهد بود. به بیان دیگر، مقدار قابل توجهی از واکنش دهنده‌ها به فراورده تبدیل شده‌اند. در این حالت، می‌گوییم تعادل در سمت راست یا سمت فراورده‌ها قرار دارد (شکل ۵).



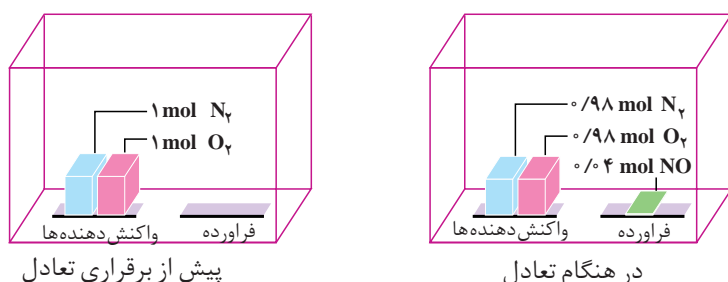
شکل ۵- برقراری تعادل در سامانه $\text{SO}_2 - \text{O}_2 - \text{SO}_3$
 $(2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g}))$



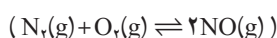
مقدار عددی ثابت تعادل برای واکنش گاز نیتروژن با گاز اکسیژن و تشکیل گاز نیتروژن مونواکسید در دمای 27°C برابر با $1/66 \times 10^{-3}$ است.



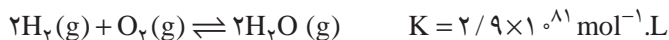
چنان که در ظرفی به حجم $1/100 \text{ L}$ مقدار $1/100$ مول گاز نیتروژن و $1/100$ مول گاز اکسیژن مخلوط شود، پس از برقراری تعادل، مقدار ناچیزی گاز نیتروژن مونواکسید تشکیل می‌شود. به بیان دیگر، مقدار کمی از واکنش دهنده‌ها به فراورده تبدیل شده است. در این حالت، می‌گوییم تعادل در سمت چپ یا سمت واکنش دهنده‌ها قرار دارد (شکل ۶).



شکل ۶- برقراری تعادل در سامانه $\text{N}_2-\text{O}_2-\text{NO}$



از سوی دیگر، گاهی با واکنش‌هایی روبه‌رو می‌شویم که مقدار عددی ثابت تعادل آنها «بسیار بزرگ» یا «بسیار کوچک» است. برای نمونه، به واکنش گاز هیدروژن و گاز اکسیژن و تشکیل بخار آب در دمای 25°C توجه کنید:



چنان که $2/10$ مول گاز هیدروژن با $1/10$ مول گاز اکسیژن واکنش دهد، پس از برقراری تعادل، مقدار بسیار ناچیزی از آنها در سامانه بسته باقی می‌ماند. در واقع، واکنش یاد شده، نمونه‌ای از **واکنش‌های کامل** است. واکنش‌هایی که در آنها یک یا چند واکنش دهنده به طور کامل مصرف می‌شود. به طور کلی، **اگر مقدار عددی ثابت تعادل واکنشی بسیار بزرگ باشد، آن واکنش تا کامل شدن یا مرز کامل شدن پیش می‌رود.** در این صورت، می‌توان با بهره‌گیری از اصول استوکیومتری، محاسبه‌های کمی را برای واکنش یادشده انجام داد.

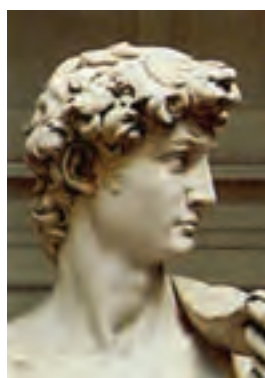
اکنون، واکنش تجزیه سنگ آهک را در دمای 25°C مورد بررسی قرار می‌دهیم. مقدار عددی ثابت تعادل این واکنش ($7/8 \times 10^{-25} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)، به ما می‌گوید که مقدار $\text{CO}_2(\text{g})$ در تعادل با $\text{CaCO}_3(\text{s})$ و $\text{CaO}(\text{s})$ بسیار ناچیز است. گویی در دمای 25°C واکنش رفت انجام نمی‌شود. به عبارت دیگر، سنگ آهک در دمای معمولی تجزیه نمی‌شود.



محاسبه‌های کمی معرفی شده در بخش ۱ کتاب شیمی (۳) با فرض کامل بودن واکنش‌ها بیان شده است.

قسمت عمده سنگ آهک را $\text{CaCO}_3(\text{s})$ تشکیل می‌دهد.



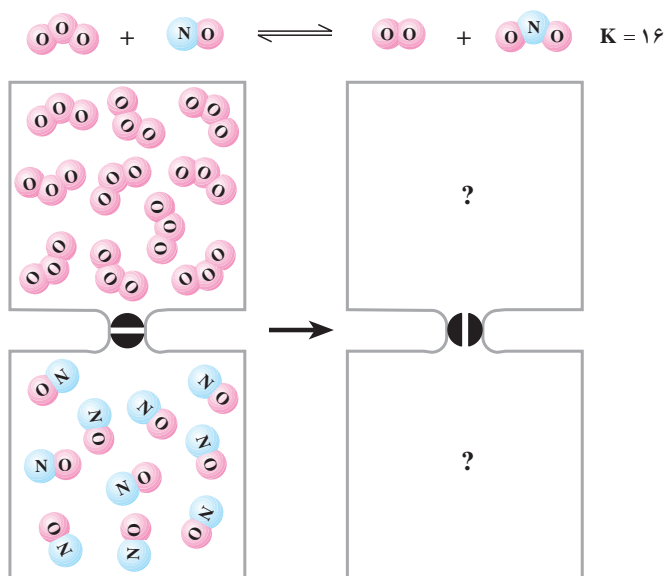


مجسمهٔ مرمرین حضرت داوود (ع) که به دست میکلائز ساخته شده است، از زمان ساخت آن (۱۵۰۴ میلادی) تا به امروز تغییر محسوسی نداشته است. این خود دلیلی آشکار بر پیشرفت بسیار ناچیز تجزیهٔ $\text{CaCO}_3(\text{s})$ در دمای 25°C است. سنگ‌های مرمر $\text{CaCO}_3(\text{s})$ تقریباً خالص هستند.

براین نکته تأکید می‌شود، هنگامی می‌توان از عبارت ثابت تعادل استفاده کرد که واکنش برگشت پذیر به تعادل رسیده باشد؛ اما اینکه چه موقع، تعادل برقرار می‌شود بستگی به سرعت واکنش‌ها دارد. برای نمونه، مقدار K برای واکنش $\text{H}_2(\text{g})$ با $\text{O}_2(\text{g})$ در دمای 25°C ، بسیار بزرگ است. این حقیقت حکایت از آن دارد که واکنش تا کامل شدن پیش می‌رود؛ اما چون انرژی فعالسازی واکنش زیاد است، سرعت واکنش آن قدر آهسته خواهد بود که هرگز در دمای 25°C به تعادل نمی‌رسد. البته اگر مخلوط واکنش گرم شود یا به کمک جرقه آتش بگیرد یا کاتالیزگری به کار برده شود، واکنش به شکل انفجاری انجام می‌شود. شیمی‌دان‌ها می‌گویند که واکنش $\text{H}_2(\text{g})$ با $\text{O}_2(\text{g})$ در 25°C از نظر ترمودینامیکی مساعد است (مقدار عددی ثابت تعادل آن بزرگ است)؛ اما به‌طور سینتیکی کنترل می‌شود (سرعت بسیار کم مانع از انجام شدن آن می‌شود).

فکر کنید

۱- در هر یک از دو محفظهٔ زیر، گازی محبوس شده است که در صورت مخلوط شدن در دمای معین، مطابق شکل زیر با هم واکنش می‌دهند.



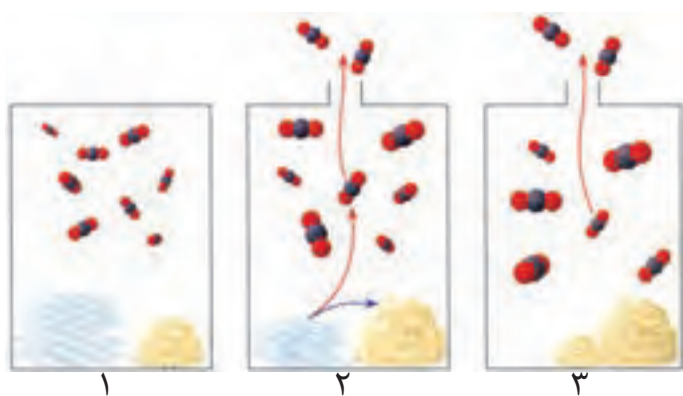
تصویر مخلوط را پس از برقراری تعادل رسم کنید.

توجه: حجم هر محفظه را یک لیتر و هر ذره را هم‌ارز با 1 mol در نظر بگیرید.

۲- در صنعت، از گرما دادن به کلسیم کربنات جامد در کوره‌ای با دمای حدود 827°C ، کلسیم اکسید جامد را به دست می‌آورند.



با دقت به شکل های زیر نگاه کنید و سپس به پرسش های مطرح شده پاسخ دهید.



الف) در کدام شکل، این تعادل برقرار شده است؟

ب) در کدام شکل، تعادل در حال جابه جا شدن به سمت تولید کلسیم اکسید است؟

پ) در کدام شکل، واکنش کامل شده است؟

ت) با توجه به این شکل ها، چه روشی برای کامل کردن واکنش های تعادلی پیشنهاد

می کنید؟

پیش بینی جهت پیشرفت واکنش

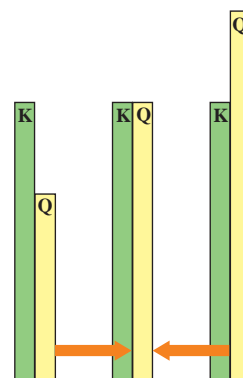
فرض کنید که $2/00$ مول $H_2(g)$ ، $1/00$ مول $N_2(g)$ و $2/00$ مول $NH_3(g)$ در سامانه بسته ای به حجم $1/00$ L در دمای $25^\circ C$ باهم مخلوط شوند. به نظر شما برای برقراری تعادل، $N_2(g)$ با $H_2(g)$ واکنش می دهد و $NH_3(g)$ را تولید می کند یا اینکه $NH_3(g)$ تجزیه می شود و بر اثر آن $H_2(g)$ و $N_2(g)$ تشکیل می شود؟ وقتی غلظت واکنش دهنده ها و فراورده ها در هر لحظه از واکنش در عبارت ثابت تعادل قرار می گیرند، آنچه به دست می آید، **خارج قسمت واکنش** نام دارد. خارج قسمت واکنش با نماد Q نشان داده می شود.

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

از مقایسه Q و K در می یابیم که خارج قسمت واکنش از نظر ظاهری مانند عبارت ثابت تعادل است، با این تفاوت که لازم نیست در خارج قسمت واکنش، غلظت های تعادلی قرار داده شود. در واقع، در صورتی که غلظت های تعادلی در خارج قسمت واکنش قرار گیرد، مقدار Q و K یکی می شود ($Q = K$). به بیان دیگر، K حالت ویژه ای از Q است.

چنان که غلظت های مولی $H_2(g)$ ، $N_2(g)$ و $NH_3(g)$ را در عبارت ثابت تعادل قرار دهیم،

خارج قسمت واکنش برابر با $5 \text{ mol}^{-1} \cdot L^2$ خواهد شد، زیرا:



مقایسه مقدار Q و K و تعیین جهت پیشروی یا جابه جایی واکنش تعادلی



$$Q = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{(2/0.0 \text{ mol.L}^{-1})^2}{(1/0.0 \text{ mol.L}^{-1})(2/0.0 \text{ mol.L}^{-1})^3} = 0.50 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2$$

اما ثابت تعادل برای واکنش تعادلی $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ در دمای 25°C برابر با $0.50 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2$ است. بنابراین، Q باید از 0.5 به 0.27 کاهش یابد تا سامانه به تعادل برسد. این کاهش در صورتی رخ می‌دهد که $[\text{NH}_3]$ کاهش و $[\text{N}_2]$ و $[\text{H}_2]$ افزایش یابد. از این رو، واکنش با تجزیه $\text{NH}_3(\text{g})$ و تشکیل $\text{N}_2(\text{g})$ و $\text{H}_2(\text{g})$ به سمت تعادل پیش خواهد رفت. به این معنا که واکنش از راست به چپ پیشروی خواهد کرد.

اینک درمی‌یابیم خارج قسمت واکنش، معیاری برای تعیین جهت پیشرفت واکنش است. برای نمونه، هنگامی که مخلوط واکنش تنها دارای واکنش دهنده‌هاست، صورت خارج قسمت واکنش برابر با صفر می‌شود ($Q=0$). از این رو، به تدریج که واکنش پیش می‌رود، غلظت فراورده‌ها افزایش و غلظت واکنش دهنده‌ها کاهش می‌یابد و در نتیجه مقدار Q زیاد خواهد شد. در لحظه‌ای که همه واکنش دهنده‌ها به فراورده‌ها تبدیل می‌شود (واکنش کامل است)، مقدار Q بی‌نهایت خواهد شد. (چرا؟)

در شرایطی که Q کمتر از K است، تعادل در صورتی برقرار می‌شود که واکنش رفت در مقایسه با واکنش برگشت به میزان بیشتری روی دهد تا سرانجام Q با K برابر شود.

نمونه حل شده

در دمای 427°C ، ثابت تعادل واکنش زیر برابر 54 است:



چنان که غلظت $\text{HI}(\text{g})$ ، $\text{H}_2(\text{g})$ و $\text{I}_2(\text{g})$ به ترتیب، برابر 0.50 ، $3/0.0$ و $3/5$ مولار باشد، آیا این مخلوط گازی در تعادل خواهد بود؟ اگر پاسخ منفی است، جهت پیشرفت واکنش تا رسیدن به تعادل را مشخص کنید.

پاسخ

برای اینکه مشخص کنیم این مخلوط گازی در تعادل است یا خیر، مقدار Q را حساب می‌کنیم.

$$Q = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{(3/0.0 \text{ mol.L}^{-1})(3/5 \text{ mol.L}^{-1})}{(0.50 \text{ mol.L}^{-1})^2} = 42$$

با مقایسه مقدار Q (42) و مقدار K (54) متوجه می‌شویم که Q کمتر از K است. بنابراین،



مخلوط گازی در تعادل نیست. برای برقراری تعادل، باید واکنش رفت در مقایسه با واکنش برگشت به میزان بیشتری انجام شود؛ به این معنا که HI(g) باید به H₂(g) و I₂(g) تجزیه شود.

خود را بیازمایید

۱- در دمای ۱۰۰۰°C ثابت تعادل واکنش $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ برابر با $3/6 \text{ mol}^{-1} \cdot L$ است. در کدام حالت داده شده، مخلوط در تعادل نیست؟ در این مورد، جهت پیشرفت واکنش تا رسیدن به تعادل را مشخص کنید.

الف) $[SO_2] = 1/0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $[O_2] = 2/0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $[SO_3] = 3/0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

ب) $[SO_2] = 2/0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $[O_2] = 2/5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $[SO_3] = 5/0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

پ) $[SO_2] = 1/0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $[O_2] = 0/1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $[SO_3] = 0/6 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

۲- جدول زیر غلظت آغازی و تعادلی شرکت کننده‌ها را در تعادل $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ در دمای ۱۰۰۰°C نشان می‌دهد. با توجه به آن به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید.

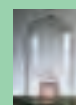
غلظت آغازی		Q	جهت پیشرفت	K	غلظت تعادلی		آزمایش
[NO ₂]	[N ₂ O ₄]				[NO ₂]	[N ₂ O ₄]	
0/00	0/10	...		0/20	0/10	0/05	۱
0/10	0/00	0/063	0/019	۲
0/09	0/03	0/27		...	0/083	0/034	۳
0/02	0/08	0/005		...	0/093	0/043	۴

الف) جدول را کامل کنید.

ب) اگر غلظت آغازی گازهای NO₂ و N₂O₄ در این سامانه یکسان و برابر با $0/2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ باشد، آیا مخلوط واکنش در تعادل است؟ توضیح دهید.

عوامل مؤثر بر تعادل

پی بردیم که با برقراری تعادل، سرعت واکنش‌های رفت و برگشت باهم برابر و غلظت مواد شرکت کننده در تعادل ثابت می‌شود. این برابری سرعت‌ها و ثابت شدن غلظت‌ها، زمانی که عاملی مزاحم تعادل نشود، پابرجا می‌ماند. عواملی چون تغییر غلظت، تغییر فشار و تغییر دما می‌توانند موجب برهم زدن تعادل شوند.

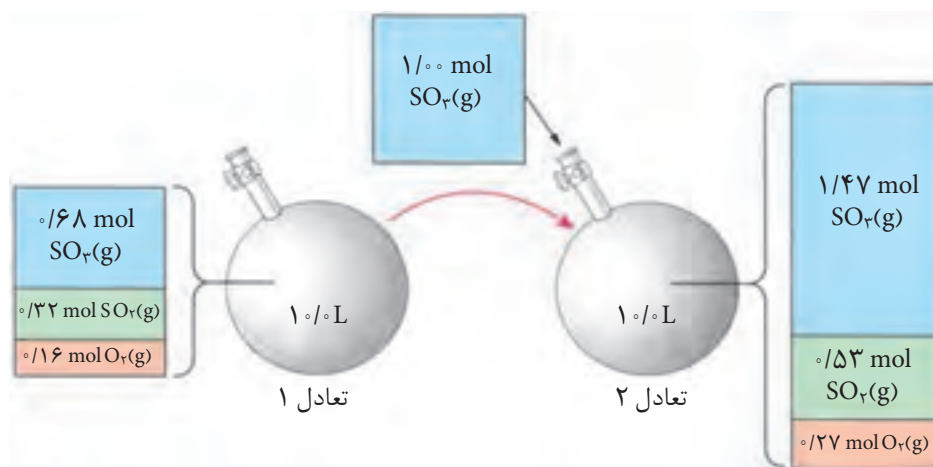
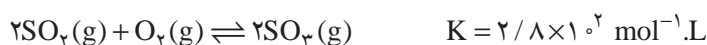


اثر تغییر غلظت

یکی از راه‌های برهم‌زدن تعادل‌های شیمیایی تغییر غلظت شرکت‌کننده‌هاست. ساده‌ترین راه تغییر غلظت آن است که شمار مول‌های یکی از شرکت‌کننده‌ها را در دما و حجم ثابت تغییر داد. بدیهی است که افزودن مقداری از یکی از شرکت‌کننده‌ها در دما و حجم ثابت به سامانه، باعث افزایش غلظت آن خواهد شد.

فکر کنید

در ظرفی به حجم ثابت 10°L و در دمای 727°C تعادل زیر برقرار است. به شکل زیر نگاه کنید.



پس از بررسی دقیق شکل یاد شده به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید.
الف) جدول زیر را کامل کنید.

$[\text{SO}_2]$	$[\text{O}_2]$	$[\text{SO}_3]$	
			غلظت‌ها در تعادل ۱
			غلظت‌ها در تعادل ۲

ب) غلظت کدام گونه (ها) افزایش یافته است؟

پ) افزایش غلظت کدام یک از گونه‌ها از آنچه انتظار می‌رود، کمتر است؟ از این

موضوع، چه نتیجه‌ای می‌گیرید؟

ت) بر اثر افزوده شدن $\text{SO}_2(\text{g})$ ، تعادل به چه سمتی جابه‌جا شده است؟ آیا این

جابه‌جایی بر ثابت تعادل اثر می‌گذارد؟



ث) سرعت واکنش‌های رفت و برگشت ضمن افزودن $\text{SO}_2(\text{g})$ چه تغییری خواهد کرد؟ پس از برقراری تعادل جدید، سرعت واکنش‌های رفت و برگشت چگونه خواهد شد؟
 ج) بر اثر افزوده شدن $\text{SO}_2(\text{g})$ ، خارج قسمت واکنش (Q) چه تغییری خواهد کرد؟ با توجه به این تغییر، جهت جابه‌جایی تعادل را مشخص کنید.

همان‌طور که ملاحظه می‌کنیم، تعادل در برابر تغییر غلظت از خود عکس‌العمل نشان می‌دهد. اگر عاملی موجب برهم زدن یک سامانه تعادلی شود، سامانه در جهتی جابه‌جا می‌شود که با عامل مزاحم مقابله کرده و تا آنجا که امکان دارد اثر آن را تعدیل کند. بدین ترتیب، در سامانه یاد شده یک تعادل جدید برقرار می‌شود. این توجیه را نخستین بار لوشاتلیه، شیمی‌دان فرانسوی بیان کرد. بیانی که امروزه **اصل لوشاتلیه** گفته می‌شود.



هنری لویی لوشاتلیه
(۱۸۵۰-۱۹۳۶)

شیمی‌فیزیک‌دان و مهندس فرانسوی. وی در سال ۱۸۸۴ یکی از مهم‌ترین مفاهیم در مبحث تعادل‌های شیمیایی را مطرح کرد. او علاقه زیادی به ارتباط علم و صنعت داشت.

نمونه حل شده

تعادل $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ در سامانه بسته‌ای با حجم ثابت و در دمای 727°C برقرار شده است. اثر هر یک از تغییرهای زیر را بر تعادل یاد شده مشخص کنید.

الف) افزودن مقداری گاز اکسیژن

ب) خارج کردن مقداری گاز گوگرد دی‌اکسید

پاسخ

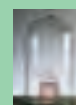
الف) به‌طور کلی، افزودن یک ماده، تعادل را در جهت مصرف آن جابه‌جا می‌کند. در این حالت، تعادل با جابه‌جا شدن به راست، می‌تواند مقداری از $\text{O}_2(\text{g})$ را مصرف کند. بنابراین، تعادل به راست جابه‌جا می‌شود.

ب) به‌طور کلی، خارج کردن یک ماده، تعادل را در جهت تولید آن جابه‌جا می‌کند. در این حالت، تعادل با جابه‌جا شدن به چپ، می‌تواند مقداری از کمبود $\text{SO}_2(\text{g})$ را جبران کند. بنابراین، تعادل به چپ جابه‌جا می‌شود.

خود را بیازمایید

اثر هر یک از تغییرهای زیر را بر تعادل $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ مشخص کنید. این واکنش در سامانه بسته‌ای با حجم و دمای ثابت رخ می‌دهد.

الف) افزودن $\text{N}_2(\text{g})$ ب) خارج کردن $\text{NH}_3(\text{g})$ پ) خارج کردن $\text{H}_2(\text{g})$

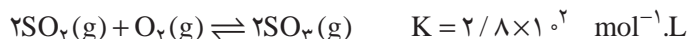


اثر تغییر فشار

یکی از روش‌هایی که می‌توان به کمک آن فشار یک سامانه گازی در حال تعادل را در دمای ثابت تغییر داد، تغییر حجم سامانه است. برای نمونه، با تغییر حجم یک سیلندر می‌توان فشار آن را تغییر داد. آشکار است که با کاهش حجم، فشار زیاد و با افزایش حجم، فشار کم می‌شود.

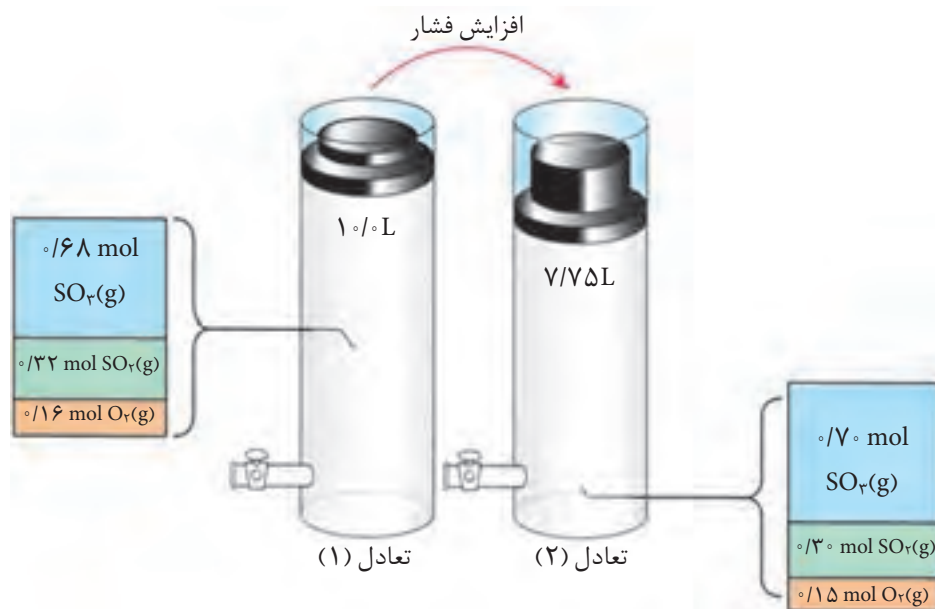
فکر کنید

۱- تشکیل $\text{SO}_3(\text{g})$ از واکنش $\text{SO}_2(\text{g})$ و $\text{O}_2(\text{g})$ را در دمای 727°C در نظر بگیرید:



مطابق شکل زیر، بر اثر افزایش فشار، حجم سامانه کاهش یافته تا اینکه تعادل تازه‌ای

برقرار شود. پس از بررسی دقیق شکل، به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید.



الف) پس از برقراری تعادل جدید، تعداد مول کدام یک از گونه‌های تعادلی زیاد و

کدام یک کم شده است؟

ب) بر اثر افزایش فشار، تعادل به چه سمتی جابه‌جا شده است؟ چرا؟

پ) مقدار ثابت تعادل را در هر یک از تعادل‌ها به دست آورید و باهم مقایسه کنید. از

این مقایسه به چه نتیجه‌ای می‌رسید؟

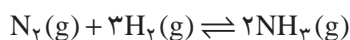
۲- آیا انتظار دارید که تغییر حجم در دمای ثابت، بر تعادل $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$

اثری بگذارد؟ چرا؟



نمونه حل شده

در دمای ثابت حجم سامانه بسته و محتوی مخلوط تعادلی $N_2(g)$ ، $H_2(g)$ و $NH_3(g)$ را از $1/^\circ$ لیتر به $2/^\circ$ لیتر می‌رسانیم. در این شرایط، تعادل زیر به چه سمتی جابه‌جا می‌شود؟ توضیح دهید.

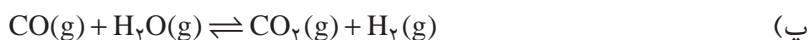


پاسخ

با افزایش حجم سامانه محتوی مخلوط گازها، فشار کاهش می‌یابد. در نتیجه، تعادل برای جبران کاهش فشار به سمت تعداد مول گاز بیشتر جابه‌جا می‌شود. در واقع مقداری از $NH_3(g)$ به $N_2(g)$ و $H_2(g)$ تجزیه می‌شود. به بیان دیگر، تعادل به سمت چپ جابه‌جا خواهد شد.

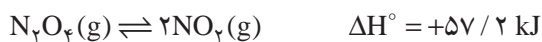
خود را بیازمایید

در کدام یک از واکنش‌های تعادلی زیر، کاهش حجم در دمای ثابت، موجب جابه‌جایی تعادل به سمت فرآورده (ها) می‌شود؟ چرا؟



اثر تغییر دما

دیدیم که چگونه تعادل مطابق اصل لوشاتلیه به تغییرهای غلظت و فشار پاسخ می‌دهد. اکنون می‌خواهیم به بررسی اثر تغییر دما بر تعادل بپردازیم. برای این منظور، تعادل زیر را در نظر بگیرید.



قهوه‌ای بی‌رنگ

همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌کنید رنگ مخلوط درون سامانه واکنش در آب گرم، شکل ۷-ب، پررنگ‌تر از رنگ مخلوط درون محفظه واکنش در مخلوط آب و یخ، شکل ۷-الف، است. با دقت به این دو شکل نگاه کنید. در کدام حالت، تعداد مولکول‌های $NO_2(g)$ بیشتر است؟ در کدام حالت، تعداد مولکول‌های $N_2O_4(g)$ بیشتر است؟ آیا با توجه به این شکل می‌توانید جهت جابه‌جایی تعادل هنگام سرد کردن یا گرم کردن مخلوط واکنش را مشخص کنید؟





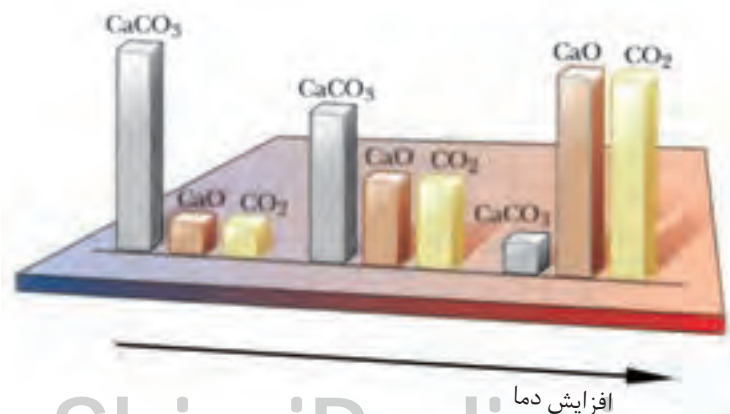
شکل ۷- تعادل میان گازهای NO_2 و N_2O_4 در دو دمای مختلف

به طور کلی، هرگاه دما افزایش یابد، تعادل در جهتی جابه جا می شود که گرما را جذب کند. در واکنش گرماگیری، مانند تعادل $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ با $\text{NO}_2(\text{g})$ ، گرما در صورتی جذب می شود که واکنش دهنده ها به فراورده ها تبدیل شود. به این معنا که افزایش دما موجب جابه جایی تعادل به سمت راست خواهد شد. در واقع این جابه جایی باعث افزایش مقدار K می شود؛ زیرا در تعادل یادشده، افزایش دما به تشکیل مقدار بیشتری $\text{NO}_2(\text{g})$ می انجامد، شکل ۷- ب. بدیهی است که در واکنش های گرماده، عکس این وضعیت رخ می دهد. از آنجا که با کاهش دما، تعادل در جهتی جابه جا می شود که گرما آزاد شود، سرد کردن یک واکنش گرماگیر، تعادل را به چه سمتی جابه جا می کند؟ مقدار K چه تغییری می کند؟

فکر کنید

۱- نمودار زیر اثر دما را بر تعادل $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ در یک سامانه

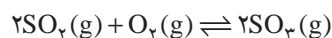
بسته نشان می دهد.



www.ShimiPedia.ir

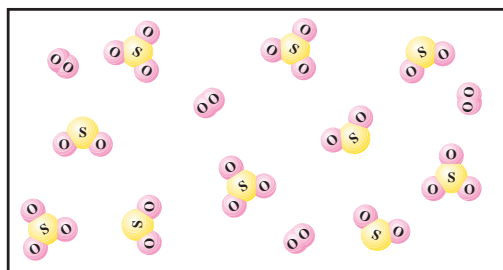


- الف) با افزایش دما واکنش در چه جهتی پیش می‌رود؟ چرا؟
 ب) علامت ΔH واکنش را تعیین کنید.
 پ) با افزایش دما، ثابت تعادل چه تغییری می‌کند؟ توضیح دهید.
 ۲- تعادل زیر را در نظر بگیرید.



K ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$)	دما ($^{\circ}\text{C}$)
$4/0 \times 10^{24}$	۲۵
$2/5 \times 10^{10}$	۲۲۷
$2/5 \times 10^4$	۴۳۶

- الف) با افزایش دما مقدار K چه تغییری کرده است؟ آیا می‌توان نتیجه گرفت که واکنش یاد شده یک واکنش گرماده است؟ چرا؟
 ب) دانش آموزی شکل زیر را برای نمایش مخلوط تعادلی این سه گاز در دمای 436°C رسم کرده است. آیا او تعداد مولکول‌های SO_3 را درست کشیده است؟ (فرض کنید حجم ظرف ۱ L و هر مولکول نشان دهنده $4/0 \times 10^{-23} \text{ mol}$ از هر ماده است).



- پ) اگر دمای واکنش تا 270°C افزایش یابد، مخلوط تعادلی در چه جهتی جابه‌جا خواهد شد؟

بیشتر بدانید

تشکیل $\text{NO}(\text{g})$ از $\text{N}_2(\text{g})$ و $\text{O}_2(\text{g})$ نمونه‌ی جالبی از اهمیت تغییر ثابت تعادل و سرعت واکنش با دماست. معادله‌ی واکنش تعادلی $\text{N}_2(\text{g})$ با $\text{O}_2(\text{g})$ ، تغییر آنتالپی استاندارد و نمودار تغییر ثابت تعادل این واکنش نشان داده شده است.



همان طوری که دیده می‌شود، این واکنش گرماگیر است؛ یعنی، هنگام تشکیل NO(g) از عنصرهای سازنده‌اش گرما جذب می‌شود. براساس اصل لوشاتلیه، با افزایش دما، تعادل به سمت راست جابه‌جا شده، مقدار بیشتری NO(g) تولید می‌شود. ثابت تعادل (K) برای تشکیل یک مول NO(g) از عنصرهای سازنده‌اش در دمای 27°C در حدود 10^{-15} است. با وجود این، در دمای 2127°C ، ثابت تعادل این واکنش 10^{13} مرتبه بزرگ‌تر شده، به حدود 5% می‌رسد. نمودار سمت چپ، روند تغییر ثابت تعادل واکنش یاد شده را با دما نشان می‌دهد.

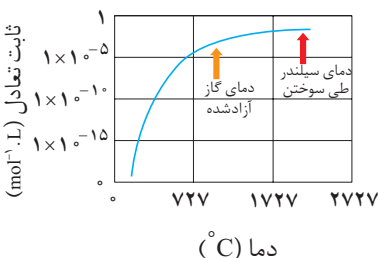
به کمک این نمودار می‌توان توضیح داد که چرا گاز NO(g) به‌عنوان یک آلاینده، مطرح است. در سیلندر موتور خودروهای امروزی، ممکن است که بر اثر سوختن بنزین دما به 2127°C برسد. در ضمن، مقدار زیادی هوا نیز در سیلندر وجود دارد. در چنین شرایطی، مقداری گاز NO(g) تشکیل می‌شود. پس از سوختن بنزین، گازها به سرعت سرد شده با کاهش دما، تعادل NO(g) تشکیل می‌شود. البته کاهش دما موجب کاهش سرعت واکنش نیز می‌شود. هم‌زمان با سرد شدن گازها، گاز NO(g) تشکیل شده در دمای زیاد، به همان صورت باقی می‌ماند.

گازهایی که از سیلندر موتور خارج می‌شود، هنوز گرم است و احتمالاً دمایی در حدود 927°C دارد. همان‌گونه که در این نمودار می‌بینید، ثابت تعادل واکنش تشکیل NO(g) بسیار کوچک است. با وجود این، سرعت تبدیل NO(g) به $\text{N}_2(\text{g})$ و $\text{O}_2(\text{g})$ نیز آن‌قدر کم است که طی سرد شدن کامل گازها، مقدار ناچیزی NO(g) به عنصرهای سازنده‌اش تجزیه می‌شود.

همان‌گونه که در کتاب شیمی (۲) اشاره شد، یکی از کاربردهای مبدل‌های کاتالیزی در خودروها افزایش سرعت تجزیه NO(g) به $\text{N}_2(\text{g})$ و $\text{O}_2(\text{g})$ در دمایی است که گازهای خروجی موتور دارد. امروزه، کاتالیزگرهای دیگری برای این واکنش به بازار عرضه شده است که در شرایط سخت درون خودرو، بسیار مؤثرتر عمل می‌کنند. با وجود این، دانشمندان و مهندس‌ها همواره در جست‌وجوی مواد تازه‌ای هستند که کاتالیزگرهای مؤثرتری برای تجزیه اکسیدهای نیتروژن باشند.

شیمی و زندگی

نیتروژن یکی از عنصرهای سازنده و اصلی پروتئین‌ها، نوکلئیک اسیدها، ویتامین‌ها و هورمون‌هاست. از این رو، در بدن همه گیاهان و جانوران وجود دارد. این عنصر به شکل مولکول‌های دو اتمی ($\text{N}\equiv\text{N}$) و ناقطبی، 78% درصد حجم هوا را تشکیل می‌دهد. نیتروژن خالص با دمای جوش -196°C ، در مقیاس صنعتی از تقطیر جزء به جزء هوای مایع به دست می‌آید.



هر چند گیاهان با میلیون‌ها تن $\text{N}_2(\text{g})$ احاطه شده‌اند، اما خود نمی‌توانند نیتروژن را مستقیم از هوا جذب کنند. گیاهان نیتروژن را به صورت نیترات از خاک جذب می‌کنند؛ البته انواعی از باکتری‌های موجود در خاک می‌توانند آمونیاک و کودهای آمونیوم‌دار را به نیترات تبدیل کنند.



آمونیاک پرکاربردترین ترکیب نیتروژن دار است که نسبت به دیگر ترکیب‌های آن در مقیاس مولی بسیار بزرگی در صنعت تولید می‌شود (شکل ۸).



شکل ۸- درصد مولی آمونیاک مصرفی در صنایع گوناگون

هیدرازین‌ها موادی پر انرژی هستند، به طوری که در موشک‌های سفینه آپولو که نخستین بار در سطح کره ماه فرود آمدند، مخلوط N_2O_4 و متیل هیدرازین به عنوان سوخت استفاده شد.

آمارها نشان می‌دهند که فرآورده‌های شیمیایی مانند سولفوریک اسید، نیتروژن، آمونیاک، آهک و اتیلن بالاترین تولید سالیانه را در جهان دارند.

فکر کنید

هریک از موارد زیر کاربرد نیتروژن را بر اساس کدام ویژگی آن نشان می‌دهد؟

الف) نقش حلال در هوا کره

ب) محیط بی‌اثر در مواد غذایی بسته بندی شده

پ) منجمد کردن نمونه‌های بیولوژیکی مانند خون

ت) نقش کلیدی در اقتصاد کشورهای صنعتی

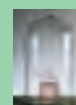
آمونیاک و جایزه نوبل

ویلیام رامسی کاشف گازهای نجیب در اواخر قرن نوزدهم پیش بینی کرده بود که جهان تا اواسط قرن بیستم از نیتروژن قابل استفاده گیاهان تهی خواهد شد! بدیهی است که تحقق این پیش بینی می‌توانست کاهش تدریجی فرآورده‌های کشاورزی و گرسنگی مردم جهان را به دنبال داشته باشد اما چرا چنین پدیده‌ای تاکنون رخ نداده است؟ پاسخ این پرسش موفقیت فریتس هابر در تهیه آمونیاک است. موفقیتی که کسب جایزه نوبل در سال ۱۹۱۸ را به دنبال داشت و نشان داد که پیش بینی رامسی نادرست بود.

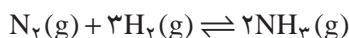
فریتس هابر در مخزنی پرفشار با دمایی معین، گازهای نیتروژن و هیدروژن را در شرایط مناسب مخلوط کرد. در این شرایط این دو گاز با یکدیگر واکنش داده و آمونیاک تولید می‌کنند. اما در این واکنش N_2 و H_2 به طور کامل مصرف نمی‌شوند؛ زیرا سرانجام



فریتس هابر شیمی دان مشهور آلمانی و همکارش کارل بوش برای تلاش در تهیه آمونیاک از واکنش گازهای نیتروژن و هیدروژن، جایزه نوبل دریافت کردند.



تعداد زیر برقرار می شود.



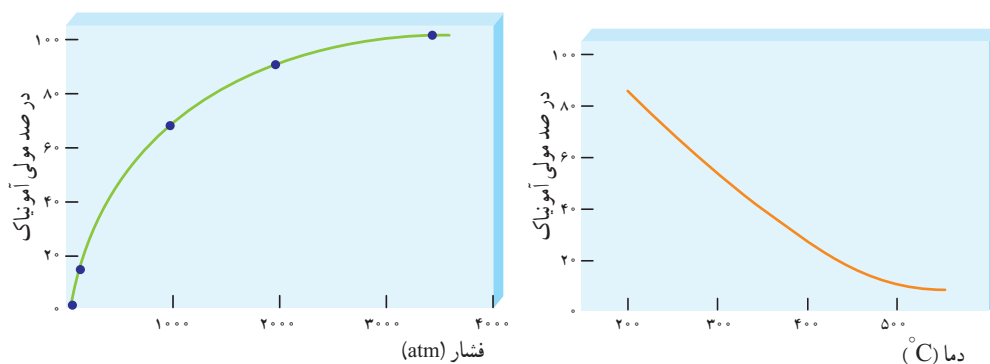
فرایند هابر نمونه تاریخی جالبی از تأثیر پیچیده شیمی بر زندگی ماست. هرچند تولید آمونیاک باعث طولانی تر شدن جنگ جهانی اول گردید، اما به دنبال آن شرایط تولید کودهای شیمیایی و افزایش بازدهی غلات فراهم شد.

فکر کنید

۱- به نمودارهای زیر که برای واکنش تعادلی:



رسم شده، توجه کنید و به پرسش های مطرح شده پاسخ دهید.



ساخت تجهیزات لازم برای تولید آمونیاک به روش هابر مدیون مهندسی کارل بوش است. او کسی بود که مهندسی تجهیزات تولید آمونیاک را گسترش داد. از این رو، گاهی از فرایند هابر به عنوان فرایند هابر - بوش نام برده می شود.

الف) با افزایش فشار در دمای ثابت، درصد مولی آمونیاک در مخلوط چه تغییری

می کند؟ چرا؟

ب) با افزایش دما در فشار ثابت، درصد مولی آمونیاک در مخلوط چه تغییری می کند؟

چرا؟

پ) پیشنهادهای خود را بر اساس اصل لوشاتلیه برای افزایش درصد مولی آمونیاک

بنویسید.

۲- جدول زیر اثر دما بر ثابت تعادل $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ را نشان می دهد.

K ($\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2$)	دما ($^{\circ}\text{C}$)
$6/0 \times 10^5$	۲۵
۰/۶۵	۲۰۰
۰/۰۱۱	۳۰۰
$6/2 \times 10^{-4}$	۴۰۰
$7/4 \times 10^{-5}$	۵۰۰



الف) میزان پیشرفت واکنش در کدام دما بیشتر است؟ چرا؟

ب) با اینکه با افزایش دما سرعت واکنش‌های رفت و برگشت در نتیجه سرعت برقراری تعادل افزایش می‌یابد، چرا دماهای بالاتر برای این واکنش تعادلی مطلوب نیست؟ توضیح دهید.

فرایند هابر، شرایط بهینه برای تولید آمونیاک

دریافتید که واکنش تهیه آمونیاک از گازهای نیتروژن و هیدروژن در دمای اتاق، ثابت تعادل بزرگی دارد. از این رو، انتظار می‌رود که پیشرفت چشمگیری داشته باشد.



از آنجا که انرژی فعال‌سازی این واکنش زیاد است، سرعت واکنش در 25°C به اندازه‌ای کم است که هرگز این واکنش به تعادل نمی‌رسد. در واقع واکنش در این شرایط از لحاظ ترمودینامیکی مساعد، اما به طور سینتیکی کنترل می‌شود. همین ویژگی‌ها چالش‌های پیش روی هابر نیز بود. اگر شما به جای فریتس هابر بودید چه می‌کردید؟

فکر کنید

۱- هابر برای افزایش بازده تولید آمونیاک در مخلوط واکنش، راهکارهای زیر را پیش روی خود داشت:

الف) افزایش فشار تا 200 اتمسفر در دمای اتاق

ب) افزایش دما تا 1000°C در فشار 10 اتمسفر

پ) افزودن کاتالیزگر مناسب به مخلوط واکنش

به نظر شما کدام یک از این راهکارها مناسب‌تر است؟ توضیح دهید.

۲- دیدید که یکی از روش‌های کامل کردن واکنش‌های تعادلی، خارج کردن فرآورده(ها) از سامانه است. کدام دما را برای دستیابی به این هدف مناسب می‌دانید (40°C - یا 200°C)؟ توضیح دهید.

راهنمایی: دمای جوش آمونیاک، نیتروژن و هیدروژن به ترتیب $33/5^\circ\text{C}$ ، $195/8^\circ\text{C}$ - و $252/7^\circ\text{C}$ - است.

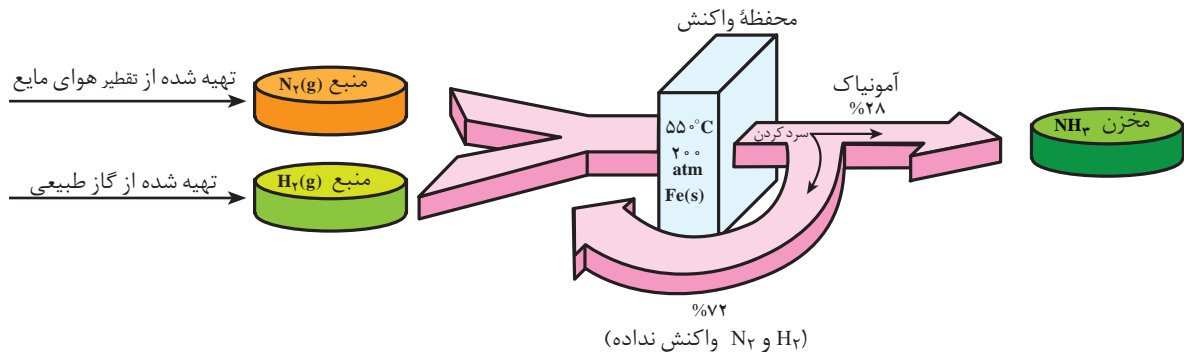
ایجاد جرقه در مخلوطی از گازهای H_2 و N_2 منجر به انجام واکنش نمی‌شود. (چرا؟)

کاتالیزگر، ثابت سرعت واکنش‌های رفت و برگشت را به یک نسبت افزایش می‌دهد. از این رو، نسبت آنها یعنی ثابت تعادل را تغییر نمی‌دهد.

آزمایش نشان می‌دهد که در دمای 550°C در حضور کاتالیزگر آهن، تعادل به سرعت برقرار می‌شود. با افزایش فشار تا 200 اتمسفر تا حدی از اثر نامطلوب و ترمودینامیکی دما کاسته می‌شود. در این شرایط تنها 28 درصد مخلوط تعادلی را آمونیاک تشکیل می‌دهد.



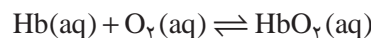
۳- شکل زیر را تفسیر کنید.



بیشتر بدانید

در بدن انسان، تعادل‌های شیمیایی بی‌شماری باید برقرار باشد تا سلامت بدن حفظ شود. اگر شرایط محیط زیست تغییر کند، بدن برای حفظ عملکرد خود باید با شرایط جدید سازگار شود. پیامدهای ناشی از تغییر ناگهانی ارتفاع، این واقعیت را به خوبی نشان می‌دهد. صعود به ارتفاعات می‌تواند موجب ناراحتی‌هایی همچون سردرد، حالت تهوع و خستگی شود. همه اینها علائم بیماری هیپوکسیا است. بیماری‌ای که بر اثر کمبود مقدار اکسیژن موجود در بافت‌های بدن بروز می‌کند. در بدترین حالت، بیمار گاه به حالت کُما می‌رود و ممکن است در صورت عدم درمان به موقع، حتی جان بسپارد. با وجود این، اگر فردی به مدت چند هفته در بلندی‌ها زندگی کند، به تدریج ناراحتی‌های ناشی از تغییر ارتفاع بهبود می‌یابد و بدن با مقدار کم اکسیژن هوا سازگاری پیدا می‌کند. از این رو، فرد می‌تواند بدون هیچ‌گونه مشکلی به زندگی عادی خود ادامه دهد.

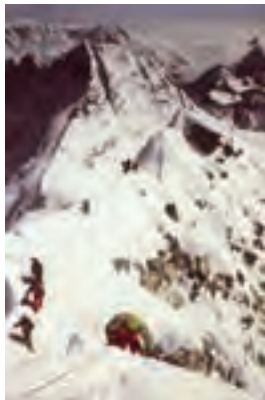
مولکول هموگلوبین عامل انتقال اکسیژن در خون است. واکنش ترکیب اکسیژن با این مولکول پیچیده است، اما آن را می‌توان با معادله ساده زیر نشان داد:



در این معادله HbO_2 اوکسی هموگلوبین نام دارد؛ ترکیب پیچیده هموگلوبین - اکسیژن که مولکول اکسیژن را به بافت‌های بدن منتقل می‌کند. ثابت تعادل این واکنش عبارت است از:

$$K = \frac{[\text{HbO}_2]}{[\text{Hb}][\text{O}_2]}$$

در ارتفاع ۲ کیلومتری از سطح دریا، فشار اکسیژن هوا تنها در حدود 0.14 atm است، در حالی که این فشار در سطح دریا 0.21 atm است. از این رو، براساس اصل لوشاتلیه، تعادل یاد شده با کاهش غلظت اکسیژن، از راست به چپ جابه‌جا می‌شود. در نتیجه، مقدار اوکسی هموگلوبین بدن کاهش یافته و بیماری هیپوکسیا بروز می‌کند. با گذشت زمان، بدن با تولید مولکول‌های هموگلوبین بیشتر، بر این مشکل غلبه



کوهنوردان پیش از صعود به قله‌های مرتفعی چون قله اورست، به هفته‌ها و حتی ماه‌ها زمان نیاز دارند تا به شرایط این بلندی‌ها عادت کنند.



می‌کند. به این ترتیب، تعادل به تدریج به طرف تشکیل اوکسی هموگلوبین جابه‌جا می‌شود. طی دو تا سه هفته، مقدار هموگلوبین تولید شده آن چنان افزایش می‌یابد که نیازهای اصلی بدن را رفع می‌کند. البته، برای بازگشت به شرایط مناسب اولیه ممکن است به چند سال زمان نیاز باشد. بررسی‌ها نشان می‌دهد که درصد هموگلوبین خون افرادی که در بلندی‌ها زندگی می‌کنند، بالا بوده، گاهی تا ۵۰ درصد بیشتر از افراد ساکن در جاهای کم‌ارتفاع است.



اسیدها و بازها



گل ادریسی در خاک اسیدی به رنگ آبی و در خاک بازی به رنگ صورتی شکوفا می شود.

در جهان امروز انسان های بسیاری از کمبود آب آشامیدنی، غذا، بهداشت و محیط زیست سالم رنج می برند. از سوی دیگر مصرف بی رویه منابع گوناگون و در پی آن ورود حجم انبوهی از آلاینده ها به هوا کره، آب کره و سنگ کره چرخه های طبیعی را برهم زده است. به طوری که زندگی بر روی این کره خاکی با چالش های بزرگی مانند باران های اسیدی، آلودگی منابع آب، فرآورده های غیرطبیعی و ... مواجه است. آیا این مسائل و چالش ها با واژه ها و مفاهیم اسید و باز ارتباطی دارند؟ آیا آشنایی و درک ویژگی های این ترکیب ها و بررسی واکنش میان آنها می تواند در حل یا کاهش این مشکلات، جوامع بشری را یاری رساند؟

هر روز در بخش های گوناگون زندگی، مقادیر متفاوتی از انواع مواد شیمیایی مصرف می شود که در اغلب آنها، اسیدها و بازها نقش مهمی ایفا می کنند (شکل ۱).



ب) تنظیم میزان اسیدی بودن شوینده ها ضروری است.



الف) کودهای شیمیایی، نمک های اسیدی، خنثی یا بازی هستند.



ت) مواد مورد استفاده برای نظافت آشپزخانه حمام و دستشویی شامل اسید یا باز است.



پ) اغلب داروها، ترکیب های شیمیایی با خاصیت اسیدی یا بازی هستند.



ج) اغلب میوه ها دارای اسیدند و pH آنها کمتر از ۷ است.



ث) برای کاهش میزان اسیدی بودن خاک به آن آهک می افزایند.



ح) فاضلاب های صنعتی شامل یون فلزهای واسطه اند. از این رو، با ورود به محیط زیست pH محیط را کاهش می دهند.



چ) زندگی بسیاری از آبزیان به میزان pH آب وابسته است.

شکل ۱- نمونه هایی از مواد اسیدی و بازی در زندگی

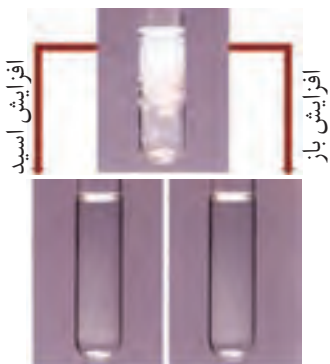




سوانت آرنیوس (۱۸۵۹-۱۹۲۷)

برندهٔ جایزهٔ نوبل شیمی در سال ۱۹۰۲ آرنیوس معتقد بود که اسیدها و بازها هنگام حل شدن در آب، به‌طور جزئی یا کامل تفکیک می‌شوند و ذره‌های بارداری به نام یون‌ها را پدید می‌آورند. این ایدهٔ آرنیوس، در زمان خود یک ایدهٔ انقلابی بود. به‌طوری‌که اغلب شیمی‌دان‌ها بر این باور بودند که مولکول‌ها نمی‌توانند به یون‌های مثبت و منفی شکسته شوند. به همین دلیل با دادن کرسی استادی به‌وی مخالفت کردند. اما شیمی‌دان‌های جوان در پژوهش‌های خود به نتایجی دست یافتند که با نظریه آرنیوس همخوانی داشت. این روند ادامه یافت تا اینکه در سال ۱۹۰۲ میلادی، جایزهٔ نوبل شیمی به وی اهدا شد.

مخلوط آب و Al_2O_3



آلومینیم اکسید ($Al_2O_3(s)$) در آب انحلال‌پذیر نیست، ولی طی یک واکنش شیمیایی هم در اسیدها و هم در بازها حل می‌شود. به‌چنین موادی که هر دو خاصیت اسیدی و بازی را از خود نشان می‌دهند، آمفوتر می‌گویند.

همان‌گونه که در شکل ۱ مشاهده کردید، اسیدها و بازها کاربردهای بسیار گسترده‌ای در زندگی دارند و هر بخش از زندگی تحت تأثیر ویژگی‌ها و رفتار این مواد است. بدیهی است که شناخت آنها به ما کمک خواهد کرد تا شرایط زندگی خود را بهبود بخشیم.

نظریه‌های اسید و باز

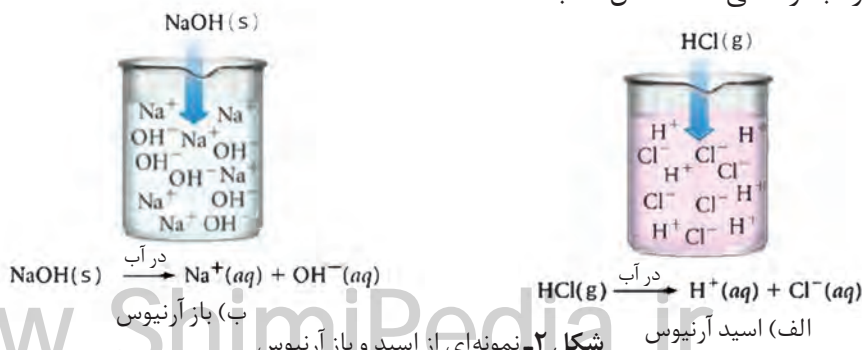
شیمی‌دان‌ها مدت‌ها پیش از آنکه ساختار اسیدها و بازها شناخته شوند، با ویژگی‌های هر کدام و واکنش میان آنها آشنا بودند و مشاهده‌های زیادی را در تاریخ علم تجربی ثبت کرده‌اند. اما توجیه رفتار اسیدها و بازها همچنین مشاهده‌های یادداشت شده، به ارائهٔ یک نظریه نیاز داشت.

چند تن از شیمی‌دان‌ها برای تعریف اسید و باز و توجیه رفتار آنها، تعریف‌ها و ایده‌هایی را مطرح کردند. این ایده‌ها با گذر زمان اصلاح شدند. تا اینکه در اواخر قرن نوزدهم سوانت آرنیوس و سپس توماس لوری به همراه یوهانس برونستد ایده‌های کامل‌تری مطرح کردند که به نظریه‌های اسید و باز معروف شدند.

نظریهٔ آرنیوس

سوانت آرنیوس شیمی‌دان سوئدی طی پژوهش‌هایی که در دههٔ ۱۸۹۰ روی رسانایی الکتریکی و برقکافت ترکیب‌های محلول در آب انجام می‌داد، به نظریه‌ای برای اسیدها و بازها دست یافت. او اسید را ماده‌ای تعریف کرد که در آب حل می‌شود و یون هیدروژن ($H^+(aq)$) یا پروتون پدید می‌آورد. از نگاه او گاز هیدروژن کلرید ($HCl(g)$) چنین ماده‌ای است؛ زیرا به هنگام حل شدن در آب، یون‌های هیدروژن ($H^+(aq)$) و کلرید ($Cl^-(aq)$) پدید می‌آورد. محلول آبی حاصل که این یون‌ها را دارد، هیدروکلریک اسید نامیده می‌شود (شکل ۲، الف).

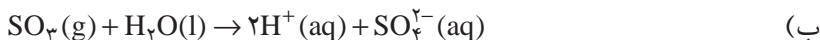
مطابق نظریهٔ آرنیوس باز، ماده‌ای است که به هنگام حل شدن در آب یون هیدروکسید ($OH^-(aq)$) پدید می‌آورد. برای مثال، از دید آرنیوس $NaOH$ یک باز است؛ زیرا بر اثر حل شدن این ترکیب یونی در آب، یون‌های سازندهٔ آن از هم جدا می‌شود و یون‌های هیدروکسید را در آب آزاد می‌کند (شکل ۲، ب).



خود را بیازمایید

۱- با توجه به واکنش‌های زیر مشخص کنید که هر یک از اکسیدهای K_2O ، N_2O_5 ،

BaO و SO_3 اسیدآرنیوس هستند یا باز آرنیوس؟ چرا؟



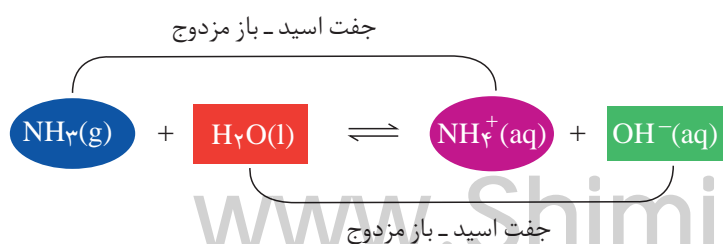
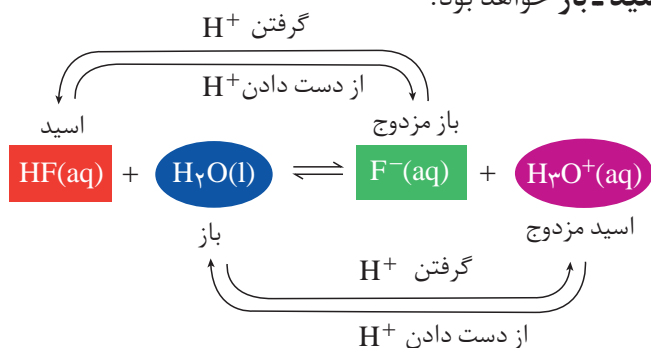
۲- هر یک از محلول‌های آبی CO_2 و Li_2O چه خاصیتی دارند؟ توضیح دهید.

نظریه لوری - برونستد

نظریه آرنیوس تنها در حالت محلول، آن هم هنگامی قابل کاربرد است که از آب به عنوان حلال استفاده شود. در واقع تعریف آرنیوس برای اسیدها و بازها به موادی محدود می‌شود که در اثر حل شدن در آب به ترتیب یون هیدرونیوم و یون هیدروکسید پدید می‌آورند.

در سال ۱۹۲۳ یوهانس برونستد و توماس لوری به طور مستقل تعریف تازه و فراگیرتری از اسید و باز ارائه کردند. برطبق نظریه آنها اسید، ماده‌ای است که بتواند یک یون هیدروژن یا پروتون به ماده دیگری بدهد، در حالی که باز ماده‌ای است که می‌تواند یون هیدروژن یا پروتون را از ماده دیگری بپذیرد. به عبارت دیگر **اسید لوری - برونستد دهنده پروتون و باز لوری - برونستد، پذیرنده پروتون است.**

مطابق این تعریف هر واکنشی که شامل انتقال پروتون (H^+) از یک ماده به ماده دیگری باشد، یک **واکنش اسید - باز** خواهد بود.



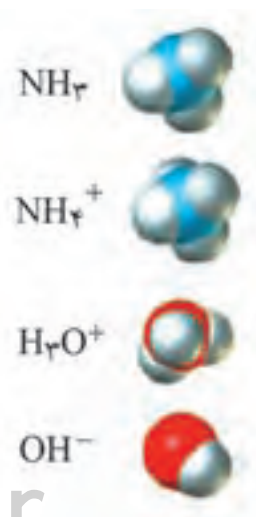
یون $H^+(aq)$ ، پروتون نام دارد. این یون در آب به صورت $H_3O^+(aq)$ یافت می‌شود و به یون هیدرونیوم معروف است.



توماس لوری
(۱۸۷۴-۱۹۳۶)
شیمی دان انگلیسی



یوهانس برونستد
(۱۸۷۹-۱۹۴۷)
شیمی دان دانمارکی





واکنش گاز آمونیاک با گاز هیدروژن کلرید؛ این واکنش به تولید جامد یونی و سفیدرنگ آمونیوم کلرید می انجامد.

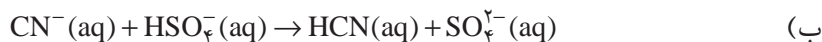
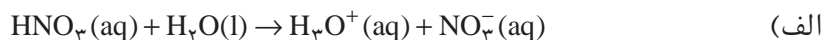
یون اکسید در آب به سرعت به یون های هیدروکسید تبدیل می شود.

$O^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightarrow 2OH^-(aq)$
در این واکنش اسید و باز لوری- برونستد را مشخص کنید.

همان گونه که می بینید در این واکنش ها، اسید با از دست دادن پروتون به یک باز مزدوج تبدیل می شود که به آن دو، جفت اسید-باز مزدوج می گویند.

خود را بیازمایید

۱- در هر یک از واکنش های زیر، اسید، باز، اسید مزدوج و باز مزدوج را مشخص کنید.



۲- جدول زیر را کامل کنید.

اسید مزدوج	باز	باز مزدوج	اسید
.....	CN^-	CH_3COOH
.....	H_2O	H_2O
.....	ClO^-	H_2SO_4

فکر کنید

معادله یونش جزئی آب را در نظر بگیرید:



یا



الف) به این واکنش خود-یونش آب گفته می شود. آیا می توان این واکنش را مثالی از واکنش های اسید-باز دانست؟ چرا؟

ب) این واکنش کدام یک از نتیجه گیری های زیر را تأیید می کند؟ پاسخ خود را شرح دهید.

* آب همواره اسید لوری- برونستد است.

* آب همواره باز لوری- برونستد است.

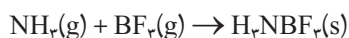
* آب هم اسید و هم باز است. در واقع آب ماده ای آمفوتر است.

* آب نه اسید و نه باز است.



بیشتر بدانید

گیلبرت نیوتون لوویس شیمی دان مشهور آمریکایی در سال ۱۹۲۲ مدل دیگری از اسید و باز ارائه داد. او دلیل ارائه نظریه خود را ناتوانی نظریه لوری - برونستد در توجیه واکنش‌هایی مانند واکنش زیر بیان کرد.

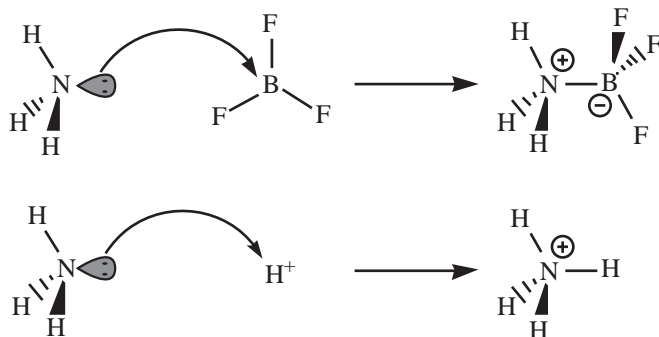


همان‌گونه که مشاهده می‌شود این واکنش با انتقال پروتون همراه نیست. از این رو، نمی‌توان وقوع آن را بر مبنای مدل لوری - برونستد توجیه کرد. لوویس در نظریه خود نگاه را از پروتون به جفت الکترون‌های ناپیوندی معطوف کرد. بر طبق تعریف، باز لوویس مولکول یا یونی است که دست‌کم یک جفت الکترون ناپیوندی دارد و می‌تواند آن را برای ایجاد یک پیوند داتیو در اختیار مولکول یا یون دیگری قرار دهد. این مولکول یا یون که باید دست‌کم یک اوربیتال خالی داشته باشد اسید لوویس نامیده می‌شود. در واقع باز لوویس، دهنده جفت الکترون ناپیوندی و اسید لوویس، پذیرنده جفت الکترون ناپیوندی است. با این وصف در واکنش بالا گاز آمونیاک (NH_3)، باز لوویس و گاز بورتتری فلوئورید (BF_3)، اسید لوویس خواهد بود. نظریه ارائه شده توسط لوویس بسیار فراگیرتر از دو نظریه آرنیوس و لوری - برونستد است و مشاهده‌های بیشتری را دربر می‌گیرد.

بر طبق تعریف لوویس تنها پروتون اسید نیست، بلکه گونه‌های بسیاری مانند BF_3 ، SO_3 و AlCl_3 نیز یافت می‌شوند که اسیدند.



گیلبرت نیوتون لوویس
(۱۸۷۵-۱۹۴۶)



لوویس با ارائه این نظریه که بر مبنای مبادله جفت الکترون‌های ناپیوندی پایه‌ریزی شده است سهم چشمگیری در پیشرفت یکی از زیر شاخه‌های دانش شیمی داشت که شیمی کوئوردیناسیون نامیده می‌شود.

اسیدهای قوی و ضعیف

در شیمی ۳ آموختید که اغلب فلزها با محلول اسیدها واکنش می‌دهند و گاز هیدروژن آزاد می‌کنند. سرعت این واکنش‌ها به غلظت یون‌های هیدرونیوم موجود در محلول بستگی دارد. هرچه غلظت یون هیدرونیوم بیشتر باشد، سرعت واکنش نیز بیشتر خواهد بود. برای

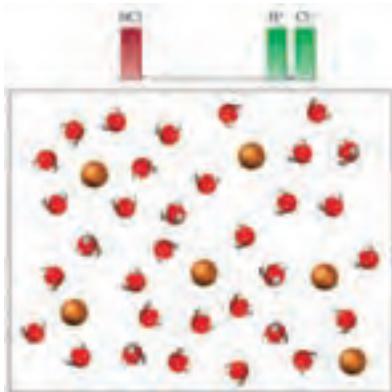




شکل ۳- واکنش نوار منیزیم
با اسید قوی و اسید ضعیف در
دما و غلظت یکسان.

به فرایندی که در آن یک
ترکیب مولکولی به یون‌های
با بار مخالف تبدیل می‌شود،
یونش می‌گویند.

پس از یونش پیش از یونش



نمایی ذره‌ای از محلول
هیدروکلریک اسید

نمونه، هرگاه دو قطعهٔ یکسان از نوار منیزیم را در حجم‌های مساوی از محلول ۱٪ مولار
استیک اسید و هیدروکلریک اسید بیندازیم، در دمای اتاق ضمن انجام واکنش گاز هیدروژن
آزاد می‌شود. به نظر شما سرعت این دو واکنش یکسان است؟

شکل ۳ واکنش منیزیم با محلول این دو اسید را نشان می‌دهد. به نظر شما غلظت

یون هیدرونیوم در کدام محلول بیشتر است؟ چرا؟

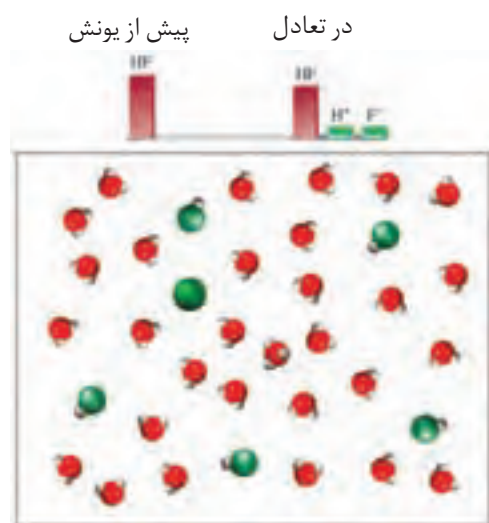
هنگامی که یک اسید لوری - برونستد در آب حل می‌شود، مولکول‌های قطبی آب،
پیوند قطبی میان اتم هیدروژن و اتم الکترونگاتیوی که هیدروژن به آن متصل شده است را
می‌شکنند. به این ترتیب، با جدا شدن یک پروتون از اسید و انتقال آن به یک مولکول آب، یون
هیدرونیوم تولید می‌شود. اما میزان یون‌های هیدرونیوم در محلول یک اسید به میزان یونش
آن بستگی دارد. به طوری که هرچه میزان یونش، بیشتر باشد، غلظت یون‌های هیدرونیوم
تولید شده بیشتر خواهد بود. تجربه نشان می‌دهد، گاز هیدروژن کلرید هنگام حل شدن در
آب تقریباً به طور کامل به یون‌های هیدرونیوم و کلرید یونیده می‌شود (شکل ۴).



شکل ۴- همهٔ مولکول‌های هیدروژن کلرید در آب یونیده می‌شوند.

اسیدها را بر مبنای میزان یونشی که به هنگام حل شدن در آب دارند، دسته‌بندی
می‌کنند. اسیدهای قوی اسیدهایی هستند که بر اثر حل شدن در آب تقریباً به طور کامل
یونش می‌یابند، درحالی که اسیدهای ضعیف در آب به طور جزئی یونیده می‌شوند و
همواره اندک یون‌های حاصل از یونش آنها با مولکول‌های یونیده نشده، در تعادل اند.
برای مثال، در محلول $1/10 \text{ mol.L}^{-1}$ هیدروفلوئوریک اسید (HF) در دمای اتاق از هر
 1000 مولکول 24 مولکول آن یونیده می‌شود. در واقع 976 مولکول به صورت یونیده
نشده در آب باقی می‌ماند (شکل ۵).

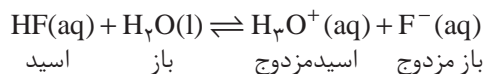




شکل ۵- جزئی از مولکول‌های هیدروژن فلوئورید در آب یونیده می‌شوند.

$$\text{درجه یونش} = \frac{\text{شمار مولکول‌های یونیده شده}}{\text{شمار کل مولکول‌های حل شده}}$$

اگر نسبت تعداد مولکول‌های یونیده شده به تعداد کل مولکول‌های حل شده را درجه یونش بنامیم، این نسبت برای این محلول در شرایط معین همواره ثابت خواهد بود. درجه یونش را با نماد α (آلفا) نشان می‌دهند و اغلب به صورت درصد گزارش می‌کنند. درصد یونش (α ٪) برای محلول $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ هیدروفلوئوریک اسید ۲/۴ درصد است. این موضوع نشان می‌دهد که واکنش یونش مولکول‌های هیدروفلوئوریک اسید و واکنش ترکیب شدن یون فلوئورید با یون هیدرونیوم هم‌زمان و با سرعت یکسانی انجام می‌شود.



برای این واکنش تعادلی می‌توان نوشت:

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

K_a ثابت تعادل واکنش یاد شده است و ثابت یونش هیدروفلوئوریک اسید گفته می‌شود. مقدار K_a برای HF در 25°C برابر با $10^{-4} \times 5/9$ است. در شرایط یکسان، هرچه ثابت یونش اسیدی بزرگ‌تر باشد آن اسید قوی‌تر است. در جدول ۱ ثابت یونش برخی اسیدها آمده است.



ثابت یونش برخی اسیدها در ۲۵ °C

نام باز مزدوج	فرمول شیمیایی باز مزدوج	ثابت یونش (K _a)	فرمول شیمیایی	نام اسید
یون یدید	I ⁻	بسیار بزرگ	HI	هیدرویدیک اسید
یون برمید	Br ⁻	بسیار بزرگ	HBr	هیدرو برمیک اسید
یون کلرید	Cl ⁻	بسیار بزرگ	HCl	هیدروکلریک اسید
یون هیدروژن سولفات	HSO ₄ ⁻	بسیار بزرگ	H ₂ SO ₄	سولفوریک اسید
یون نترات	NO ₃ ⁻	بزرگ	HNO ₃	نیتریک اسید
یون سولفات	SO ₄ ²⁻	۱/۲ × ۱۰ ^{-۲}	HSO ₄ ⁻	یون هیدروژن سولفات
یون نیتريت	NO ₂ ⁻	۴/۵ × ۱۰ ^{-۴}	HNO ₂	نیترو اسید
یون هیپوکلریت	ClO ⁻	۳/۷ × ۱۰ ^{-۸}	HOCl	هیپوکلرواسید
یون هیپوبرمیت	BrO ⁻	۲/۰ × ۱۰ ^{-۹}	HOBr	هیپوبرمواسید
یون سیانید	CN ⁻	۴/۹ × ۱۰ ^{-۱۰}	HCN	هیدروسیانیک اسید

خود را بیازمایید

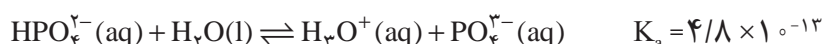
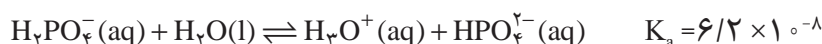
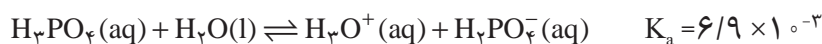
در هر مورد کدام اسید قوی تر است؟

الف) هیدروفلوئوریک اسید (HF) یا هیدروسیانیک اسید (HCN)

ب) هیپوبرمو اسید (HOBr) یا هیپوکلرو اسید (HOCl)

اسیدهای چند پروتون دار

به اسیدی مانند هیدروفلوئوریک اسید که قادر است پس از حل شدن در آب تنها یک پروتون به مولکول آب بدهد، اسید تک پروتون دار می گویند. این درحالی است که برخی اسیدها مانند سولفوریک اسید و فسفریک اسید به ترتیب می توانند دو و سه پروتون به آب بدهند. در اینگونه اسیدها از دست دادن هر پروتون طی یک مرحله تعادلی انجام می شود. برای مثال، فسفریک اسید طی سه مرحله زیر یونیده می شود.



فسفریک اسید (H₃PO₄) از جمله پرمصرف ترین مواد شیمیایی در صنعت است. این اسید به عنوان ماده افزودنی در نوشابه های گازدار کاربرد دارد و در تولید کودهای شیمیایی، پاک کننده های صابونی و غیر صابونی، تصفیه آب، خوراک دام و داروسازی به کار می رود.



فکر کنید

با توجه به معادله‌های یونش فسفریک اسید و مقادیر K_a به پرسش‌های زیر پاسخ دهید:

۱- کدام باز مزدوج حاصل از یونش، آفوتر است؟ چرا؟

۲- جدا شدن چندمین پروتون از همه دشوارتر است؟ چرا؟

۳- انتظار می‌رود که در محلول $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ این اسید غلظت کدام باز مزدوج از همه

بیشتر باشد؟

سولفورواسید (H_2SO_4) و کربنیک اسید (H_2CO_3) اسیدهای دو پروتون دار نام آشنایی هستند که بیشتر به واسطه نمک‌هایشان شهرت یافته‌اند. این دو اسید ناپایدارند و تاکنون به صورت خالص جدا نشده‌اند. از این رو، به جای این فرمول‌های شیمیایی بهتر است آنها را به ترتیب با نمادهای $\text{CO}_2(\text{aq})$ و $\text{SO}_2(\text{aq})$ نمایش داد.

ثابت یونش آب

همان گونه که می‌دانید، حتی در خالص‌ترین نمونه آب، مقادیر بسیار کمی یون‌های

$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ و $\text{OH}^-(\text{aq})$ وجود دارد که حاصل خود-یونش مولکول‌های آب هستند.



باز مزدوج اسید مزدوج

ثابت تعادل این واکنش به صورت زیر نوشته می‌شود.

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

در این معادله K_w ، ثابت یونش آب است. مقدار K_w به دما بستگی دارد و در دمای

معین، مقدار ثابتی است. به طوری که در دمای اتاق مقدار K_w برابر با $1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$

است. در واقع هرگونه تغییری در غلظت یون $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ یا $\text{OH}^-(\text{aq})$ تأثیری بر مقدار K_w

ندارد. به عبارت دیگر K_w مقدار ثابتی است که غلظت این دو یون را به هم مرتبط می‌کند.

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_w \left(\frac{1}{[\text{OH}^-]} \right)$$

این رابطه نشان می‌دهد که در دمای ثابت هرچه غلظت یون $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ در یک

محلول آبی افزایش یابد، غلظت یون $\text{OH}^-(\text{aq})$ باید کاهش بیابد. در محلول‌های آبی و در

دمای معین به شرط داشتن غلظت یکی از این دو یون، می‌توان غلظت یون دیگر را از رابطه

یاد شده به دست آورد (شکل ۶).

برای آب خالص در دمای اتاق، غلظت یون‌های $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ و $\text{OH}^-(\text{aq})$ با هم مساوی

و برابر با $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ است. چرا؟



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-6}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}$$

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



شکل ۶- غلظت یون های هیدرونیوم و هیدروکسید در محلول های آبی (۲۵°C)

نمونه حل شده

غلظت یون هیدرونیوم در یک نمونه آب در ۲۵°C برابر $2/5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ است. غلظت یون $\text{OH}^-(\text{aq})$ را در این نمونه آب محاسبه کنید. K_w در این دما $1/0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ است.

پاسخ

برای محاسبه، عبارت ثابت یونش آب را به کار می بریم.

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

مقادیر عددی K_w و $[\text{H}_3\text{O}^+]$ را در این عبارت قرار می دهیم.

$$1/0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} = 2/5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times [\text{OH}^-]$$

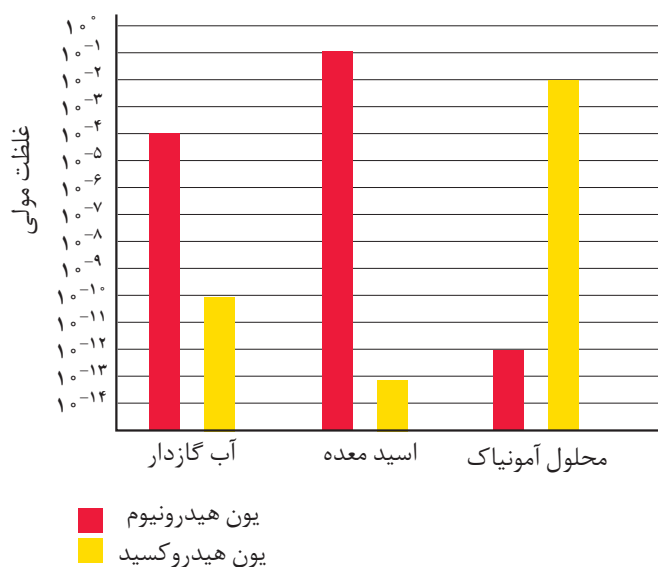
بنابراین، غلظت یون $\text{OH}^-(\text{aq})$ در این نمونه آب برابر است با:

$$[\text{OH}^-] = 4/0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

خود را بیازمایید

- ۱- غلظت یون $\text{OH}^-(\text{aq})$ در یک محلول آبی در ۲۵°C برابر $4/0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ است. غلظت یون $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ را در این محلول حساب کنید.
- ۲- از بررسی داده های نمودار صفحه بعد چه نتایجی به دست می آورید؟ توضیح دهید.





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

غلظت یون هیدروژن و مقیاس pH

در اواخر سده نوزدهم برخی از صاحبان صنایع شیمیایی جهت بهینه سازی شرایط تخمیر در کارخانه های خود به شدت به دانستن مقدار و شیوه کنترل میزان اسیدی بودن محیط فعالیت مخمرها، نیازمند شدند؛ زیرا به علت تغییر غلظت یون هیدرونیوم $[H_3O^+]$ در طول فرایند تخمیر میزان اسیدی بودن این محیط پیوسته تغییر می کرد. سورن سورن سن در سال ۱۹۰۹ در تلاش برای حل این مشکل، معیاری برای اندازه گیری میزان اسیدی بودن محلول ها یافت. این معیار میزان اسیدی بودن یک محلول را با یک عدد ساده بیان می کند. پی اچ (pH) نامی بود که سورن سن بر این مقیاس نهاد.

در این مقیاس، به جای گزارش غلظت یون هیدرونیوم، $[H_3O^+]$ ، که عددهایی کوچک در گستره ای از 1 mol.L^{-1} تا $1 \times 10^{-14} \text{ mol.L}^{-1}$ را دربر می گیرد، از منفی لگاریتم این غلظت استفاده می شود.

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

یا

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

مقیاس pH در دمای اتاق گستره ای از صفر تا حداکثر ۱۴ را دربر می گیرد (شکل ۷). pH آب خالص و محلول های خنثی ۷ است، در حالی که pH محلول های اسیدی کمتر از ۷ و pH محلول های بازی بیشتر از ۷ است. به این ترتیب، با اندازه گیری pH، میزان اسیدی بودن و به عبارت درست تر غلظت یون $H_3O^+(aq)$ در یک محلول آبی مشخص می شود.

p در ابتدای نماد pH کوتاه شده واژه آلمانی potenz به معنای توان است.

برای هر عدد مثبت (n) لگاریتم معمولی $(\log_{10} n)$ توانی است که باید عدد پایه (در اینجا عدد ۱۰) به آن توان برسد تا n به دست بیاید. برای مثال، $\log_{10} 1000 = 3$ است، یعنی $10^3 = 1000$.

مزیت بزرگ لگاریتم آن است که به کمک آن می توان عددهای بسیار کوچک یا بسیار بزرگ که درک و به کارگیری آنها دشوار است را به عددهایی قابل فهم تبدیل کرد. برای نمونه، به مثال زیر توجه کنید. $10^{-23} \times 10^{22} = 10^{-1}$

آوگادرو

$$\begin{aligned} \log_{10} (\text{عدد آوگادرو}) &= \log(6.022 \times 10^{23}) \\ &= 23.78 \end{aligned}$$

توجه داشته باشید که این عدد یکایی ندارد.



خود را بیازمایید



شکل ۷- مقیاس pH و رابطه آن با غلظت یون هیدرونیوم



۱- در نمونه‌ای از عصاره گوجه فرنگی، غلظت یون هیدرونیوم برابر با $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ است. این pH نمونه را حساب کنید.



۲- pH نمونه‌ای از یک شیر ترش شده برابر با ۲/۷ است. غلظت یون هیدرونیوم را در این نمونه به دست آورید.

بیشتر بدانید

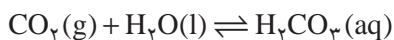
یک انسان بالغ روزانه بین ۲ تا ۳ لیتر شیرهٔ معده تولید می‌کند. شیرهٔ معده، یک مایع گوارشی اسیدی و رقیق است که به وسیلهٔ غده‌های موجود در دیوارهٔ داخلی معده ترشح می‌شود. از جمله موادی که در این شیره وجود دارد، هیدروکلریک اسید است. pH شیرهٔ معده به دلیل وجود این اسید در حدود ۱/۵ بوده گویی غلظت HCl در آن $3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ است. اسیدی با این غلظت می‌تواند فلز روی را در خود حل کند! علت وجود محیطی با این قدرت اسیدی چیست؟ یون‌های $\text{H}^+(\text{aq})$ این محیط از کجا تأمین می‌شود؟ اگر مقدار یون‌های $\text{H}^+(\text{aq})$ بیش از اندازه باشد، چه روی می‌دهد؟

دیوارهٔ داخلی معده از بافت نفوذ ناپذیری تشکیل شده است که سلول‌های سازندهٔ آن غشایی تراوا دارند. این غشا اجازه می‌دهد که آب و مولکول‌های خنثی به سلول وارد یا از آن خارج شوند. اما این غشا معمولاً از تبادل یون‌های آب پوشیدهٔ H^+ ، Na^+ ، K^+ و Cl^- جلوگیری می‌کند.

یکی از فراورده‌های پایانی سوخت‌وساز در بدن، گاز CO_2 است. بر اثر آبیوشی گاز CO_2 ،



کربنیک اسید (H_2CO_3) که یک اسید دو پروتون دار است تشکیل می‌شود. از یونش این اسید یون $H^+(aq)$ به وجود می‌آید.

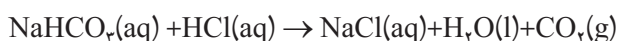


این واکنش‌ها در پلاسما خون روی می‌دهد. با عبور خون از کنار سلول‌های یاد شده یون‌های $H^+(aq)$ طی فرایندی به نام انتقال فعال از میان غشای این سلول‌ها عبور کرده، وارد معده می‌شود. آنزیم‌ها این فرایند را تسریع می‌کنند. برای حفظ توازن الکتریکی، به همان تعداد یون $Cl^-(aq)$ نیز از پلاسما خون وارد معده می‌شود. پس از ورود این یون‌ها به معده، غشای سلول‌ها از بازگشت دوباره آنها به پلاسما جلوگیری می‌کند.

وجود محیط اسیدی قوی در معده برای هضم غذا و فعال کردن برخی آنزیم‌های گوارشی لازم است. خوردن غذا موجب ترشح یون $H^+(aq)$ به درون معده می‌شود. دیواره داخلی معده به طور طبیعی مقدار کمی از این یون‌ها را دوباره جذب می‌کند. این جذب دوباره به نابودی سلول‌های سازنده دیواره معده می‌انجامد. در این شرایط در هر دقیقه، حدود نیم میلیون سلول از بین می‌رود. به این علت دیواره داخلی معده‌ای که از سلامتی کامل برخوردار است، هر سه روز یک بار به طور کامل عوض می‌شود. اگر مقدار اسید معده بیش از اندازه باشد، تعداد یون‌های $H^+(aq)$ جذب شده افزایش می‌یابد. در نتیجه، ناراحتی‌هایی مانند درد، ورم، التهاب، خون‌ریزی و گرفتگی ماهیچه معده بروز می‌کند.

یکی از راه‌های کاهش غلظت یون $H^+(aq)$ در معده، مصرف یک ضداسید است. نقش اصلی ضداسیدها خنثی کردن HCl اضافی موجود در شیره معده است. شیر منیزی یکی از متداول‌ترین ضد اسیدهاست و منیزیم هیدروکسید جزء اصلی سازنده آن است؛ اما موادی مانند منیزیم کربنات، آلومینیم هیدروکسید، کلسیم کربنات و سدیم هیدروژن کربنات نیز برای تهیه ضد اسیدها به کار می‌روند.

برخی از واکنش‌هایی که ضد اسیدها طی آن اسید معده را خنثی می‌کنند، عبارت است از:



گاز CO_2 تولید شده در واکنش‌های بالا، فشار گاز معده را افزایش می‌دهد و شخص را وادار به بادگلو می‌کند.



روش های اندازه گیری pH

pH سنج های دیجیتالی

روش بسیار دقیقی برای اندازه گیری غلظت یون هیدرونیوم موجود در یک محلول وجود دارد که به کمک pH سنج های دیجیتالی انجام می گیرد. این pH سنج ها با تقویت ولتاژ کوچکی که با وارد کردن الکتروود دستگاه درون محلول ایجاد می شود و نمایش نتیجه روی صفحه نمایشگر، مقدار pH آن محلول را مشخص می کنند (شکل ۸).



شکل ۸- یک pH سنج دیجیتالی. محلول درون بشر اسیدی یا قلیایی است؟

شناساگرها

دسته ای از ترکیب های رنگی محلول در آب هستند که می توانند در pH های مختلف رنگ های گوناگونی داشته باشند. با کمک محلول این مواد رنگی که شناساگرهای اسید-باز نامیده شده اند، می توان pH تقریبی یک محلول را اندازه گرفت یا تغییرات pH در آن را آشکار کرد (شکل های ۹ و ۱۰).



شکل ۹- آب کلم سرخ به عنوان یک شناساگر اسید-باز عمل می کند. محلول های نشان داده شده از چپ به راست pH های ۱، ۴، ۷، ۱۰ و ۱۳ دارند.

متیل سرخ و فنول فتالئین از جمله مهم ترین شناساگرهای اسید-باز هستند (شکل ۱۱).



شکل ۱۱- تغییر رنگ شناساگرها در محلول اسیدی و بازی. الف) متیل سرخ در محلول اسیدی، ب) متیل سرخ در محلول بازی، پ) فنول فتالئین در محلول بازی

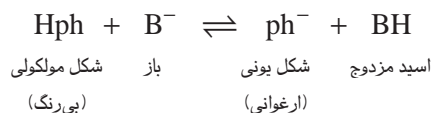


شکل ۱۰- نوار کاغذی سیر شده با متیل سرخ. این شناساگر در محیط های اسیدی به رنگ سرخ و در محلول های بازی به رنگ زرد درمی آید.

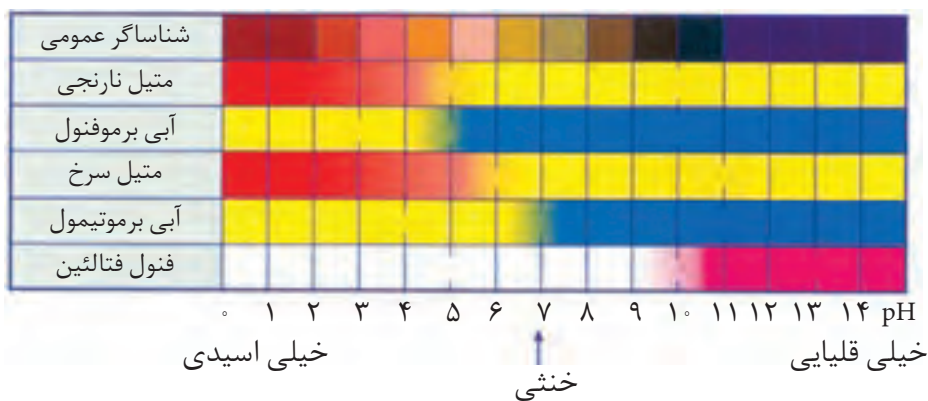


بیشتر بدانید

شناساگرها خود اسیدها یا بازهای ضعیفی هستند که بین شکل‌های یونی و مولکولی آنها یک تعادل برقرار است. رنگ شکل مولکولی، با رنگ شکل یونی آنها تفاوت دارد، بنابراین با افزایش اسید یا باز و در واقع تغییر pH، تعادل یادشده جابه‌جا می‌شود و یکی از دو شکل (مولکولی یا یونی) بر دیگری برتری می‌یابد. برای مثال، در معادله زیر تعادل میان این دو شکل را در فنول فتالتین (Hph) می‌بینید.



با توجه به این تعادل، فنول فتالتین در محیط بازی چه رنگی خواهد بود؟ چرا؟



تغییر رنگ شناساگرها در محلول اسیدی و بازی

محاسبه pH محلول اسیدهای قوی

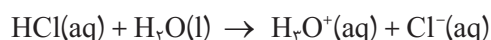
برای محاسبه pH یک محلول اسیدی قوی کافی است که غلظت یون $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ را از غلظت اسید محاسبه کرد و در معادله pH قرار داد.

نمونه حل شده

pH محلول $4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ هیدروکلریک اسید را به دست آورید.

پاسخ

چون هیدروکلریک اسید، یک اسید قوی است. بنابراین، مطابق معادله زیر به طور کامل یونیده می‌شود.



همان طوری که دیده می‌شود، به ازای هر مول $\text{HCl}(\text{aq})$ ، یک مول H_3O^+ در محلول تولید می‌شود. بنابراین، $[\text{H}_3\text{O}^+]$ با غلظت آغازی اسید برابر است:



$$[H_3O^+] \approx [HCl]_{\text{آغازی}}$$

$$[H_3O^+] = 4/10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

با قراردادن این مقدار در معادله pH خواهیم داشت:

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(4/10 \times 10^{-3})$$

$$pH = 2/4$$

محاسبه pH محلول اسیدهای ضعیف

همان طوری که گفته شد هیدروفلوئوریک اسید، یک اسید ضعیف است و به محض حل شدن در آب به حالت تعادل می‌رسد. تعادلی که میان مولکول‌های یونیده نشده HF(aq) با یون‌های F⁻(aq) و H₃O⁺(aq) برقرار می‌شود. در این تعادل غلظت یون H₃O⁺(aq) بسیار اندک است. غلظت این یون را می‌توان به کمک درصد یونش و از روی غلظت اسید به دست آورد.

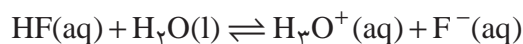
نمونه حل شده

pH محلول 1/10 mol.L⁻¹ هیدروفلوئوریک اسید را به دست آورید. درصد یونش این

اسید در این محلول 2/4 درصد است.

پاسخ

با حل شدن هیدروفلوئوریک اسید در آب تعادل زیر به سرعت برقرار می‌شود:



غلظت HF(aq) پیش از برقراری تعادل 1/10 mol.L⁻¹ بوده است؛ اما پس از برقراری

تعادل، از تعداد مولکول‌های یونیده نشده و در نتیجه غلظت آنها کاسته می‌شود. این کاهش

به کمک درصد یونش و به صورت زیر تعیین می‌شود.

$$[H_3O^+] = [HF] \times \alpha$$

$$= \underbrace{1/10 \text{ mol.L}^{-1} HF}_{\text{غلظت اسید}} \times \underbrace{\frac{2/4 \text{ mol } H_3O^+ \text{ یا } F^-}{100 \text{ mol HF}}}_{\text{درصد یونش}}$$

$$= 2/4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = [H_3O^+]$$

با قراردادن این مقدار در معادله pH خواهیم داشت:

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(2/4 \times 10^{-2})$$

$$pH = 1/6$$



خود را بیازمایید

pH هر یک از محلول‌های زیر را حساب کنید.

الف) محلول $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ هیدروکلریک اسید.

ب) محلول $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ هیدروسیانیک اسید با درصد یونش برابر با ۰/۲

درصد.

فکر کنید

آزمایش نشان می‌دهد که خود-یونش آب فرایندی گرماگیر است از این رو با تغییر دما،

مقدار K_w تغییر می‌کند.

الف) مقدار K_w برای آب خالص در حال جوش به کدام یک نزدیک‌تر است؟ چرا؟

10^{-15}

10^{-13}

10^{-14}

ب) غلظت یون هیدرونیوم در آب خالص در دمای 10°C بیشتر از دمای 25°C است.

با این وجود، آب جوش همچنان خنثی است. چرا؟ توضیح دهید.

همچون دانشمندان

کربوکسیلیک اسیدها دسته‌ای از ترکیب‌های آلی هستند که یک یا چند گروه عاملی

کربوکسیل ($-\text{COOH}$) دارند. متانوئیک اسید (HCOOH) ساده‌ترین کربوکسیلیک اسید و

اتانوئیک اسید (CH_3COOH) آشناترین آنهاست.

کربوکسیلیک اسیدهای سبک (حداکثر با پنج اتم کربن) در آب محلول‌اند، ولی با

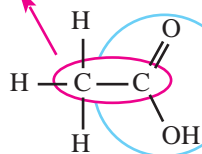
افزایش طول زنجیر کربنی از انحلال‌پذیری آنها در آب کاسته می‌شود، (چرا؟) به طوری

که بسیاری از آنها در عمل در آب نامحلول هستند.

اسیدهای کربوکسیلیک را با افزودن پسوند **اویک اسید** به نام زنجیر کربنی آنها

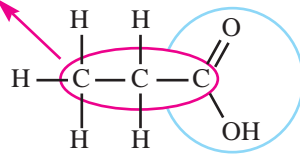
نام‌گذاری می‌کنند.

زنجیر کربنی



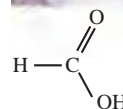
اتانوئیک اسید

زنجیر کربنی



پروپانوئیک اسید

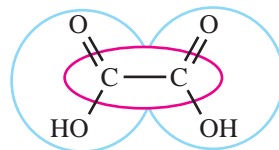
گروه کربوکسیل



متانوئیک اسید یکی از موادی است که بر اثر گزش مورچه وارد بدن شده، باعث سوزش و خارش در محل گزیدگی می‌شود. این اسید در سال ۱۶۷۰ کشف شد و چون از تقطیر مورچه سرخ به دست می‌آمد نام فورمیک اسید یا جوهر مورچه بر آن نهادند. در زبان لاتین به مورچه، فورمیکا می‌گویند.



اگر یک کربوکسیلیک اسید بیش از یک گروه کربوکسیل داشته باشد، پیش از پسوند -اویک اسید، تعداد این گروه‌ها با عدد‌های یونانی مشخص می‌شود.

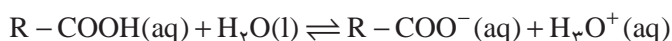


اتان دی‌اویک اسید (اگزالیک اسید)



ریواس و اسفناج دارای اگزالیک اسیدند. این اسید آلی دو پروتون‌دار به جوهر ترشک معروف است. نمک‌های آن اگزالات نام دارد. کلسیم اگزالات یکی از سازنده‌های اصلی سنگ‌های کلیه است.

کربوکسیلیک اسیدها اسیدهای ضعیفی هستند و بر اثر حل شدن در آب تعدادی از مولکول‌های آنها پروتون اسیدی خود را به مولکول‌های آب می‌دهند و به سرعت به حالت تعادل می‌رسند.



مقادیر K_a برای برخی کربوکسیلیک اسیدها در جدول زیر داده شده است. با دقت به این جدول نگاه کنید و سپس به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید.

فرمول باز مزدوج	K_a	فرمول شیمیایی	کربوکسیلیک اسید
	$1/7 \times 10^{-5}$	CH_2COOH	اتانویک اسید
	$1/4 \times 10^{-5}$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	پروپانویک اسید
	$2/4 \times 10^{-3}$	FCH_2COOH	فلوئورواتانویک اسید
	$1/4 \times 10^{-3}$	ClCH_2COOH	کلرواتانویک اسید
	$1/2 \times 10^{-3}$	BrCH_2COOH	برمواتانویک اسید
	5×10^{-2}	Cl_2CHCOOH	دی‌کلرواتانویک اسید
	$2/2 \times 10^{-1}$	Cl_3CCOOH	تری‌کلرواتانویک اسید

۱- در این مجموعه، قوی‌ترین اسید و ضعیف‌ترین اسید کدام‌اند؟

۲- با نوشتن فرمول شیمیایی باز مزدوج هریک از این اسیدها، ستون چهارم این

جدول را کامل کنید.

۳- اگر قدرت یک اسید معیاری برای تعیین میزان پایداری باز مزدوج آن در نظر

گرفته شود، در این صورت، باز مزدوج کدام اسید از همه پایدارتر است؟ ناپایدارترین باز

مزدوج کدام است؟

راهنمایی: پایداری به این معنا که آنیون حاصل از یونش اسید قوی‌تر، تمایل کمتری

برای پس گرفتن پروتون از خود نشان می‌دهد. در واقع این آنیون تمایل بیشتری برای



باقی ماندن به صورت یون آب پوشیده دارد.

۴- تأثیر افزایش تعداد اتم‌های کلر بر قدرت اسیدی اتانویک اسید را توجیه کنید.

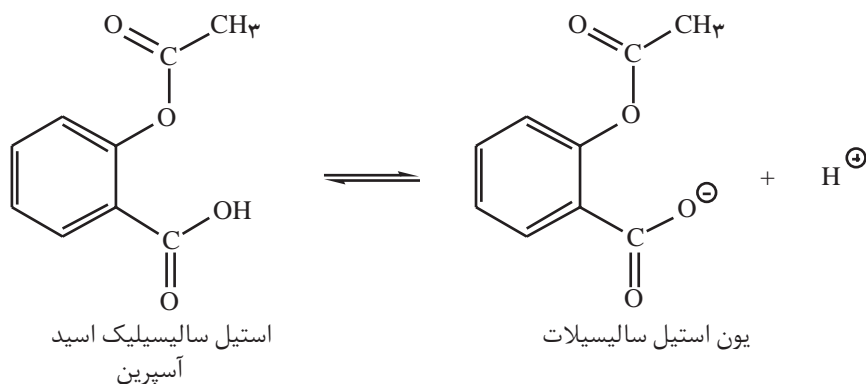
۵- با توجه به داده‌های این جدول آیا می‌توانید مقدار K_a را برای تری‌فلوئورو اتانویک اسید

(CF_3COOH) به طور تقریبی پیش‌بینی کنید؟ پاسخ خود را شرح دهید.

بیشتر بدانید

آسپیرین (استیل سالیسیلیک اسید) اسیدی نسبتاً ضعیف است. از این رو، می‌تواند به دیواره داخلی معده

آسیب برساند.



اگر غلظت یون $H^+(aq)$ در معده زیاد باشد، این اسید تنها به مقدار ناچیزی یونیده می‌شود. مولکول

استیل سالیسیلیک اسید می‌تواند به درون غشای سلول‌های سازنده دیواره معده نفوذ کند. از آنجا که

درون غشای یاد شده مولکول‌های آب وجود دارد، مولکول استیل سالیسیلیک اسید به وسیله مولکول‌های

آب آبیوشیده شده، به یون‌های $H^+(aq)$ و آنیون استیل سالیسیلات یونیده می‌شود. این گونه‌های یونی در

بخش‌های درونی غشا به دام می‌افتند. به این ترتیب، با افزایش تدریجی غلظت این یون‌ها، ساختار غشا

ضعیف و سرانجام خون‌ریزی آغاز می‌شود. بر اثر مصرف یک قرص آسپیرین، تقریباً ۲ میلی‌لیتر خون

از دست می‌رود. این رویداد خطر چندانی ندارد. با وجود این، آسپیرین در برخی افراد می‌تواند موجب

خون‌ریزی شدید شود. گفتنی است که وجود الکل در معده موجب انحلال بیشتر استیل سالیسیلیک

اسید در غشا و در پی آن خون‌ریزی شدیدتر می‌شود.

بازهای قوی و ضعیف

همانند اسیدها قدرت بازها نیز به میزان تفکیک و یا یونش آنها در آب بستگی

دارد. برخی به طور کامل و برخی دیگر به طور جزئی در آب تفکیک و یا یونیده می‌شوند.

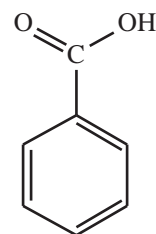
با حذف پسوند - یدیک اسید از نام اسیدهای آلی و افزودن پسوند - ات باز مزدوج حاصل از تفکیک یونی آنها را نام‌گذاری می‌کنند. برای مثال، یون اتانوات باز مزدوج اتانویک اسید است.



اتانویک اسید



یون اتانوات



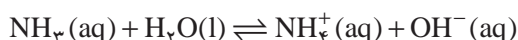
بنزویک اسید یک کربوکسیلیک اسید آروماتیک است که در تمشک و پوسته برخی درختان یافت می‌شود. از این اسید و برخی نمک‌های آن به عنوان محافظ مواد غذایی و ضد اکسایش در نوشابه‌ها، سس‌ها و آب میوه‌ها استفاده می‌شود.



بازهای معروفی مانند NaOH و KOH بسیار قوی هستند. Ca(OH)_2 و Ba(OH)_2 نیز با آنکه انحلال پذیری کمی دارند باز قوی به شمار می آیند؛ زیرا بر اثر انحلال مقدار کافی یون هیدروکسید در محلول آزاد می کنند. محلول آبی آمونیاک و همه بازهای آلی که به مقدار اندکی در آب یونیده می شوند، از جمله بازهای ضعیف به شمار می آیند. این بازها طی یک واکنش تعادلی با آب، یون های هیدروکسید تولید می کنند.

ثابت یونش بازها

با دقت به معادله زیر نگاه کنید.



باز مزدوج اسید مزدوج اسید باز

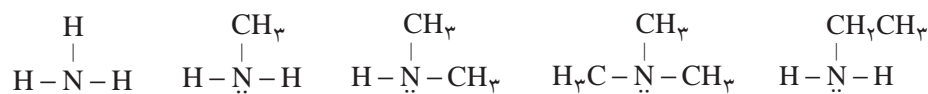
عبارت ثابت تعادل برای این واکنش تعادلی به صورت زیر نوشته می شود.

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

مقدار K_b را ثابت یونش باز می گویند. برای بازها نیز در دما و غلظت یکسان، هر چه مقدار K_b بزرگ تر باشد، باز قوی تر است و یون بیشتری در حالت محلول تولید می شود.

فکر کنید

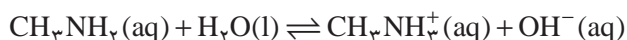
آمین ها دسته ای از ترکیب های آلی هستند که شباهت بسیاری به آمونیاک دارند. آمین ها را از آمونیاک و با جایگزین کردن یک، دو یا سه اتم هیدروژن آن با گروه آلکیل به دست می آورند.



آمونیاک متیل آمین دی متیل آمین تری متیل آمین اتیل آمین

آمین ها بازهای ضعیفی هستند و با پذیرفتن یک پروتون به یون آلکیل آمونیوم تبدیل

می شوند.



باز اسید اسید مزدوج باز مزدوج
(متیل آمین) (یون متیل آمونیوم)

با دقت به داده های جدول صفحه بعد نگاه کنید. به نظر شما کدام یک از جفت

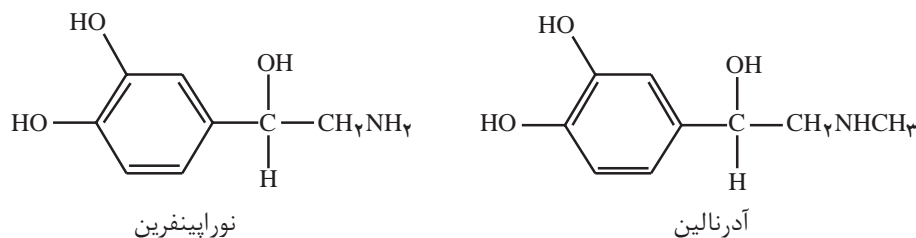
آمین های داده شده، باز ضعیف تری است؟ از این مقایسه ها چه نتیجه ای می گیرید؟



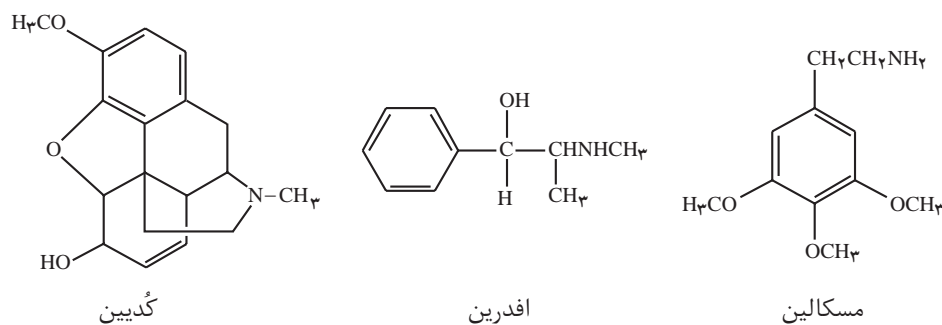
K _b	فرمول شیمیایی	آمین
1/8 × 10 ⁻⁵	NH ₃	آمونیاک
4/2 × 10 ⁻⁵	CH ₃ NH ₂	متیل آمین
5/9 × 10 ⁻⁴	(CH ₃) ₂ NH	دی متیل آمین
4/3 × 10 ⁻⁵	CH ₃ CH ₂ NH ₂	اتیل آمین
8/6 × 10 ⁻⁴	(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	دی اتیل آمین

بیشتر بدانید

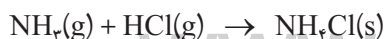
آمین‌ها به فراوانی در اندام گیاهان و جانوران یافت می‌شوند. اغلب آمین‌های پیچیده نقش پیک، یا تنظیم‌کننده را برعهده دارند. برای نمونه، در سامانه عصبی انسان، دو آمین زیر وجود دارد که به عنوان ماده محرک عمل می‌کنند.



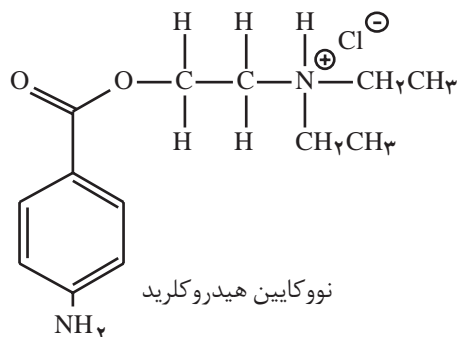
اِفدرین آمینی است که چینی‌ها بیش از ۲۰۰۰ سال پیش، به عنوان دارویی برای رفع گرفتگی مجاری تنفسی به‌کار می‌بردند. سرخ‌پوستان مکزیک نیز از مسکالین به عنوان داروی آرام بخش استفاده می‌کردند. این ماده قرن‌ها از کاکتوس‌های مکزیک استخراج می‌شد.



کُددین نیز یک آمین است. این داروی جامد و سفیدرنگ که از تریاک استخراج می‌شود، اغلب به شکل آمین خالص مورد استفاده قرار نمی‌گیرد، بلکه آن را با یک اسید واکنش می‌دهند و تبدیل به نمک اسیدی می‌کنند. نمونه‌ای از این نمک‌ها، آمونیوم کلرید است که از واکنش زیر به‌دست می‌آید.



به این ترتیب آمین‌ها را می‌توان به آسانی پروتون‌دار کرد. نمک به‌دست آمده را به‌صورت AHCl نشان می‌دهند (که A نماینده آمین است). در واقع، این نمک از کاتیون AH^+ و آنیون Cl^- تشکیل شده است. نمک‌های یادشده از آمین‌های سازنده پایدارترند و انحلال‌پذیری آنها در آب نیز بیشتر است. برای نمونه نووکابین یکی از داروهای مشهور بی‌هوشی موضعی است. این دارو نیز یک آمین است. شکل آمینی آن در آب نامحلول است، در حالی که انحلال‌پذیری نمک آن در آب بسیار زیاد است. این ویژگی گستره کاربرد این‌گونه داروها را افزایش می‌دهد.



محاسبه pH محلول بازهای قوی

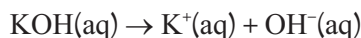
همانند اسیدهای قوی، pH محلول آبی بازهای قوی را نیز می‌توان از روی غلظت باز تعیین کرد.

نمونه حل شده

pH محلول $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ پتاسیم هیدروکسید را در آب به‌دست آورید.

پاسخ

پتاسیم هیدروکسید باز قوی است و در آب به‌طور کامل به یون‌های سازنده‌اش تفکیک می‌شود.



استوکیومتری این معادله نشان می‌دهد که در این محلول غلظت یون $\text{OH}^{\text{-}}(\text{aq})$ نیز برابر با $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ است. از آنجا که برای محاسبه pH به غلظت یون $\text{H}_3\text{O}^{\text{+}}(\text{aq})$ نیاز داریم، با استفاده از ثابت یونش آب، این مقدار را محاسبه می‌کنیم.

$$[\text{H}_3\text{O}^{\text{+}}] = K_{\text{W}} \times \frac{1}{[\text{OH}^{\text{-}}]} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \times \frac{1}{0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^{\text{+}}] = 5.0 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



بنابراین:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (5/100 \times 10^{-4})$$

$$\text{pH} = 13/3$$

خود را بیازمایید

۱- pH محلول $4/100 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ باریم هیدروکسید را در آب حساب کنید.

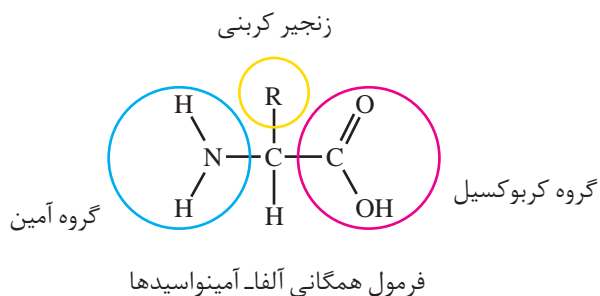
۲- pH محلولی از سدیم هیدروکسید در آب ۱۱٪ است. غلظت مولی این محلول را

به دست آورید.

آمینواسیدها

همان طوری که از نام آمینواسید برمی آید این ترکیب‌های آلی، هم یک گروه بازی ($-\text{NH}_2$) و هم یک گروه اسیدی ($-\text{COOH}$) دارند، به عبارت دیگر می‌توانند هم با اسیدها و هم با بازها وارد واکنش شوند. این ترکیب‌ها در زیست‌شیمی اهمیت بسیاری دارند و واحدهای سازنده پلیمرهای طبیعی مهمی به نام **پروتئین‌ها** به شمار می‌آیند. در همه آمینواسیدهای طبیعی گروه آمین ($-\text{NH}_2$) روی همان کربنی قرار دارد که گروه کربوکسیل ($-\text{COOH}$) قرار می‌گیرد. آلفا- آمینواسید نامی است که به همین دلیل به این ترکیب‌ها اطلاق می‌شود. فرمول همگانی آلفا- آمینواسیدها را می‌توان به صورت زیر نشان داد.

حدود ۲۰ آمینواسید طبیعی وجود دارد. این آمینواسیدها تنها در گروه R با هم تفاوت دارند. بدن نیمی از این آمینواسیدها را می‌سازد و نیمی دیگر را از طریق مصرف مواد غذایی مناسب تأمین می‌کند.



فکر کنید

جدول صفحه بعد برخی ویژگی‌های گلی‌سین (آمینواتانویک اسید) در مقایسه با

یک کربوکسیلیک اسید و یک آمین (با جرم مولی نزدیک به هم) را نشان می‌دهد. تفاوت

در نقطه ذوب و انحلال‌پذیری گلی‌سین را با دو ماده دیگر توجیه کنید.



نام ترکیب آلی	ویژگی	فرمول شیمیایی	جرم مولی ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	نقطه ذوب ($^{\circ}\text{C}$)	انحلال پذیری در اتانول (25°C)
گلی سین		$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$	۷۵	۲۳۲	نامحلول
پروپانویک اسید		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	۷۴	-۲۱	زیاد
بوتیل آمین		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	۷۳	-۵۰/۵	بسیار زیاد

نمک های اسیدی، بازی و خنثی

از شیمی ۲ به یاد دارید که نمک ها، ترکیب های یونی هستند که در آنها کاتیون ها و آنیون ها با آرایشی منظم کنار هم چیده شده اند. بسیاری از نمک ها در آب حل شده و یون های سازنده آنها به صورت آبپوشیده در سرتاسر محلول پخش می شوند. به نظر شما این یون ها با مولکول های آب پیرامون خود واکنش می دهند؟

فکر کنید

شکل زیر، pH محلول نمک های سدیم کلرید، آمونیوم کلرید و سدیم استات را در دما و غلظت یکسان نشان می دهد.

آب خالص $\text{pH} = 7$

۱. فنول فتالین و NaCl(s) $\text{pH} = 7$

۲. متیل سرخ و $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$ $\text{pH} < 7$

۳. متیل سرخ و $\text{CH}_3\text{COONa(s)}$ $\text{pH} > 7$



شکل‌ها را به دقت بررسی کنید و به پرسش‌های زیر پاسخ دهید.

الف) اسیدی، بازی یا خنثی بودن محلول هر یک از این نمک‌ها را مشخص کنید.

ب) تفاوت pH محلول شماره (۲) با محلول شماره (۱) را به کدام یون نسبت

می‌دهید؟

پ) چنان‌که بدانید واکنش یون‌ها با آب موجب تغییر pH محلول می‌شود، با نوشتن

معادله واکنش تعادلی یون آمونیوم با آب، علت اسیدی شدن محلول شماره (۲) را توضیح

دهید.

ت) تفاوت pH محلول شماره (۳) با محلول شماره (۱) را به کدام یون نسبت می‌دهید؟

معادله واکنش تعادلی آن را با آب بنویسید.

به واکنش یون‌ها با آب، **آبکافت** می‌گویند. همانگونه که مشاهده کردید برخی

یون‌ها، آبکافت می‌شوند و pH آب را تغییر می‌دهند. در واقع هنگامی که فقط کاتیون

آبکافت می‌شود، محلول اسیدی و هنگامی که فقط آنیون نمک آبکافت می‌شود، محلول

بازی خواهد شد.

بنابراین، یک نمک بسته به یون‌های سازنده‌اش می‌تواند اسیدی، بازی یا خنثی باشد!

در واقع اگر کاتیون یا آنیون یک نمک به یک باز قوی یا یک اسید قوی تعلق داشته باشد،

آبکافت نمی‌شود. برای مثال، نمک KI هنگام حل شدن در آب pH آب را تغییر نمی‌دهد؛

زیرا یون‌های یدید و پتاسیم به ترتیب به اسید قوی HI و باز قوی KOH تعلق دارند.

در محلول آبی آمونیوم کلرید، یون‌های $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ و $\text{Cl}^-(\text{aq})$ وجود دارند. باز مزدوج اسید قوی $\text{HCl}(\text{aq})$ بوده و پایدار می‌باشد از این رو به صورت آبیوشیده در محلول می‌ماند این درحالی است که $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ اسید مزدوج باز ضعیف $\text{NH}_3(\text{aq})$ بوده و ناپایدار است و در واکنش با آب یون هیدرونیوم تولید می‌کند.

خود را بیازمایید

نمک‌های زیر را در سه دسته خنثی، اسیدی و بازی طبقه‌بندی کنید.



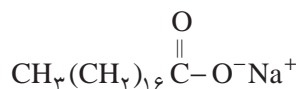
راهنمایی:

HF, HCN	اسیدهای ضعیف
HNO_3, HBr	اسیدهای قوی
NaOH, KOH	باز قوی
NH_3	باز ضعیف



فکر کنید

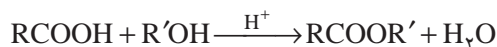
۱- صابون از گرم کردن استرهای طبیعی (چربی یا روغن) با سدیم هیدروکسید به دست می آید. شکل زیر ساختار یک نمونه صابون جامد را نشان می دهد.



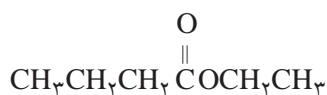
با افزودن چند قطره فنول فتالین به محلول آب صابون، رنگ آن ارغوانی می شود. دلیل این تغییر رنگ را توضیح دهید.



۲- استرها را می توان در آزمایشگاه و صنعت از واکنش کربوکسیلیک اسید با الکل تهیه کرد.



الف) پیش از این آموختید که طعم آناناس به طور عمده به دلیل وجود اتیل بوتانوات در آن است.



نام الکل و کربوکسیلیک اسید سازنده این استر را بنویسید.

ب) از واکنش اتانول با استیک اسید، استری به نام اتیل استات به دست می آید که به عنوان حلال در صنایع و چسب و رنگ کاربرد دارد. ساختار آن را رسم کنید.

صابون های جامد را با فرمول همگانی RCOONa نمایش می دهند که در آن R، ۱۴ تا ۱۸ کربن دارد.

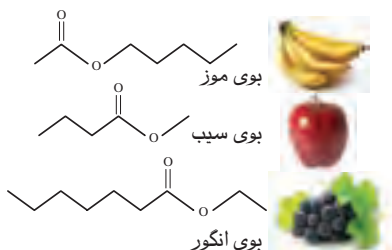


اگر به جای اتم هیدروژن گروه کربوکسیل، آلکیل قرار گیرد، استر تولید می شود؛ مانند:



متیل اتانوات

طعم یک ماده غذایی و میوه از کنار هم قرار گرفتن شمار زیادی از ترکیب های شیمیایی ایجاد می شود. برای مثال، پرتقال دارای ۲۵۰ نوع ماده شیمیایی است که با هم طعم آن را می سازند. استرها از ترکیب های اصلی سازنده طعم و بوی مواد غذایی هستند. شیمی دان ها با شناسایی اجزای سازنده طعم های گوناگون، آنها را در آزمایشگاه سنتز می کنند.



بیشتر بدانید

بیشتر نمک‌های سدیم و پتاسیم کربوکسیلیک اسیدها در آب انحلال پذیرند. میزان انحلال پذیری آنها به طول زنجیر کربنی یون کربوکسیلات بستگی دارد و با افزایش طول زنجیر، انحلال پذیری کاهش می‌یابد. انحلال پذیر بودن این دسته از کربوکسیلات‌ها در آب، باعث شده است که به عنوان نگهدارنده مواد غذایی کاربرد گسترده‌ای در صنایع غذایی بیابند.

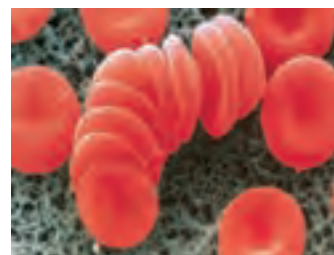
بی تردید روی بسته بندی بسیاری از مواد غذایی نمادهایی مانند E212 را مشاهده کرده‌اید. در صنعت از این نماد که به آن عدد E می‌گویند، برای مشخص کردن نوع ماده افزوده شده به ماده غذایی یا خوراکی استفاده می‌شود. نام برخی از این افزودنی‌ها، عدد E و شماری از کاربردهای آنها در جدول زیر آمده است.

کاربرد به عنوان نگهدارنده	عدد E	نام
نوشابه‌های گازدار و انواع کیک‌ها	E200	سوربیک اسید
ضد کپک در ماست، پنیر و سس مایونیز	E201	سدیم سوربات
	E202	پتاسیم سوربات
آب میوه، نوشابه‌های گازدار و انواع سس‌ها	E210	بنزوئیک اسید
	E212	سدیم بنزوآت
	E213	پتاسیم بنزوآت

شیمی و زندگی

تعادل اسید و باز در خون

آموختید که افزودن اسید یا باز به آب خالص، غلظت یون هیدرونیوم را تغییر می‌دهد. به طوری که با افزودن اسید قوی، pH آب کاهش و با افزودن اندکی باز قوی، pH آن افزایش می‌یابد (شکل ۱۲).

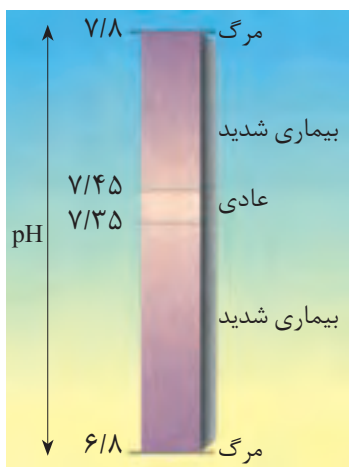


گلبول‌های قرمز دربازه کوچکی از pH کارایی دارند.



شکل ۱۲- تغییر شدید pH یک لیتر آب خالص با افزودن اندکی اسید یا باز قوی





الف) تغییر pH خون

خون مایعی حیاتی و معجونی از مواد شیمیایی گوناگون است. اسیدها و بازها از جمله مواد مهم این معجون به شمار می‌روند. به طوری که برای ادامه زندگی، تنظیم pH خون اهمیت ویژه‌ای دارد (شکل ۱۳).

همان گونه که در شکل مشاهده می‌کنید، pH خون سالم در بازه ۷/۳۵ - ۷/۴۵ است. کاهش pH به ۶/۸ یا افزایش آن به ۷/۸ سبب مرگ انسان می‌شود. اینک این پرسش مطرح است که چرا مصرف انواع نوشیدنی‌ها، خوراکی‌ها، داروها و ... که خواص اسیدی یا بازی دارند، تغییر آشکاری بر pH خون پدید نمی‌آورد؟ چگونه بدن با یک روند منظم و دقیق از تغییر شدید pH خون جلوگیری می‌کند؟

برای پاسخ به این پرسش‌ها، شیمی دان‌ها با انجام آزمایش‌های گوناگون، دریافته‌اند که در آزمایشگاه می‌توان محلول‌هایی تهیه کرد که در برابر تغییر pH مقاومت می‌کنند. به طوری که با افزودن اندکی اسید قوی یا باز قوی به آنها، pH تغییر آشکاری نخواهد کرد. این نوع محلول‌ها، محلول بافر نام دارند (شکل ۱۴).



ب) خون انسان

شکل ۱۳- اهمیت pH خون انسان

افزودن اندکی HCl(aq)

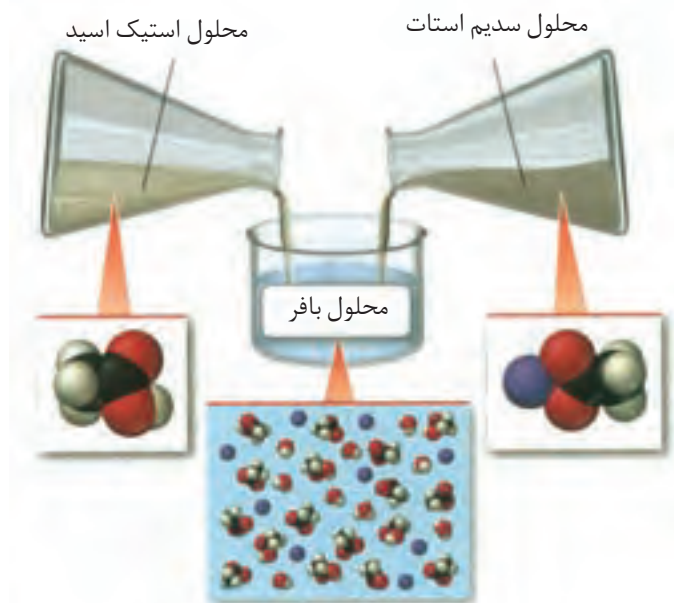
افزودن اندکی NaOH(aq)



شکل ۱۴- افزودن اندکی اسید قوی و باز قوی به یک محلول بافر

نمونه‌ای کاربردی از محلول‌های بافر را می‌توان با افزودن مول‌های برابر از سدیم استات و استیک اسید به حجم معینی از آب خالص تهیه کرد (شکل ۱۵).

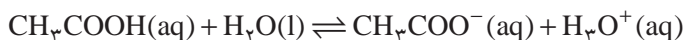




شکل ۱۵- تهیه یک محلول بافر

یون‌های استات از انحلال سدیم استات جامد در آب تولید می‌شوند که باز مزدوج اسید ضعیف استیک اسید هستند.

در این سامانه، تعادل زیر برقرار است:



افزودن اندکی یون هیدرونیوم (اسید قوی) به این سامانه، تعادل را در جهت مصرف این یون تا حد امکان یعنی در جهت برگشت جابه‌جا می‌کند. به طوری که $[\text{H}_3\text{O}^+]$ نسبت به حالت آغازی تغییر چندانی نمی‌کند. همچنین افزودن اندکی یون هیدروکسید (باز قوی) به این سامانه تعادلی سبب می‌شود $[\text{H}_3\text{O}^+]$ کاهش یابد (چرا؟) در نتیجه، تعادل در جهت رفت جابه‌جا می‌شود و باز هم $[\text{H}_3\text{O}^+]$ تغییر آشکاری نخواهد کرد. سامانه‌ای محتوی چنین محلول‌هایی که در برابر تغییر pH مقاومت می‌کنند، سامانه بافری نام دارد.

در سامانه بافری، غلظت اسید ضعیف و باز مزدوج برخلاف یون‌های هیدرونیوم و هیدروکسید بسیار زیاد است.

خود را بیازمایید

خون انسان دارای سامانه بافری زیر است:



الف) مصرف غذاهای اسیدی چه اثری بر این تعادل دارد؟ چرا؟

ب) pH خون در اثر مصرف غذاهای اسیدی چه تغییری می‌کند؟ توضیح دهید.

پ) اگر نفس خود را برای مدت کوتاهی در سینه نگهدارید، pH خون شما اندکی

کاهش می‌یابد؛ چرا؟



شیمی در کشاورزی

خاک‌های کشاورزی، مواد معدنی گوناگونی دارند. همچنین نوع و مقدار مواد معدنی آنها با یکدیگر تفاوت دارند. از این رو، میزان اسیدی بودن آنها نیز متفاوت است. برای نمونه، خاک‌هایی که آهک زیادی دارند، بازی هستند؛ چرا؟ pH اغلب خاک‌های کشاورزی در بازه ۶/۵-۷/۵ است و بیشتر گیاهان نیز در این خاک‌ها بهتر رشد می‌کنند؛ در حالی که برخی گیاهان مانند گل آزالیا، بلوبری (نوعی تمشک) و گیاهان مخروط‌دار در خاک‌های اسیدی (pH=۴/۵-۵/۵) بهترین رشد را دارند (شکل ۱۶).

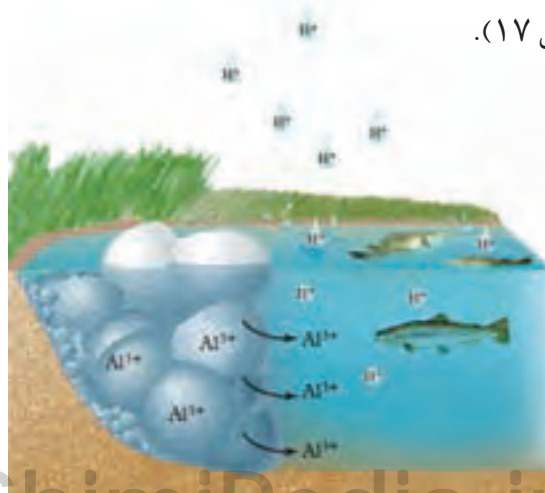
نام گیاه	گستره pH مناسب برای رشد
گندم	۶/۸-۷/۵
جو	۵/۷-۷/۵
ذرت	۵/۷-۶/۸
یونجه	۶/۸-۷/۵



شکل ۱۶- برخی گیاهان

افزایش کودها، بارش باران‌های اسیدی، ورود آلاینده‌های SO_2 و NO_x به هوا که سبب کاهش pH خاک می‌شود.

تغییر pH خاک به معنای تغییر میزان اسیدی بودن آن است. برای نمونه، اگر pH یک نمونه خاک از ۶/۵ به ۵/۵ کاهش یابد میزان اسیدی بودن آن، ده برابر افزایش می‌یابد (چرا؟). میزان اسیدی بودن خاک، تأثیر مستقیمی بر رشد گیاهان دارد؛ زیرا مواد معدنی در دسترس گیاه با تغییر میزان اسیدی بودن خاک تغییر می‌کند. برای نمونه، در خاک‌های اسیدی تر برخی نمک‌های آلومینیم به حالت محلول در می‌آیند و غلظت یون Al^{3+} در خاک افزایش می‌یابد. این افزایش، از یک سو گیاه را مسموم می‌کند و مانع از رشد آن می‌شود، از سوی دیگر با نشت کردن در منابع گوناگون آب، آن را آلوده می‌کند و به محیط زیست آسیب می‌زند (شکل ۱۷).



شکل ۱۷- اسیدی شدن آب به دلیل وجود یون‌های آلومینیم



مطالب گفته شده نشان می‌دهد که شیمی به کشاورزان کمک می‌کند تا بتوانند با کنترل pH خاک، فرآورده‌های مرغوب‌تر و بیشتری تولید کنند. همچنین با تکیه بر این دانش می‌توان کودهای شیمیایی مناسبی تولید کرد تا در آمایش زمین مورد استفاده قرار گیرد.

فکر کنید

نوعی فاضلاب صنعتی به یک زمین کشاورزی راه یافته است. بررسی‌ها نشان می‌دهد که این فاضلاب حاوی یون فلزهای واسطه و به طور عمده Fe^{2+} است. الف) pH خاک این زمین چه تغییری می‌کند؟ توضیح دهید. ب) برای رفع این مشکل چه پیشنهادی دارید؟ توضیح دهید.

بیشتر بدانید

افزودن بیش از حد کودهای حیوانی و شیمیایی به خاک‌های کشاورزی سبب آلودگی محیط زیست می‌شود؛ زیرا برخی مواد آنها به آب‌های زیرزمینی راه پیدا می‌کنند و در پایان به رودخانه‌ها و دریاها وارد می‌شوند. چنین پدیده‌ای زندگی آبزیان را به خطر می‌اندازد.

از سوی دیگر افزایش یون‌های نیترات در آب‌ها، سبب رشد جلبک‌ها می‌شود. جلبک‌ها پس از مردن در ته دریاچه‌ها و دریاها توسط باکتری‌ها تجزیه می‌شوند. برای انجام این کار، اکسیژن محلول در آب را مصرف کرده و باعث مرگ و میر ماهی‌ها خواهند شد. هنگامی که شمار جلبک‌های مرده بیش از اندازه باشد، باکتری‌ها همه اکسیژن محلول در آب را مصرف می‌کنند به طوری که در این شرایط مرگ دسته‌جمعی آبزیان رخ می‌دهد.

نکته دیگر این که نیترات موجود در کودها به N_2O تبدیل شده و به تدریج وارد هواکرة می‌شوند. این گاز نقش مهمی در کاهش اوزون استراتوسفری و نیز گرمایش جهانی دارد. پژوهش‌ها نشان می‌دهند که گیاهان و جانوران، همه نیترژن موجود در محیط را مصرف نمی‌کنند و تنها ۱۰ تا ۱۵ درصد آن به مصرف می‌رسد و باقی‌مانده به رودخانه‌ها وارد می‌شود. از این رو، مقدار نیترژن تلف شده در مقیاس جهانی بسیار زیاد است. براساس یک برآورد علمی سالانه ۱۱۰ میلیارد کیلوگرم نیترژن برای تولید فرآورده‌های کشاورزی استفاده می‌شود. با توجه به اینکه هر انسان نزدیک به دو کیلوگرم نیترژن مصرف می‌کند و با احتساب جمعیت ۷/۵ میلیاردی کره زمین، تنها ۱۶ میلیارد کیلوگرم از نیترژن مصرف و بقیه اتلاف می‌شود.



pH > 7



pH < 7

شکل ۱۸- اثر pH روی رنگ گل گیاه ادریسی

با تنظیم pH خاک باغچه می‌توان هم‌زمان گل ادریسی را به رنگ‌های آبی و صورتی پرورش داد.



الکتروشیمی

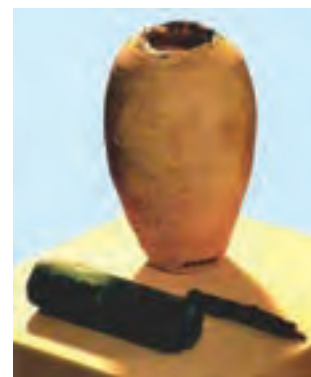


بام مسی و سرخ فام آرامگاه حافظ با گذشت زمان تغییر رنگ داده است

انرژی الکتریکی، پرکاربردترین شکل انرژی در زندگی امروزی است. از انتقال یک پیام عصبی تا صنایع الکترونیک، حمل و نقل، مهندسی پزشکی، روشنایی خانه‌ها و... همگی به انرژی الکتریکی وابسته‌اند. از این رو، همه کشورهای جهان تلاش می‌کنند راه‌هایی برای تولید انرژی الکتریکی ارزان و پاک بیابند. امروزه بخش عمده انرژی الکتریکی از انجام واکنش‌های شیمیایی که با داد و ستد الکترون همراه‌اند، تأمین می‌شود. آگاهی از چگونگی انجام این نوع واکنش‌ها و دانش الکتروشیمی می‌تواند راهکارهای مناسبی برای رفع چالش کمبود انرژی ارائه دهد.

تا چندین سال پیش تصور بر این بود که نخستین بار دانشمندان ایتالیایی به نام‌های الکساندر ولتا و لوئیجی گالوانی باتری را اختراع کردند. آنها از قرار دادن دو فلز در محلولی از نمک خوراکی، جریان الکتریکی تولید کردند. اما جالب است بدانید که این دو دانشمند برای ساختن باتری، از همان فلزهایی استفاده کردند که حدود ۲۰۰۰ سال پیش، ایرانیان برای ساختن باتری به کار برده بودند (شکل ۱). شواهد باستانی نشان می‌دهد که ایرانیان باستان با استفاده از ظرف‌های سفالی، قطعه‌هایی از فلزهای آهن و مس همراه با محلول نمک خوراکی یا سرکه، دستگاهی برای تبدیل انرژی شیمیایی به الکتریکی ساخته بودند. اگرچه به نظر می‌رسد ایرانیان از این انرژی برای آبرکاری اشیای فلزی بهره می‌بردند، اما امروزه انرژی الکتریکی کاربردهای بسیار گسترده‌ای در زندگی پیدا کرده است.

نیاز روزافزون جامعه بشری به انرژی الکتریکی، شیمی‌دان‌ها را بر آن داشت تا با بهره‌گیری از اصول الکتروشیمی به طراحی باتری‌هایی با کارایی بالا همت گمارند (شکل ۲). باتری‌هایی که افزون بر تولید انرژی بیشتر، آلاینده‌های کمتری ایجاد کنند. آشنایی با این مباحث به درک مفاهیمی مانند اکسایش، کاهش، سلول‌های الکتروشیمیایی و چگونگی عملکرد آنها نیاز دارد.



شکل ۱- دستگاه تبدیل انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی در ایران باستان



شکل ۲- نمونه‌ای از کاربردهای انواع باتری

اغلب باتری‌ها موادی دارند که خطرناک برای موجودات زنده به‌دنبال خواهد داشت. روش دفع این باتری‌ها باید به‌گونه‌ای باشد که این مواد آب و خاک را آلوده نسازد. از این رو، به‌جای رهاکردن آنها در طبیعت باید به مراکز بازگردانی منتقل شوند.



واکنش‌های اکسایش - کاهش

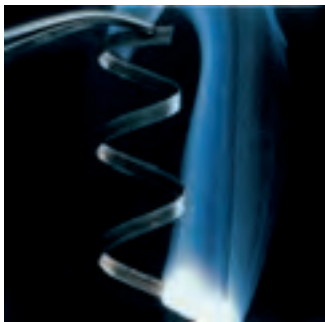


شکل ۳- زنگ زدن بدنه فولادی کشتی‌ها یک واکنش اکسایش - کاهش ناخواسته است.

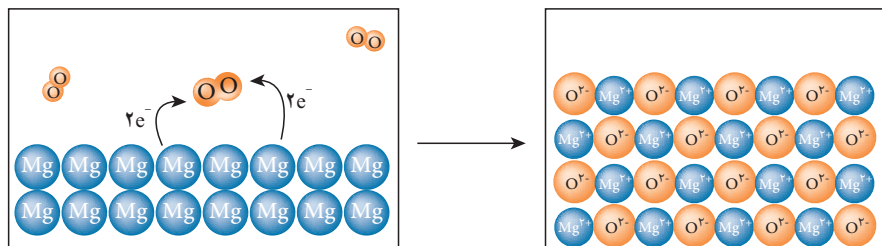
بسیاری از پدیده‌های پیرامون ما نتیجه انجام یک واکنش اکسایش - کاهش است. برای نمونه، سوخت و ساز سلولی در جانداران، فتوسنتز در گیاهان و استخراج هر فلز از سنگ معدن آن، شکل مطلوب و مفیدی از انجام این نوع واکنش‌هاست. این در حالی است که فساد خوراکی‌ها، سیاه شدن وسایل نقره‌ای و زنگ زدن بدنه آهنی پل‌ها و کشتی‌ها (شکل ۳)، نمونه‌هایی از انجام ناخواسته واکنش‌های اکسایش - کاهش به شمار می‌روند.

فکر کنید

۱- شکل زیر واکنش فلز منیزیم با اکسیژن هوا و تشکیل منیزیم اکسید را نشان می‌دهد. با توجه به شکل به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید.



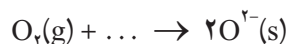
سوختن نوار منیزیم



الف) در این واکنش اتم‌های کدام عنصر الکترون می‌گیرد و کدام یک الکترون از دست می‌دهد؟

ب) اگر گرفتن الکترون به معنای کاهش و از دست دادن آن به معنای اکسایش باشد، کدام عنصر اکسایش و کدام یک کاهش یافته است؟

پ) شیمی‌دان‌ها هر یک از فرایندهای از دست دادن و گرفتن الکترون را با یک نیم‌واکنش نمایش می‌دهند. با قرار دادن تعداد معینی الکترون، هر یک از نیم‌واکنش‌های زیر را موازنه کنید.



در گذشته، کاهش هم‌ارز با گرفتن هیدروژن و اکسایش هم‌ارز با گرفتن اکسیژن تعریف می‌شد.

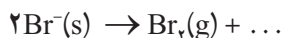
ت) کدام نیم‌واکنش بالا، نیم‌واکنش اکسایش و کدام یک نیم‌واکنش کاهش را نشان می‌دهد؟ چرا؟

ث) ماده‌ای که با گرفتن الکترون سبب اکسایش گونه دیگر می‌شود، اکسنده و ماده‌ای که با دادن الکترون سبب کاهش گونه دیگر می‌شود، کاهنده نامیده می‌شود. در واکنش منیزیم با اکسیژن، گونه اکسنده و کاهنده را مشخص کنید.



خود را بیازمایید

فیلم عکاسی که در گذشته برای تهیه عکس‌های سیاه و سفید استفاده می‌شد، حاوی بلورهای بسیار ریز نقره برمید در ژلاتین است. هنگامی که این فیلم در برابر تابش نور قرار گیرد، سیاه می‌شود. در این پدیده نیم‌واکنش‌های زیر هم‌زمان رخ می‌دهند.



الف) با کامل کردن هریک از نیم‌واکنش‌ها مشخص کنید کدام گونه اکسایش و

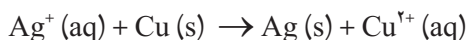
کدام یک کاهش یافته است؟

ب) گونه اکسند و کاهنده را در این واکنش مشخص کنید.

پ) معادله واکنش اکسایش-کاهش را به دست آورید.

موازنه واکنش‌های اکسایش-کاهش

در واکنش‌های اکسایش-کاهش دو نیم‌واکنش اکسایش و کاهش، هم‌زمان و همواره در کنار هم رخ می‌دهند، به طوری که تعداد الکترون‌های تولید شده در نیم‌واکنش اکسایش باید با تعداد الکترون‌های مصرف شده در نیم‌واکنش کاهش برابر باشد. برای نمونه، واکنش بین یک تیغه مسی با محلول نقره نیترات را در نظر بگیرید.



دو نیم‌واکنش تشکیل دهنده این واکنش عبارت‌اند از:



از آنجا که تعداد الکترون‌های مبادله شده در واکنش کلی باید برابر باشد بنابراین،

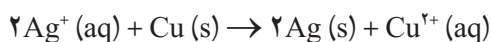
دو طرف نیم‌واکنش کاهش را در عدد ۲ ضرب می‌کنیم:



محلول نقره نیترات محتوی یون‌های $\text{Ag}^+(\text{aq})$ و $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ است. هنگامی که یک تیغه مسی درون این محلول قرار می‌گیرد، واکنش میان $\text{Cu}(\text{s})$ و یون‌های $\text{Ag}^+(\text{aq})$ انجام می‌شود و یون‌های $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ بدون تغییر در محلول باقی می‌مانند و نقش یون تماشاگر را دارند.

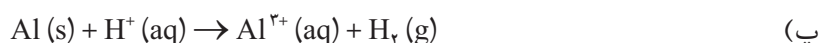
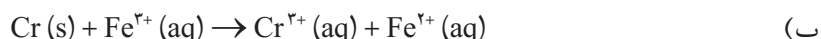
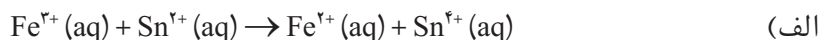


از جمع این نیم واکنش با نیم واکنش اکسایش، معادله موازنه شده واکنش اکسایش- کاهش یاد شده به دست می آید.



خود را بیازمایید

در هر مورد واکنش اکسایش- کاهش داده شده را موازنه کنید (یون های تماشاگر حذف شده اند).



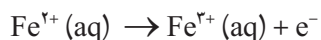
واکنش فلز مس با محلول نقره نیترات

انتقال الکترون و عدد اکسایش

در بسیاری از واکنش های اکسایش - کاهش، ردیابی مبدأ و مقصد جابه جایی الکترون ها و تعیین گونه اکسند و کاهنده دشوار است. برای نمونه در واکنش زیر هیچ تغییری در تعداد الکترون های ظرفیتی اتم های درگیر در واکنش مشاهده نمی شود. از این رو، نمی توان گونه ای که اکسایش یافته (کاهنده) و یا کاهش یافته (اکسند) است را تشخیص داد.

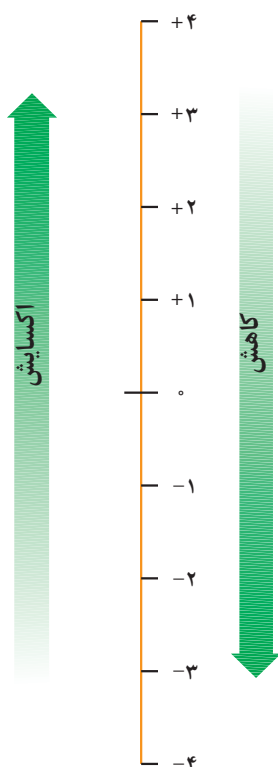


شیمی دان ها با معرفی عدد اکسایش، راه حل مناسبی برای حل این مشکل ارائه کرده اند. برای این منظور آنها برای هر اتم موجود در یک گونه شیمیایی، عدد اکسایش ویژه ای در نظر گرفته اند. عدد اکسایش یک اتم در یک گونه شیمیایی، هم ارز با بار الکتریکی است که به اتم آن عنصر نسبت داده می شود، با فرض اینکه همه پیوندها یونی هستند. برای نمونه، در آهن (II) کلرید، عدد اکسایش آهن برابر با +۲ و عدد اکسایش کلر برابر با -۱ است. با این توصیف هنگامی که یون آهن (II) (Fe^{2+}) به یون آهن (III) (Fe^{3+}) تبدیل می شود، اکسایش رخ می دهد.



بر اثر اکسایش، عدد اکسایش آهن از +۲ به +۳ و حالت اکسایش آن از Fe(II) به Fe(III)

تغییر می کند. به عبارت دیگر اکسایش با افزایش در عدد اکسایش همراه است (شکل ۴).

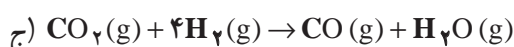
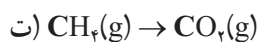
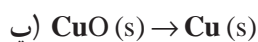
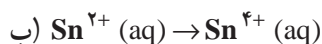
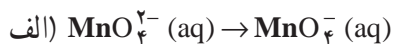


شکل ۴- گستره ای از تغییر عدد اکسایش. افزایش عدد اکسایش به معنای از دست دادن الکترون و بنابراین، فرایند اکسایش است. در حالی که کاهش عدد اکسایش به معنای به دست آوردن الکترون و بنابراین، فرایند کاهش است.



خود را بیازمایید

۱- در هر مورد با محاسبه تغییر عدد اکسایش معلوم کنید که اتم مشخص شده اکسایش یا کاهش یافته است.



۲- با توجه به روش پیشنهادی زیر، عدد اکسایش هر یک از اتم‌های موجود در مولکول‌های داده شده را مطابق نمونه حل شده، تعیین کنید.



روش پیشنهادی:

الف) ساختار الکترون نقطه‌ای مولکول یا یون مورد نظر را رسم کنید.

ب) برای هر جفت الکترون پیوندی موجود میان دو اتم یکسان، یک الکترون به هر اتم نسبت دهید.

پ) برای هر جفت الکترون پیوندی موجود میان دو اتم متفاوت، دو الکترون را به اتم الکترونگاتیوتر نسبت دهید.

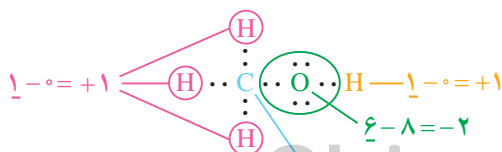
ت) همه الکترون‌های ناپیوندی روی هر اتم را به همان اتم نسبت دهید.

ث) همه الکترون‌های نسبت داده شده به هر اتم را بشمارید.

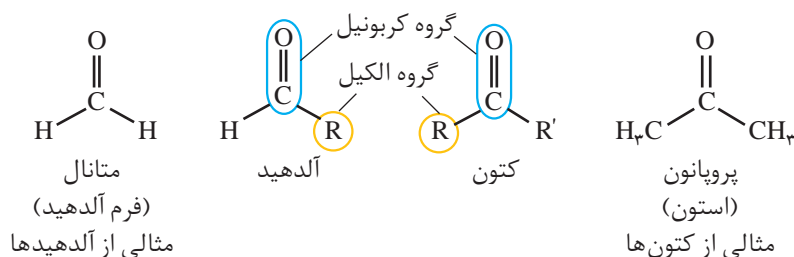
ج) تعداد الکترون‌های نسبت داده شده را از تعداد الکترون‌های ظرفیتی اتم یادشده کم کنید. باقی مانده عدد اکسایش اتم مورد نظر است.

نمونه حل شده

تعیین عدد اکسایش کربن، اکسیژن و هیدروژن در متانول (CH_3OH)

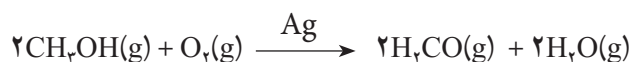


آلدهیدها و کتون‌ها دو دسته مهم از ترکیب‌های آلی با گروه عاملی کربونیل (C=O) هستند. فرمول همگانی آلدهیدها و کتون‌ها به صورت زیر است.



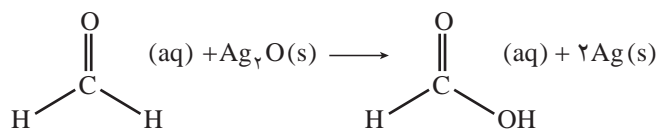
مهم‌ترین تفاوت میان آلدهیدها و کتون‌ها وجود اتم هیدروژن متصل به گروه کربونیل در آلدهیدهاست. وجود این اتم هیدروژن به آلدهیدها خاصیت کاهندگی چشمگیری می‌دهد. در حالی که کتون‌ها این خاصیت را ندارند و در برابر اکسایش مقاومت می‌کنند. با توجه به این مطالب به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید.

۱- متانال را می‌توان از اکسایش متانول به وسیله اکسیژن در حضور کاتالیزگر و دمای 50°C تهیه کرد.



تغییر عدد اکسایش کربن را در این واکنش تعیین کنید.

۲- آلدهیدها بر اثر اکسایش به کربوکسیلیک اسیدها تبدیل می‌شوند. در این واکنش گروه عاملی آلدهید (-CHO) به گروه عاملی کربوکسیل (-COOH) تبدیل می‌شود.



تغییر عدد اکسایش کربن را در این واکنش تعیین کنید.



تشکیل آینه نقره‌ای هنگام اکسایش متانال

رقابت برای داد و ستد الکترون

در واکنش‌های اکسایش-کاهش، برخی مواد به عنوان اکسنده و برخی دیگر به عنوان کاهنده عمل می‌کنند. با این حال، برای پیش‌بینی امکان انجام واکنش اکسایش-کاهش میان دو گونه، همواره لازم است که تمایل نسبی این دو گونه به اکسایش یا کاهش تعیین شود. پرسش این است، آیا می‌توان تعیین کرد اتم‌های کدام فلز تمایل بیشتری به از دست

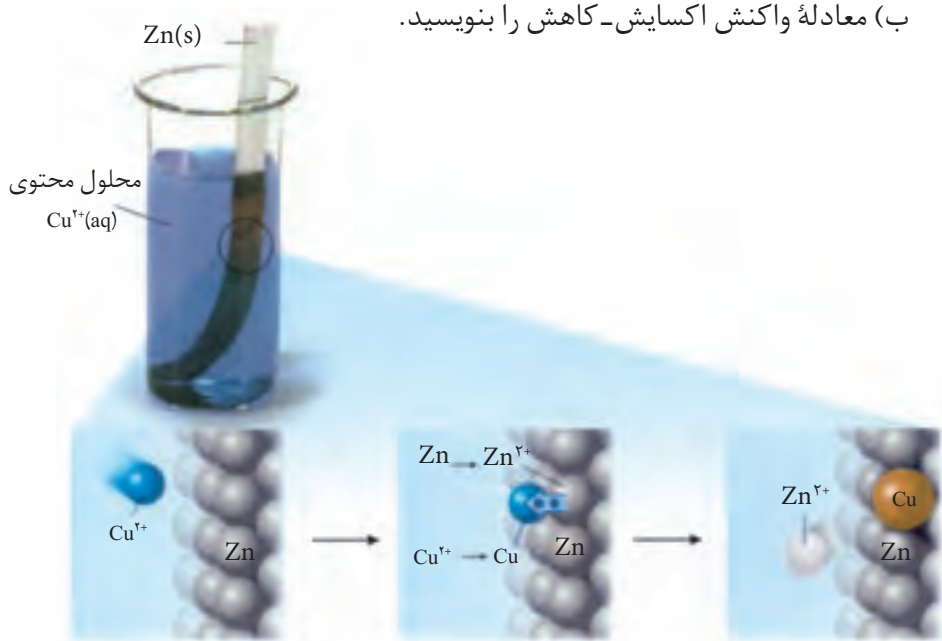
دادن الکترون یا کدام کاتیون‌ها تمایل بیشتری به گرفتن الکترون دارند؟ راهکار عملی چیست؟

فکر کنید

- هرگاه تیغه‌ای از جنس فلز روی مطابق شکل زیر درون محلول مس (II) سولفات قرار گیرد، واکنشی گرماده میان اتم‌های روی و یون‌های مس (II) رخ می‌دهد.
 - الف) کدام گونه اکسایش و کدام گونه کاهش یافته است؟
 - ب) معادله واکنش اکسایش-کاهش را بنویسید.



شکل ۵- فلز نیکل با محلول آبی‌رنگ دارای یون‌های $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ واکنش می‌دهد. با وارد کردن یک تیغه نیکلی در چنین محلولی رسوب قهوه‌ای مایل به سرخی که همان فلز مس است، روی تیغه نیکلی می‌نشیند. هم‌زمان با آن یون‌های سبز رنگ $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ نیز وارد محلول می‌شوند. از این آزمایش درمی‌یابیم که $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ از $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ اکسندۀ تر است.



- هرگاه تیغه‌ای از جنس فلز مس را حتی برای مدت طولانی، درون محلول روی سولفات (محتوی یون‌های Zn^{2+}) قرار دهیم، واکنشی رخ نمی‌دهد.



الف) در رقابت برای گرفتن الکترون، کدام کاتیون برنده است؟

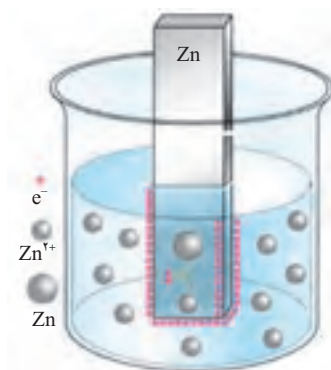


ب) در رقابت برای از دست دادن الکترون، اتم‌های کدام فلز برنده است؟



سلول الکتروشیمیایی

دریافتید که فلزها قدرت کاهندگی متفاوتی دارند. برای نمونه، روی، کاهنده‌تر از مس است. دستگاهی که بر اساس قدرت کاهندگی فلزها، انرژی الکتریکی تولید می‌کند، نوعی سلول الکتروشیمیایی است. فرض کنید که یک تیغه از جنس فلز روی درون یک بشر دارای محلول آبی یون‌های روی (مانند محلول روی سولفات) قرار دارد. به این مجموعه یک **نیم سلول** می‌گویند، (شکل ۶). در این نیم سلول برای برقراری تعادل، تعدادی از اتم‌های Zn، الکترون‌های خود را روی سطح تیغه روی (رسانای الکترونی که به آن الکتروده گفته می‌شود) می‌گذارند و به صورت یون‌های Zn^{2+} وارد محلول می‌شوند. در نتیجه بین تیغه روی (الکتروده) و محلول (الکترولیت)، اختلاف پتانسیلی به وجود می‌آید. **پتانسیل الکترودی** نامی است که بر این اختلاف پتانسیل نهاده‌اند.



شکل ۶- نیم سلول روی؛ به محض وارد کردن تیغه روی (الکتروده) در محلول آبی یون‌های روی، تعادل زیر برقرار می‌شود.



فلزها رساناهای خوبی برای جریان برق هستند. الکترون‌ها با حرکت خود این رسانایی را امکان‌پذیر می‌کنند. درحالی که در محلول‌های الکترولیت این یون‌ها هستند که با حرکت خود جریان برق را هدایت می‌کنند. رسانای الکترونی و رسانای یونی نام‌هایی هستند که به ترتیب به این نوع رساناها اطلاق می‌شود. هنگامی که یک رسانای الکترونی (الکتروده) در تماس با یک رسانای یونی (الکترولیت) قرار گیرد مجموعه حاصل نیم سلول نامیده می‌شود.

از آنجا که واکنش اکسایش یا کاهش در سطح الکتروده (مرز میان دو رسانای الکترونی و یونی) روی می‌دهد، از این رو به این نوع واکنش‌ها، واکنش‌های الکترودی می‌گویند.

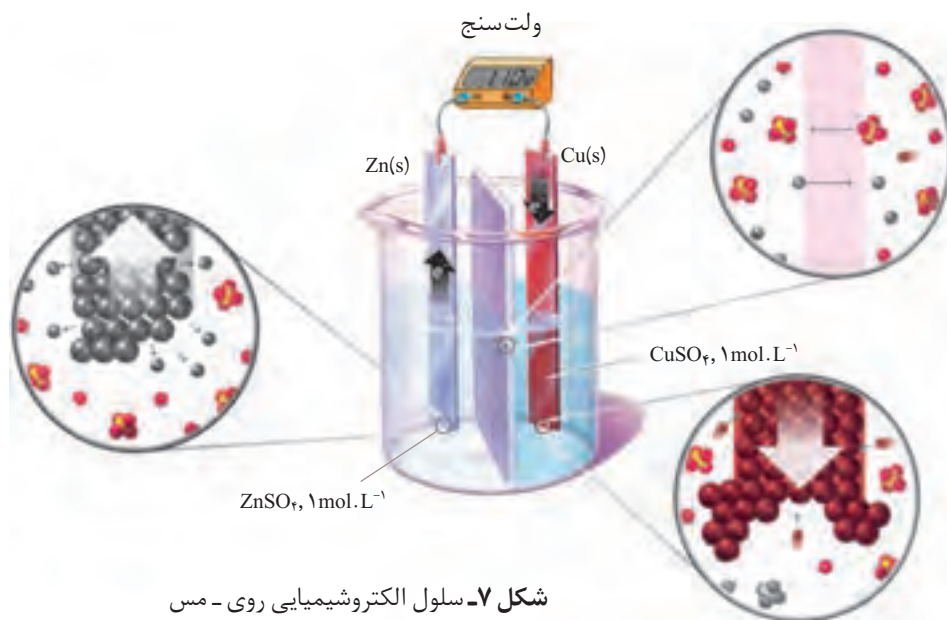
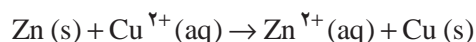
تعادل مشابهی نیز با قراردادن یک تیغه از جنس فلز مس درون محلول آبی دارای یون‌های مس (II) برقرار می‌شود. به این ترتیب با تشکیل نیم سلول مس، پتانسیل الکترودی ویژه‌ای نیز به وجود می‌آید.



اگر این دو نیم سلول مطابق شکل ۷ به هم متصل شوند، مجموعه‌ای به دست می‌آید که نوعی سلول الکتروشیمیایی را نشان می‌دهد. در این سلول الکتروشیمیایی همان واکنش جاننشینی ساده‌ای رخ می‌دهد که با وارد کردن تیغه‌ای از جنس فلز روی در محلول آبی دارای یون‌های مس (II) به وقوع می‌پیوست. با این تفاوت که در این حالت، واکنش



در شرایطی کنترل شده انجام می‌گیرد.



شکل ۷- سلول الکتروشیمیایی روی - مس

در سلول الکتروشیمیایی روی - مس، دو محلول الکترولیت توسط یک دیوارهٔ محکم و متخلخل از یکدیگر جدا شده‌اند. دیوارهٔ متخلخل که از جنس سفال، خاک چینی (کائولن)، آزبست یا گرد فشرده شدهٔ شیشه است و از مخلوط شدن مستقیم و سریع دو الکترولیت جلوگیری می‌کند، ولی یون‌های موجود در دو محلول می‌توانند از آن عبور کنند.

همان‌طور که مشاهده می‌شود در مدار بیرونی از سمت الکتروود روی به سمت الکتروکاتود مس جریانی از الکترون‌ها برقرار شده است. این مشاهده نشان دهندهٔ تمایل بیشتر کدام فلز برای از دست دادن الکترون است؟

فکر کنید

سلول الکتروشیمیایی روی - مس را در نظر بگیرید (شکل ۷) و به پرسش‌های زیر پاسخ دهید.

۱- بر طبق اصل لوشاتلیه کم شدن تعداد الکترون‌ها بر تعادل (۱) و افزوده شدن تعداد الکترون‌ها بر تعادل (۲) چه اثری دارد؟



۲- در سطح کدام الکتروود اکسایش و در سطح کدام یک کاهش رخ می‌دهد؟

۳- آند، الکتروودی است که در آن اکسایش و کاتد، الکتروودی است که در آن کاهش

رخ می‌دهد. در این سلول الکتروشیمیایی آند و کاتد کدام‌اند؟

۴- همان‌طوری که مشاهده می‌شود اختلاف پتانسیل مشاهده شده بین دو نیم‌سلول

در این سلول الکتروشیمیایی برابر با 1.1 V است. اگر اختلاف پتانسیل بین دو نیم‌سلول

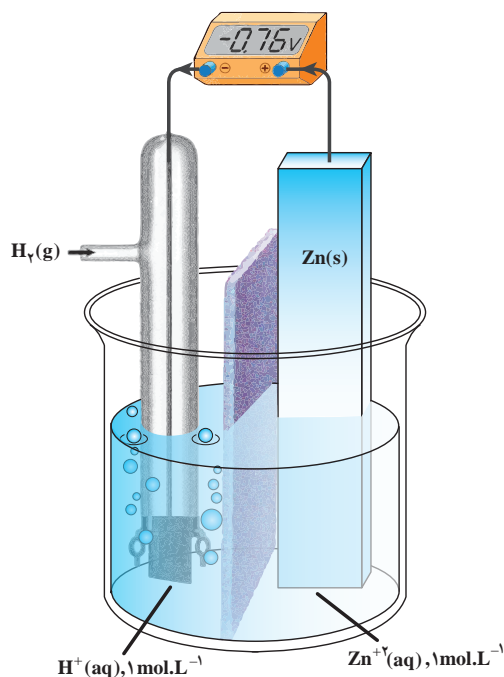


در سلول الکتروشیمیایی نیکل - مس برابر با 0.59 V باشد، قدرت کاهندگی کدام فلز (Ni یا Zn) بیشتر است؟ چرا؟

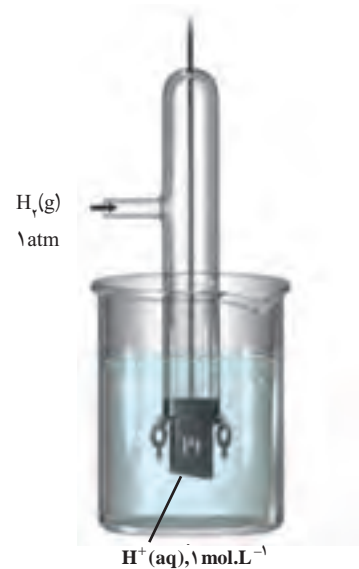
پتانسیل های الکترودی استاندارد

هنگامی که دو نیم سلول به شکل مناسبی به یکدیگر متصل می شوند، یک سلول الکتروشیمیایی به وجود می آید. در این سلول الکتروشیمیایی، الکترون ها از الکترودی با پتانسیل منفی تر به سمت الکترودی با پتانسیل مثبت تر جریان می یابند. آنچه به وسیله ولت سنج اندازه گیری می شود فقط اختلاف پتانسیل میان دو نیم سلول یاد شده است. از آنجا که اندازه گیری پتانسیل یک الکترودی به طور جداگانه ممکن نیست و نسبت دادن یک مقدار مطلق به پتانسیل آن الکترودی نیز نتیجه ای در بر ندارد، شیمی دان ها برای حل این مشکل، یک نیم سلول استاندارد انتخاب کردند و مقدار پتانسیل آن را برابر با صفر در نظر گرفتند. این نیم سلول استاندارد، الکترودی استاندارد هیدروژن (SHE) است (شکل ۸، ب).

مقدار پتانسیل الکترودی استاندارد با یکای ولت (V) گزارش می شود. علامت منفی روی صفحه نمایشگر ولت سنج نشان می دهد که قطب های ناهم نام سلول الکترو شیمیایی و ولت سنج به هم متصل شده است. از این طریق می توان نوع الکترودهای سلول الکتروشیمیایی (کاتد یا آند) را تشخیص داد.



(الف)



(ب)

شکل ۸ - الف) یک سلول الکتروشیمیایی شامل یک الکترودی استاندارد هیدروژن و یک نیم سلول استاندارد روی. همان طوری که دیده می شود اختلاف پتانسیل اندازه گیری شده، پتانسیل الکترودی استاندارد برای نیم واکنش کاهشی $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s})$ است. (ب) الکترودی استاندارد هیدروژن شامل یک الکترودی پلاتینی است که در یک محلول اسیدی با $\text{pH} = 0$ (محلولی که در آن $[\text{H}^+] = 1\text{ mol.L}^{-1}$) قرار دارد و گاز هیدروژن با فشار 1 atm از روی آن عبور داده می شود.

در الکتروود استاندارد هیدروژن تعادل زیر برقرار است:



نماد E° (بخوانید ایی صفر) پتانسیل الکتروودی استاندارد است که مقدار آن برای SHE در هر دمایی برابر صفر در نظر گرفته می‌شود. به کارگیری واژه استاندارد برای پتانسیل‌های الکتروودی یادآور شرایط استاندارد، یعنی غلظت $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ برای یون‌های محلول و فشار یک اتمسفر برای گازهاست. اغلب اندازه‌گیری‌ها در دمای اتاق (25°C) انجام می‌گیرد (شکل ۸، ب). برای هماهنگی بیشتر و مطابق یک قرارداد، پتانسیل‌های الکتروودی استاندارد همواره به صورت پتانسیل‌های کاهش‌ی استاندارد گزارش می‌شود (جدول ۱).

جدول ۱- پتانسیل‌های کاهش‌ی استاندارد برای برخی نیم‌سلول‌های یون فلز/فلز

گونه کاهنده $+ne^- \rightleftharpoons$ گونه اکسنده	E° (V)
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}(\text{s})$	-۲/۷۱
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{s})$	-۲/۳۸
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{s})$	-۱/۶۶
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s})$	-۰/۷۶
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s})$	-۰/۴۴
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	۰
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s})$	+۰/۸۰
$\text{Pt}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}(\text{s})$	+۱/۲۰
$\text{Au}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}(\text{s})$	+۱/۶۸

رتبه‌بندی فلزها
به ترتیب افزایش پتانسیل
کاهش‌ی استاندارد، مجموعه
سودمندی را فراهم می‌کند
که سری الکتروشیمیایی
نامیده می‌شود.

فکر کنید

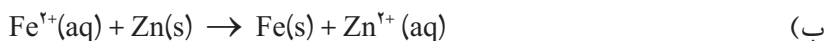
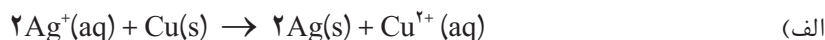
- ۱- علامت منفی یا مثبت پتانسیل کاهش‌ی استاندارد چه معنایی دارد؟ توضیح دهید.
- ۲- با توجه به اختلاف پتانسیل مشاهده شده در سلول الکتروشیمیایی Zn-Cu و پتانسیل الکتروودی استاندارد Zn²⁺/Zn، پتانسیل الکتروودی استاندارد Cu²⁺/Cu را محاسبه کنید.



خود را بیازماید

۱- اگر اختلاف پتانسیل‌های الکترودی استاندارد دو نیم سلول در یک سلول الکتروشیمیایی را نیروی الکتروموتوری (emf) استاندارد آن سلول بنامیم و آن را با E° نمایش دهیم، در هر مورد سلول E° را برای سلولی محاسبه کنید که واکنش اکسایش - کاهش داده شده در آن رخ می‌دهد.

emf کوتاه شده عبارت
electromotive force
است. emf بیشترین
ولتاژی است که یک سلول
الکتروشیمیایی می‌تواند
به وجود بیاورد.



راهنمایی: نخست آند و کاتد سلول الکتروشیمیایی یادشده را تعیین کنید و سپس با یافتن پتانسیل کاهش استاندارد هر الکتروود از جدول پتانسیل‌های کاهش استاندارد و با توجه به رابطه زیر، مقدار سلول E° را محاسبه کنید.

$$E^\circ_{\text{سلول}} = E^\circ_{\text{کاتد}} - E^\circ_{\text{آند}}$$

آیا همه واکنش‌های اکسایش - کاهش، خود به خودی انجام می‌شوند؟

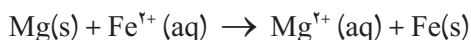
سری الکتروشیمیایی کمک می‌کند تا بتوان واکنش‌پذیری فلزها را با هم مقایسه کرد؛ به دیگر سخن انجام‌پذیر بودن یا نبودن واکنش‌های میان آنها را پیش‌بینی کرد. برای این کار کافی است سلول E° را برای سلولی محاسبه کرد که واکنش اکسایش - کاهش یاد شده در آن رخ می‌دهد. اگر مقدار سلول E° مثبت باشد، واکنش انجام‌پذیر است. به عبارت دیگر، از چپ به راست خود به خودی است؛ درحالی که اگر سلول E° منفی باشد، واکنش در آن جهت انجام ناپذیر است. به عبارت دیگر، واکنش از راست به چپ خود به خودی است. این روش به واکنش‌های دیگر نیز قابل تعمیم است.

نمونه حل شده

آیا فلز منیزیم می‌تواند آهن را از محلول آبی دارای یون‌های آهن (II) خارج کند؟

پاسخ

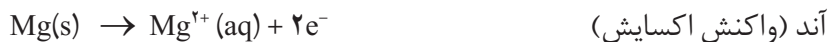
این توانایی در صورتی است که واکنش زیر انجام‌پذیر باشد.



۱- نخست آند و کاتد سلول الکتروشیمیایی ویژه‌ای را تعیین می‌کنیم که واکنش



یادشده می‌تواند در آن رخ دهد.



۲- پتانسیل کاهش استاندارد هریک از نیم سلول‌های این سلول الکتروشیمیایی را از جدول ۱ استخراج می‌کنیم.



۳- سلول E° را برای این سلول الکتروشیمیایی محاسبه می‌کنیم.

$$E^{\circ}_{\text{سلول}} = E^{\circ}_{\text{کاتد}} - E^{\circ}_{\text{آند}} = -0/447 - (-2/387)$$

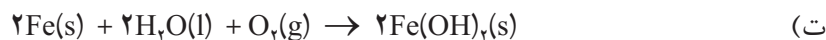
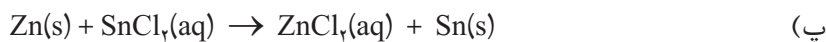
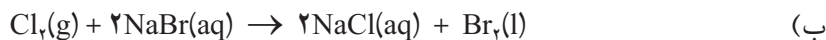
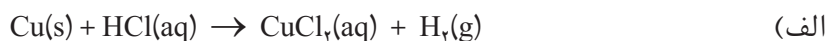
$$E^{\circ}_{\text{سلول}} = +1/947$$

از آنجا که $E^{\circ}_{\text{سلول}} > 0$ است، واکنش در جهت یاد شده انجام پذیر است.

پتانسیل‌های الکترودی استاندارد تنها برای واکنش‌هایی به کار می‌روند که در محلول آبی روی می‌دهند.

خود را بیازمایید

با کمک داده‌های جدول پتانسیل‌های کاهش استاندارد، انجام پذیر بودن یا نبودن هریک از واکنش‌های زیر را در شرایط استاندارد پیش بینی کنید.



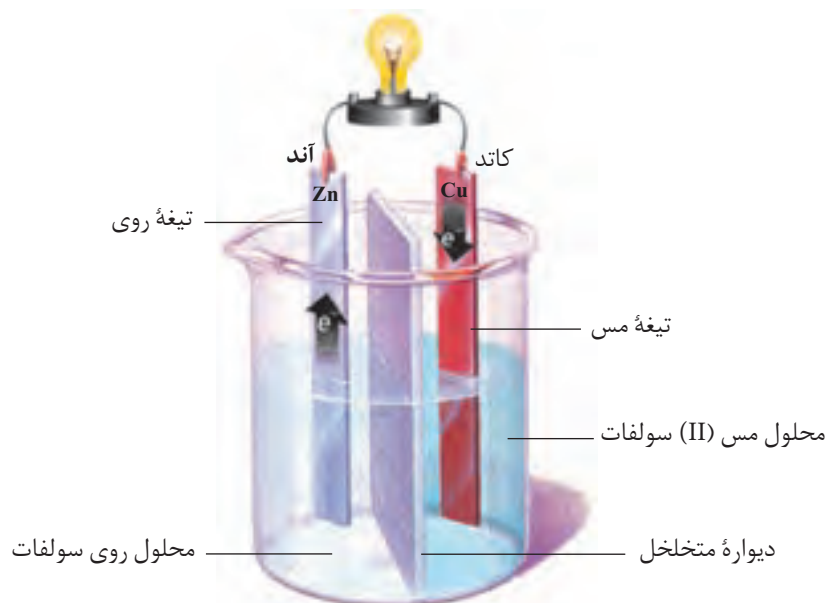
انواع سلول‌های الکتروشیمیایی

سلول‌های الکتروشیمیایی را به دو دسته طبقه‌بندی می‌کنند. دسته نخست که به سلول‌های **گالوانی** شهرت دارند، سلول‌هایی هستند که هر دو نیم واکنش الکترودی آنها به طور خودبه‌خود انجام می‌گیرد و بر اثر وقوع آنها انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود، (شکل ۹). در حالی که در دسته دوم که سلول‌های **الکترولیتی** نامیده شده‌اند، انرژی الکتریکی به انرژی شیمیایی تبدیل می‌شود. در این نوع سلول‌ها با اعمال یک ولتاژ بیرونی، هر دو نیم واکنش الکترودی با صرف انرژی به سمت ایجاد تغییر شیمیایی

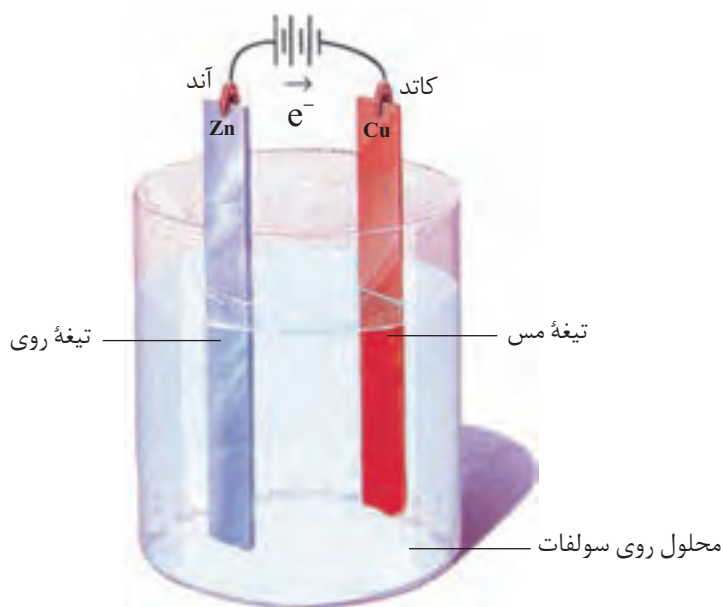
به سلول‌های گالوانی، سلول‌های ولتایی نیز می‌گویند.

دلخواه رانده می‌شوند (شکل ۱۰).





شکل ۹- در یک سلول گالوانی با انجام شدن یک واکنش اکسایش - کاهش خودبه خودی، الکترون‌ها در مدار بیرونی از سمت آند به کاتد جریان یافته و باعث روشن شدن لامپ می‌شوند.



شکل ۱۰- یک سلول الکترولیتی. با اعمال یک ولتاژ بیرونی نیم‌واکنش‌های الکترودی در مسیر غیرخود به خودی، یعنی کاهش یون‌های روی و تبدیل آنها به اتم‌های روی رانده می‌شوند. با ادامه این فرایند، لایه نازکی از فلز روی بر سطح تیغه مس می‌نشیند.

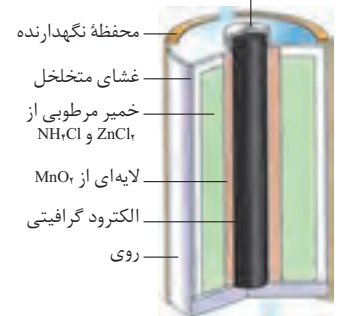
انواع سلول‌های گالوانی

از آنجا که در سلول‌های گالوانی انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود، از این سلول‌ها به عنوان منبع انرژی الکتروشیمیایی یاد می‌شود. سلول‌های گالوانی را به دو دسته تقسیم می‌کنند، سلول‌های نوع اول و سلول‌های نوع دوم. باتری‌ها و سلول‌های



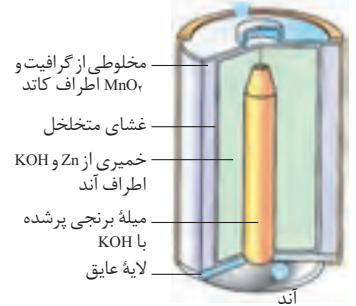
باتری های نوع دوم به هنگام شارژ شدن یک سلول الکترولیتی هستند. در واقع حین شارژ شدن با عبور یک جریان الکتریکی واکنش های خودبه خودی انجام شده در مرحله تولید برق در جهت معکوس رانده می شود.

درپوش نقره ای

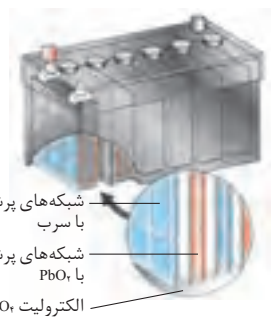


شکل الف) یک باتری خشک از نوع قدیمی کربن - روی معروف به باتری لکلانشه

کاتد



شکل ب) باتری قلیایی. ولتاژ این باتری ها در هنگام کشیده شدن جریان الکتریکی بالا، از ثبات نسبی بهتری برخوردار است.



شکل پ) باتری خودرو

سوختنی از جمله سلول های نوع اول هستند. این نوع سلول ها با تمام شدن واکنش دهنده های موجود در آنها غیرفعال می شوند و امکان شارژ یا پر کردن دوباره آنها وجود ندارد؛ در حالی که سلول های نوع دوم که شامل سلول های انباره ای (مانند باتری خودرو) و باتری های قابل شارژ هستند را می توان بارها شارژ کرد و مورد استفاده قرار داد.

بیشتر بدانید

باتری های خشک؛ باتری لکلانشه و باتری قلیایی

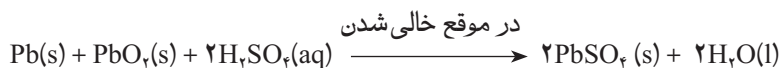
باتری لکلانشه از جمله باتری های خشک و یکی از پرکاربردترین باتری های نوع اول است. همان طوری که در (شکل الف) ملاحظه می کنید، این باتری شامل یک ظرف از جنس روی است که درون آن با خمیر مرطوبی از NH_4Cl و ZnCl_2 پر شده، یک میله ای گرافیتی که با لایه ای از MnO_2 پوشیده شده است در وسط این باتری و در میان خمیر مرطوب جای گرفته است.

از معایب باتری لکلانشه تولید گازهای H_2 و NH_3 در اطراف الکترودها به هنگام تولید جریان است. این گازها با همان سرعتی که تولید می شوند، از بین نمی روند. از این رو، با ایجاد لایه ای عایق روی سطح الکترودها، باتری را با کاهش ولتاژ روبه رو می کنند.

باتری های قلیایی نمونه دیگری از باتری های خشک هستند، شکل ب. خمیر KOH موجود در این نوع باتری ها خاصیت بازی شدیدی به الکترولیت می دهد. باتری قلیایی مانند باتری لکلانشه ولتاژی معادل $1/5$ ولت تولید می کند. با این تفاوت که در این باتری گازی تولید نمی شود و واکنش جانبی ناخواسته ای نیز رخ نمی دهد. از این رو، می توان در مدت به نسبت طولانی تری جریان الکتریکی زیادی از آن گرفت بدون آنکه ولتاژ باتری کاهش چشمگیری پیدا کند.

باتری های انباره ای؛ باتری خودرو

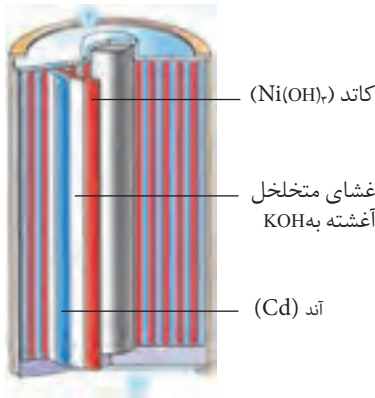
باتری خودرو نمونه ای از باتری های نوع دوم است. شکل پ یک باتری سربی را نشان می دهد. این باتری شامل ۶ سلول گالوانی است که به طور سری به هم متصل شده است. در هر سلول، آند فلز سرب و کاتد سرب (IV) اکسید است. محلول رقیق سولفوریک اسید به عنوان الکترولیت در آن استفاده می شود. هنگام تخلیه الکتریکی در باتری واکنش کلی زیر انجام می شود.



همان طوری که ملاحظه می کنید طی این فرایند H_2SO_4 مصرف و PbSO_4 تولید شده که به صورت گرد سفید رنگی روی الکترودها جمع می شود. ولتاژ حاصل از این واکنش برای هر سلول حدود ۲V است و در مجموع انباره ولتاژی معادل ۱۲V تولید می کند. پس از مدتی کارکرد و تخلیه الکتریکی با عبور یک جریان مستقیم، فرایند معکوس انجام می شود. طی این فرایند Pb ، PbO_2 و H_2SO_4 از نو تولید



می‌شود. در یک شرایط مناسب برای نگهداری، باتری سربی فرایند دو طرفه خالی و پرشدن هزارها بار انجام پذیراست.



باتری‌های نیکل - کادمیم

باتری‌های نیکل - کادمیم نمونه دیگری از باتری‌های نوع دوم هستند، شکل ت. در این باتری‌ها آند از جنس کادمیم و کاتد از نیکل (III) اکسید آبدار است. در این باتری‌ها KOH به عنوان الکترولیت استفاده می‌شود. باتری‌های نیکل - کادمیم می‌توانند تا صدها بار خالی و پر شوند. از این باتری‌ها در ابزاری مانند تلفن‌های بی‌سیم، رایانه‌های قابل حمل (لپ‌تاپ)، تلفن همراه و ماشین‌های اصلاح استفاده می‌شود. این باتری‌ها برای وسایلی مانند دوربین و چراغ‌قوه که برای مدت طولانی بدون مصرف رها می‌شوند، مناسب نیستند، زیرا اگر مورد استفاده قرار نگیرند، روزانه یک درصد از آنها کم می‌شود.

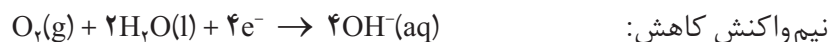
شکل ت) یک باتری نیکل - کادمیم، این نوع، ولتاژی برابر ۱/۲۵V تولید می‌کند.

خوردگی آهن

اکسیژن عنصر بسیار واکنش‌پذیری است و می‌تواند هر فلز به جز فلزهای نجیب (طلا، پلاتین و پالادیم) را به طور خودبه‌خودی اکسید کند. همین واکنش‌پذیری بیش از اندازه اکسیژن و تمایل طبیعی برخی فلزها مانند آهن به زنگ‌زدن، به مرور زمان سبب ترد شدن، خورد شدن و فرو ریختن این فلزها می‌شود. به تَرُد و خورد شدن و فروریختن فلزها بر اثر اکسایش خوردگی می‌گویند. عوامل دیگری به جز اکسیژن مانند مجاورت با آب یا یک محلول اسیدی باعث خوردگی می‌شوند.

هنگامی که یک قطعه آهن در تماس با یک قطره آب قرار می‌گیرد، یک واکنش

اکسایش-کاهش رخ می‌دهد.

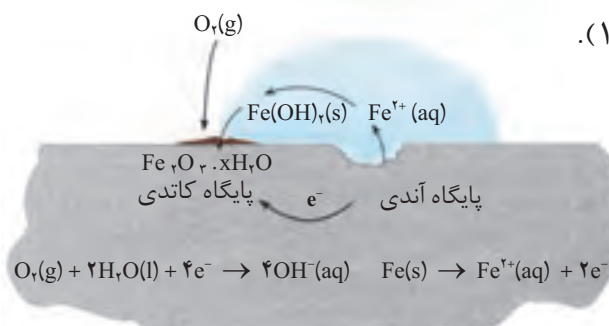


این دو نیم‌واکنش در دو بخش مختلف قطعه آهن رخ می‌دهند. پایگاه آندی و پایگاه

کاتدی (شکل ۱۱).

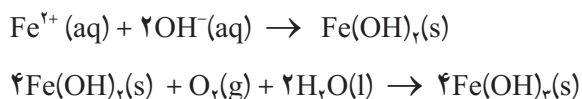


زنگ‌زدن یک زنجیر آهنی



شکل ۱۱- چگونگی وقوع زنگ‌زدن. نیم‌واکنش کاتدی در جایی رخ می‌دهد که غلظت اکسیژن زیاد باشد. در حالی که نیم‌واکنش آندی در جایی رخ می‌دهد که غلظت اکسیژن کم باشد.

الکترون‌ها از میان فلز و از پایگاه آندی به سمت پایگاه کاتدی جریان می‌یابند (مدار درونی - رسانای الکترونی). درحالی‌که یون‌ها در قطره آب (مدار بیرونی رسانای یونی) جریان یافته، مدار الکتریکی را کامل می‌کنند. از این رو، بدون آب مدار یادشده کامل نیست و زنگ زدن رخ نمی‌دهد. یون‌های آهن (II) هنگام عبور از آب به صورت Fe(OH)_2 رسوب می‌دهند. در ادامه، این رسوب نیز دوباره اکسایش یافته و به آهن (III) اکسید آبیوشیده یا **زنگ آهن** تبدیل می‌شود.



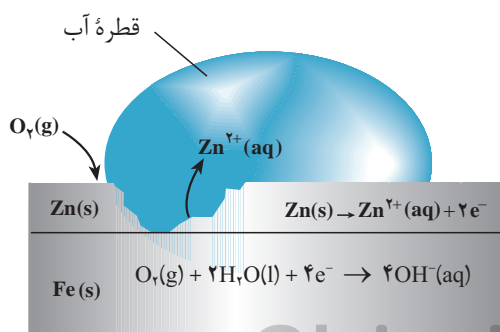
فکر کنید

آب باران چه تأثیری بر سرعت خوردگی آهن دارد؟ توضیح دهید.

راه‌های جلوگیری از خوردگی آهن

امروزه روش‌های گوناگونی برای جلوگیری از خوردگی فلزها به‌ویژه آهن به کار می‌رود. رنگ کردن در و پنجره‌های آهنی و بدنه خودرو، قیراندود کردن سطح لوله‌های نفتی و روکش دادن به ظروف فلزی، همگی روش‌هایی هستند که در آنها از طریق ایجاد یک پوشش محافظ اکسیژن، آب و یون‌ها را از فلز دور می‌کنند. یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین روش‌های محافظت فلزها، **حفاظت کاتدی** است (شکل ۱۲).

اگر دو فلز که با یکدیگر در تماس هستند در معرض هوا و رطوبت قرار بگیرند، بین آنها نوعی سلول گالوانی به وجود می‌آید. در این سلول، فلزی که E° کوچک‌تری دارد نقش آند را ایفا می‌کند و با اکسایش یافتن دچار خوردگی می‌شود. این درحالی‌است که فلز با E° بزرگ‌تر، نقش کاتد را بازی کرده و نسبت به خوردگی محافظت می‌شود. برای حفاظت کاتدی آهن، آن را با یک فلز فعال‌تر مانند Mg یا Zn مجاور می‌کنند. فلزهایی



شکل ۱۳ - بخشی از یک ورقه گالوانیزه

4Fe(OH)_2 را به صورت $2(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ نیز نشان می‌دهند که آهن (III) اکسید آبیوشیده گفته می‌شود.

خوردگی آهن سالانه خسارت هنگفتی به اقتصاد کشورها وارد می‌کند. به طوری که در کشورهای صنعتی حدود ۲۰ درصد از آهن و فولاد تولیدی برای جایگزین کردن قطعات خورده شده مصرف می‌شود.



شکل ۱۲ - محافظت لوله‌های نفت با میله‌هایی از جنس روی

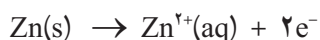


کاربردی از آهن سفید

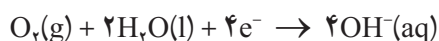
که E° آنها کوچکتر از آهن است و به عنوان آند عمل کرده، با از خودگذشتگی از آهن محافظت می کنند.

شکل ۱۳ یک قطعه آهن را نشان می دهد که سطح آن با لایه نازکی از فلز روی پوشیده شده است. به این نوع آهن، گالوانیزه یا آهن سفید می گویند.

هرگاه خراشی در سطح آهن سفید ایجاد شود، در محل خراش یک سلول گالوانی تشکیل می شود. در این سلول، Zn به عنوان آند اکسایش یافته و خورده می شود.



الکترون های حاصل از اکسایش فلز روی در سطح فلز آهن و در حضور رطوبت به اکسیژن داده می شود.



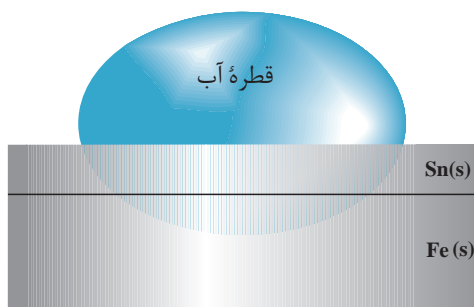
در نتیجه، آهن به عنوان کاتد عمل کرده و از خوردگی می گریزد.

خود را بیازمایید

شکل زیر بخشی از یک ورقه آهنی را نشان می دهد که با لایه نازکی از قلع پوشیده شده است. به این نوع آهن حلبی می گویند. از ورقه های حلبی برای ساختن قوطی های کنسرو و روغن نباتی استفاده می شود.



قوطی هایی از جنس حلبی در اثر خراش زودتر و آسان تر دچار خوردگی می شوند.



الف) در اثر ایجاد خراش در سطح این نوع آهن، کدام فلز نقش آند را ایفا می کند و خورده می شود؟ کدام فلز در برابر خوردگی محافظت می شود؟

ب) نیم واکنش های اکسایش و کاهش را بنویسید.

پ) چرا برخلاف حلبی از آهن گالوانیزه نمی توان برای ساختن ظروف بسته بندی مواد غذایی استفاده کرد؟



بیشتر بدانید

در دندان پزشکی از ماده‌ای به نام آمالگام برای پر کردن دندان‌های پوسیده استفاده می‌کنند. آمالگام ماده‌ای است که از مخلوط کردن جیوه با یک یا چند فلز دیگر به دست می‌آید. در واقع، آمالگام از سه فاز جامد تشکیل شده است که استوکیومتری تقریبی فازهای تشکیل دهنده آن عبارت است از: Ag_7Sn ، Ag_7Hg و Sn_8Hg . پتانسیل کاهش استاندارد هریک از این فازها چنین است:

$$E_{Hg_7^{2+}/Ag_7Hg_7}^{\circ} = 0.85V, \quad E_{Sn^{2+}/Ag_7Sn}^{\circ} = -0.05V, \quad E_{Sn^{2+}/Sn_8Hg}^{\circ} = -0.13V$$

اگر تکه‌ای از یک ورق آلومینیمی را با دندان پُر شده خود گاز بگیرید، به طوری که ماده پُرکننده دندان با ورق تماس پیدا کند، ناگهان درد شدیدی را احساس خواهید کرد. در واقع، یک سلول الکتروشیمیایی در دهان شما به وجود می‌آید که ورق آلومینیمی ($E^{\circ} = -1.66V$) آند، ماده پُرکننده کاند و آب دهان الکترولیت این سلول را تشکیل می‌دهند. بر اثر تماس ورقه آلومینیمی و ماده پُرکننده، جریان برق ضعیفی بین این دو الکترود به وجود می‌آید. این جریان، عصب حساس دندان را تحریک می‌کند و باعث به وجود آمدن درد می‌شود.

سلول‌های الکترولیتی

دیدید که در این سلول‌ها با عبور دادن جریان الکتریکی از درون محلول الکترولیت، می‌توان یک واکنش شیمیایی را در جهتی خلاف جهت طبیعی به پیش راند. بر قکافت نمونه‌ای از انجام چنین واکنش‌هایی در سلول‌های الکترولیتی است، (شکل ۱۴). سلول‌های الکترولیتی در تجزیه محلول‌ها و مواد مذاب همچنین آبکاری فلزها کاربرد دارند. یک سلول الکترولیتی شامل دو الکترود است که در یک محلول الکترولیت فرو رفته است. این الکترولیت می‌تواند یک ترکیب یونی مذاب یا محلول یونی در آب باشد. در هر دو حالت، محلول الکترولیت یون‌هایی خواهد داشت که می‌توانند آزادانه در محلول حرکت کنند. هنگامی که دو الکترود به قطب‌های یک منبع جریان مستقیم متصل می‌شوند، الکترودی که به قطب مثبت متصل شده و آند نامیده می‌شود، پس از قرار گرفتن در الکترولیت، الکترون‌ها را از الکترولیت خارج می‌کند (الکترون‌های حاصل از فرایند اکسایش گونه‌های موجود در الکترولیت). در حالی که الکترود دیگر که به قطب منفی منبع متصل شده است و کاتد نامیده می‌شود پس از قرار گرفتن در الکترولیت، الکترون‌های رانده شده از منبع را به الکترولیت منتقل می‌کند (الکترون‌های مورد نیاز برای کاهش گونه‌های موجود در الکترولیت). یون‌های موجود در محلول که پیش از این آزادانه در حرکت بودند، اکنون در میدان الکتریکی به وجود آمده، به سمت الکترودی با بار مخالف خود حرکت می‌کنند.



شکل ۱۴- بر قکافت آب. فرایندی است که در آن آب به عنصرهای سازنده‌اش تجزیه می‌شود. نیم‌واکنش اکسایش:
$$2H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^-$$
 نیم‌واکنش کاهش:
$$4H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 2H_2(g) + 4OH^-(aq)$$
 قطب مثبت و منفی باتری را در این شکل مشخص کنید.



یون های مثبت به سمت کاتد و یون های منفی به سمت آند مهاجرت می کند. از این رو، به این یون ها به ترتیب **کاتیون** و **آنیون** گفته می شود. هنگامی که این یون ها به سطح الکترودها می رسند، نیم واکنش کاهش در کاتد و نیم واکنش اکسایش در آند به وقوع می پیوندد. کاتیون ها، کاهش و آنیون ها، اکسایش می یابند. وقوع این نیم واکنش ها به غلظت محلول و موقعیت یون های یاد شده در جدول پتانسیل های کاهش استناد دارد بستگی دارد.

برقکافت سدیم کلرید مذاب

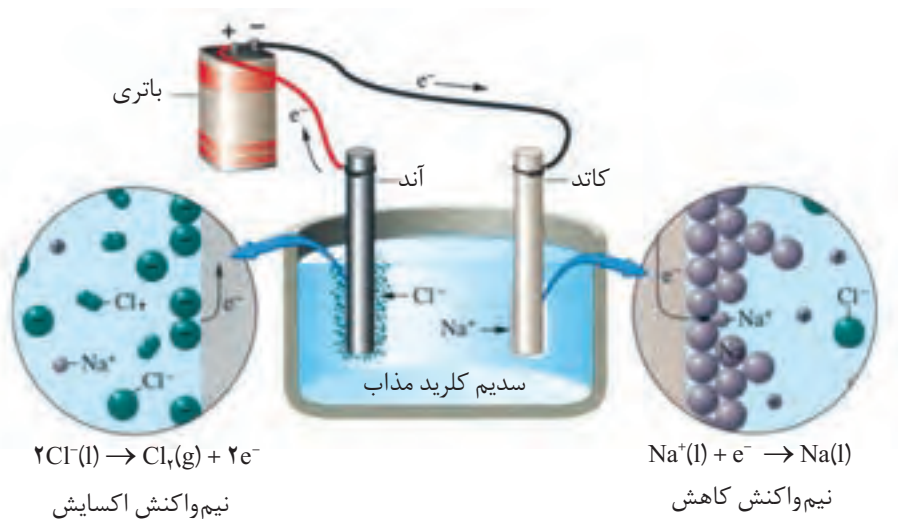
فلز سدیم به حالت آزاد در طبیعت وجود ندارد. اما ترکیب های شیمیایی گوناگونی از آن در طبیعت شناخته شده است. سدیم در این ترکیب ها به صورت یون سدیم (Na^+) مشاهده می شود. این مشاهده ها نشان می دهد که فلز سدیم بسیار واکنش پذیر است و طی واکنشی خود به خود به سرعت اکسایش یافته و به یون Na^+ تبدیل می شود. بنابراین، برای به دست آوردن فلز سدیم باید انرژی زیادی مصرف کرد. برای نمونه، اگر هدف تهیه فلز سدیم از NaCl باشد، باید واکنش زیر در جهت معکوس خود به خود انجام گیرد.



محاسبه نشان می دهد که برای خود به خودی انجام شدن فرایند تجزیه گرمایی NaCl به دمای بسیار بالایی حدود 4267°C (فقط کمی کمتر از دمای سطح خورشید) نیاز است. آشکار است که تأمین چنین دمایی ممکن نیست.

با این توصیف برقکافت سدیم کلرید مذاب راه حل بسیار مناسبی برای تولید سدیم

است، (شکل ۱۵).



۲/۷ درصد جرمی آب دریا را سدیم کلرید تشکیل می دهد.

شکل ۱۶- سلول دانز

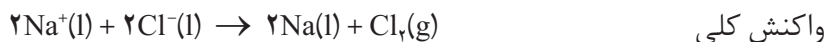
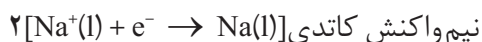
یک سلول الکترولیتی است که در صنعت برای تهیه فلز سدیم به کار می رود. در این سلول، برقکافت سدیم کلرید مذاب انجام می شود.

NaCl خالص در

801°C ذوب می شود. افزودن مقداری CaCl_2 به آن، دمای ذوب را تا حدود 587°C پایین می آورد. این کار از نظر اقتصادی چه مزیتی دارد؟

شکل ۱۵- برقکافت سدیم کلرید مذاب

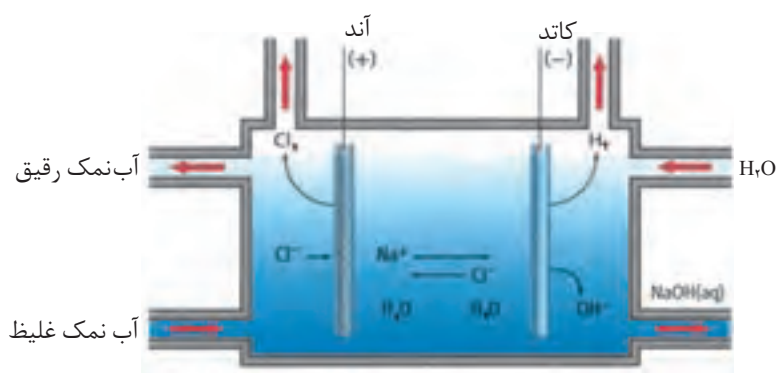
واکنش‌های انجام شده در سلول دانه (شکل ۱۶) به شرح زیر است:



همچون دانشمندان

محلول غلیظی از نمک خوراکی در آب، مطابق شکل زیر برقکافت شده است. با دقت

به این شکل نگاه کنید و سپس به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید.



برقکافت محلول غلیظ نمک خوراکی در آب

۱- در سطح کاتد گاز هیدروژن تولید می‌شود. اگر این گاز فرآورده واکنش زیر باشد:



با مراجعه به جدول پتانسیل‌های الکترودی استاندارد، علت پیروزی مولکول‌های

H_2O بر یون‌های $\text{Na}^+(\text{aq})$ در رقابت برای کاهش یافتن در کاتد را توجیه کنید.

۲- اگر به محلول اطراف کاتد چند قطره شناساگر فنول فتالین بیفزایید، محلول به

رنگ ارغوانی درمی‌آید. ایجاد این رنگ نشانگر حضور چه یونی است؟

۳- در سطح آند گاز کلر تولید می‌شود. تجربه نشان می‌دهد اگر غلظت یون‌های

$\text{Cl}^-(\text{aq})$ در محلول زیاد باشد، این یون‌ها به جای مولکول‌های آب در آند اکسایش می‌یابند.

چرا؟ در این صورت نیم‌واکنش آندی را بنویسید.

۴- با ادامه برقکافت، غلظت یون‌های $\text{Cl}^-(\text{aq})$ ، $\text{OH}^-(\text{aq})$ و $\text{Na}^+(\text{aq})$ چه تغییری می‌کند؟

۵- به نظر شما از برقکافت محلول آب نمک غلیظ چه موادی را می‌توان تهیه کرد؟



استخراج آلومینیم

آلومینیم فراوان‌ترین فلز و سومین عنصر فراوان در پوسته زمین است.

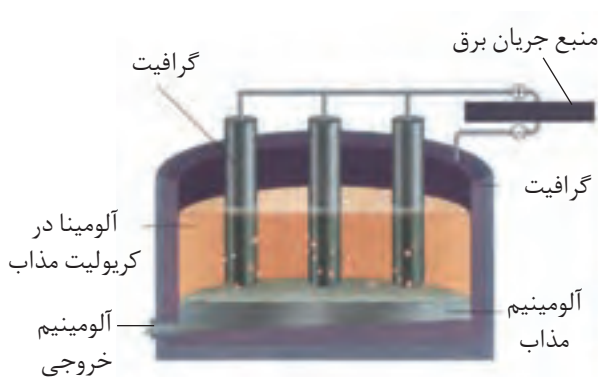
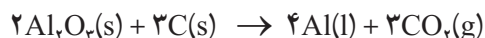


چارلز مارتین هال
(۱۸۶۳، ۱۹۱۴)

شیمی‌دان آمریکایی. او در سن ۲۳ سالگی این روش را ابداع کرد.

آلومینیم یکی از ارزشمندترین و پرکاربردترین فلزها به‌شمار می‌آید. در صنعت، آلومینیم را از سنگ معدن بوکسیت (آلومینای ناخالص) به‌دست می‌آورند. نقطه ذوب آلومینای خالص 2045°C است، بدیهی است تأمین این دما و برق‌کافت آن به‌حالت مذاب، فرایندی اقتصادی نیست. از این‌رو، آلومینای ناخالص را پس از خالص‌سازی در دمایی حدود 960°C در کریولیت (Na_3AlF_6) مذاب حل می‌کنند.

فرایند برق‌کافت محلول مذاب یاد شده در سلول الکترولیتی ویژه‌ای انجام می‌گیرد، (شکل ۱۷). واکنش کلی انجام شده در این سلول به‌صورت زیر است:



خروج آلومینیم مذاب

شکل ۱۷- فرایند هال برای تولید آلومینیم از Al_2O_3

تولید آلومینیم با این روش **فرایند هال** نامیده می‌شود. پیش از ابداع این روش در سال ۱۸۸۶، آلومینیم به علت کمیاب بودن از طلا و نقره گران‌تر بود. چون فرایند هال به‌علاوه مصرف مقدار زیادی انرژی الکتریکی هزینه بالایی دارد، از این‌رو با بازیافت فلز Al می‌توان ضمن افزایش عمر یکی از مهم‌ترین منابع تجدیدناپذیر طبیعت، برخی از هزینه‌های تولید فلز آلومینیم را کاهش داد. برای نمونه، تولید قوطی‌های آلومینیمی از قوطی‌های کهنه فقط به ۷ درصد از انرژی لازم برای تهیه همان تعداد قوطی از فرایند هال نیاز دارد.

آبکاری

پوشاندن یک جسم با لایه نازکی از یک فلز به کمک یک سلول الکترولیتی، آبکاری نامیده می‌شود، (شکل ۱۸، الف) جسمی که روکش فلزی روی آن ایجاد می‌شود باید



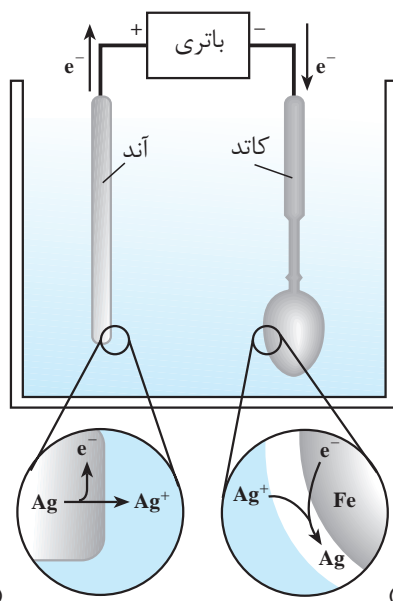
رسانای جریان برق باشد.

الکترولیت مورد استفاده برای آبکاری باید دارای یون های فلزی باشد که قرار است لایه نازکی از آن روی جسم قرار بگیرد. برای نمونه، در آبکاری با نقره محلولی از نقره نیترات به عنوان الکترولیت به کار برده می شود.

(شکل ۱۸، ب) سلول الکترولیتی ساده ای را نشان می دهد که از آن برای آبکاری با نقره استفاده می شود.



پیش از آبکاری پس از آبکاری



(الف)

(ب)

شکل ۱۸- الف) یک قاشق آبکاری شده با نقره، ب) سلول الکترولیتی مناسب برای آبکاری با نقره

فکر کنید

با دقت به شکل ۱۸، ب نگاه کنید. قاشق فلزی به کدام قطب باتری متصل شده است؟ این قاشق نقش کدام الکتروود را دارد؟ الکتروود دیگر از چه جنسی است؟ نیم واکنش های آندی و کاتدی در این فرایند را بنویسید.

شیمی و زندگی

در طول سده گذشته، بنزین مناسب ترین سوخت برای حرکت خودروها بوده است. بنزین را از تقطیر نفت خام تهیه می کنند. با مصرف بی رویه نفت خام، اکنون ذخایر آن به



سرعت روبه کاهش است. اگرچه هنوز نفت خام زیادی در دل زمین وجود دارد؛ اما این اندوخته‌ها در مکان‌هایی قرار دارند که دسترسی به آنها بسیار دشوار است. از سوی دیگر، گسترش روزافزون آلودگی ناشی از مصرف سوخت‌های فسیلی، جهان را با یک چالش بزرگ مواجه کرده است. با این توصیف، یافتن جایگزینی مناسب برای سوخت‌های فسیلی به‌ویژه در خودروها ضروری است. یک راه حل مناسب برای عبور از تنگنای تأمین انرژی و کاهش آلودگی محیط زیست، استفاده از سلول‌های سوختی است.

خود را بیازمایید

در هر یک از شکل‌های زیر مراحل تبدیل انرژی شیمیایی موجود در یک سوخت به انرژی الکتریکی نشان داده شده است.



انتقال سوخت



سوزاندن سوخت



تولید بخار



راه اندازی توربین و تولید برق

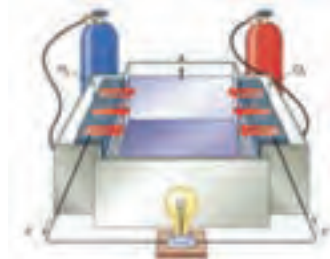


انتقال برق

روش ۱:



انتقال سوخت



سلول سوختی و تولید برق

روش ۲:

سوزاندن گاز هیدروژن در موتور درونسوز بازدهی نزدیک به ۲۰ درصد دارد در حالی که اکسایش آن در سلول سوختی بازده را تا سه برابر افزایش می‌دهد.

الف) در کدام روش اتلاف انرژی به شکل گرما کمتر است؟ چرا؟

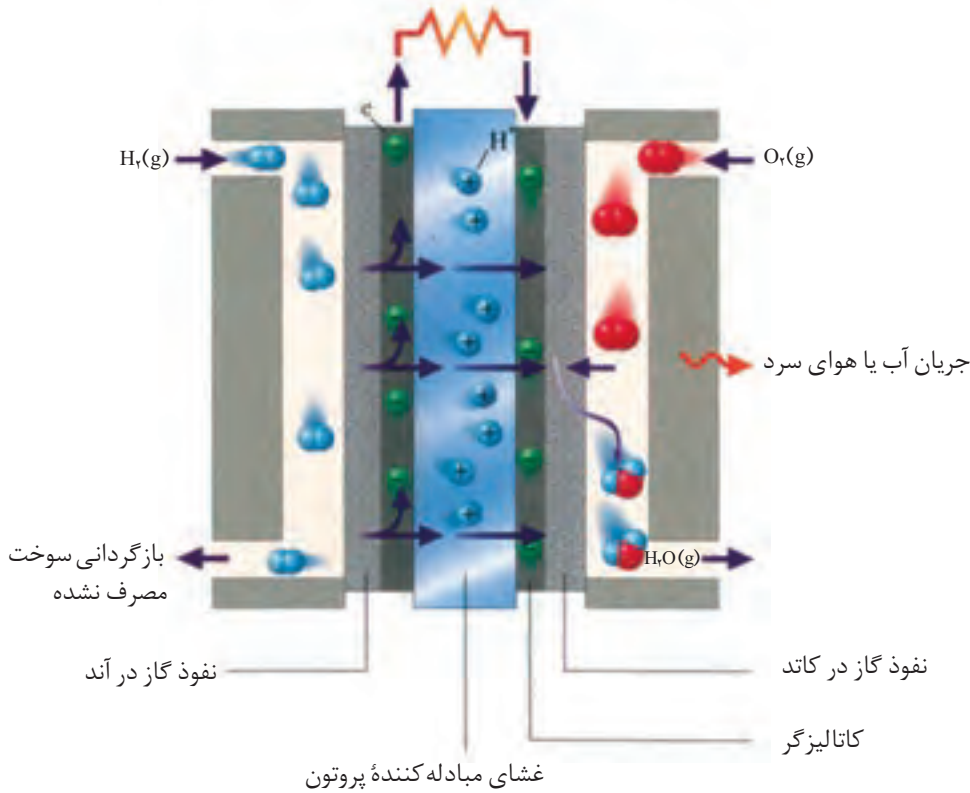
ب) کارایی کدام روش بالاتر است؟ توضیح دهید.

سلول سوختی هیدروژن - اکسیژن

سلول سوختی ساختاری همانند سلول گالوانی دارد. در رایج‌ترین سلول سوختی، گاز هیدروژن با گاز اکسیژن به صورت کنترل شده واکنش می‌دهد و بخش قابل توجهی از انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود. هر سلول سوختی سه جزء اصلی دارد که شامل یک غشا، الکتروود آند و الکتروود کاتد است. در واقع آند و کاتد کاتالیزگرهایی هستند که انجام نیم‌واکنش اکسایش و نیم‌واکنش کاهش را آسان‌تر می‌کنند (شکل ۱۹).



مدار الکتریکی (بازده ...؟)



شکل ۱۹- نوعی سلول سوختی هیدروژن - اکسیژن

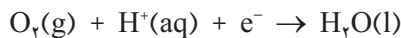
در سال ۱۸۳۹ ویلیام گرو فیزیک دان و روزنامه نگار انگلیسی اصول کار سلول سوختی را کشف کرد. اما تولید سلول سوختی به سال ۱۸۸۹ توسط لودویگ مند و چارلز لنجر برمی گردد. از سال ۱۹۶۰ ناسا از سلول های سوختی در سفینه های جیمینی و آپولو برای تهیه الکتریسیته و آب مورد نیاز فضانوردان استفاده کرد. در دهه هفتاد میلادی، فناوری سلول سوختی در وسایل خانگی و خودروها به کار گرفته شد. از دهه هشتاد به بعد شرکت بالارد کانادا زیر دریایی مجهز به سلول سوختی را ساخت. هواپیمای سلول سوختی در سال ۲۰۰۰ با نیروی محرکه دوگانه (باتری خورشیدی و سلول سوختی) با توان شش ماه پرواز به بهره برداری رسید.

فکر کنید

۱- با توجه به شکل ۱۹ به پرسش ها پاسخ دهید.

الف) آند و کاتد را روی شکل مشخص کنید.

ب) با موازنه هریک از نیم واکنش های زیر، واکنش کلی سلول را به دست آورید.



پ) با استفاده از جدول پتانسیل های کاهش استاندارد، emf سلول را حساب کنید.

ت) اگر در عمل، ولت سنج نیروی الکتروموتوری این سلول را ۰/۷ V نشان دهد،

بازده این سلول چند درصد است؟

۲- همانند هر دستگاه یا فرآورده صنعتی، سلول های سوختی نیز دارای مزایا و معایبی

هستند. با بررسی موارد زیر مزایا و معایب آنها را فهرست کنید.

- کارایی و طول عمر کاتالیزگر

- اثرات زیست محیطی

- تولید و در دسترس بودن سوخت

- هزینه تولید سلول

- نگهداری و ایمنی سوخت

- بازدهی سلول



خودروی سنگینی که با سلول سوختی کار می کند.

گاز هیدروژن کمترین چگالی را در میان عناصرها دارد. از این رو حتی یک تانکر بسیار بزرگ نمی‌تواند مقدار زیادی از این گاز را حمل کند!

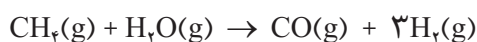
تأمین سوخت سلول

با مزایا و معایب سلول‌های سوختی آشنا شدید. بزرگ‌ترین چالش در کاربرد سلول‌های سوختی تولید گاز هیدروژن در مقیاس صنعتی است. دوروش تهیه گاز هیدروژن به صورت زیر است:

۱- برقکافت آب



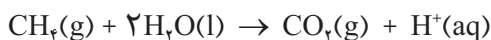
۲- واکنش بخار آب با متان



واکنش نخست با مصرف انرژی الکتریکی همراه است. این واکنش افزون بر هزینه بالا، آلاینده‌گی محیط زیست را نیز به دنبال دارد. (چرا؟) درحالی‌که واکنش دوم، صرفه اقتصادی دارد، اما برای تأمین سوخت باید گاز H_2 تولید شده را جداسازی و خالص نمود؛ زیرا وجود مقادیر اندک CO می‌تواند کاتالیزورها را در سلول سوختی مسموم کند و از کارایی آنها بکاهد. تلاش شیمی‌دانان برای یافتن سوخت مناسب، ایمن و با صرفه اقتصادی هم‌چنان ادامه دارد.

فکر کنید

در برخی سلول‌های سوختی، گاز متان به عنوان سوخت به کار می‌رود. نیم‌واکنش‌های انجام شده در این سلول‌ها به صورت زیر است.



الف) هر یک از نیم‌واکنش‌ها را موازنه کنید و واکنش کلی سلول را به دست آورید.
ب) اگر E° این سلول برابر با 1.06 V باشد، E° نیم‌واکنش اکسایش متان را به دست آورید.



پتانسیل‌های کاهش استاندارد

نیم‌واکنش	$E^{\circ}(\text{V})$
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}(\text{s})$	-۲/۹۲
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{s})$	-۲/۹۰
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{s})$	-۲/۸۷
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}(\text{s})$	-۲/۷۱
$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{s})$	-۲/۳۸
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{s})$	-۱/۶۶
$\text{V}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}(\text{s})$	-۱/۲۰
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{s})$	-۱/۱۸
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-۰/۸۳
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s})$	-۰/۷۶
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{s})$	-۰/۷۴
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s})$	-۰/۴۴
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}(\text{aq})$	-۰/۴۲
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{s})$	-۰/۴۰
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{s})$	-۰/۲۸
$\text{V}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}^{2+}(\text{aq})$	-۰/۲۶
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{s})$	-۰/۲۵
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{s})$	-۰/۱۴
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s})$	-۰/۱۳
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s})$	-۰/۰۴
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	۰/۰۰
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+۰/۱۵
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+(\text{aq})$	+۰/۱۶
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$	+۰/۳۴
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-(\text{aq})$	+۰/۴۰
$\text{Cu}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$	+۰/۵۲
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-(\text{aq})$	+۰/۵۴



$\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-} (\text{aq})$	+0/56
$\text{O}_2 (\text{g}) + 4\text{H}^+ (\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	+0/68
$\text{Fe}^{3+} (\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} (\text{aq})$	+0/77
$\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} (\text{s})$	+0/80
$\text{Hg}_2^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} (\text{l})$	+0/85
$\text{Br}_2 (\text{l}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^- (\text{aq})$	+1/07
$\text{Pt}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt} (\text{s})$	+1/20
$\text{O}_2 (\text{g}) + 4\text{H}^+ (\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	+1/23
$\text{Cl}_2 (\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- (\text{aq})$	+1/36
$\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 4\text{H}^+ (\text{aq}) + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	+1/52
$\text{Au}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au} (\text{s})$	+1/68
$\text{Co}^{3+} (\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} (\text{aq})$	+1/82
$\text{O}_2 (\text{g}) + 4\text{H}^+ (\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	+2/07
$\text{F}_2 (\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^- (\text{aq})$	+2/87



واژه‌نامه

آبکاری	۱۱۳ electroplating	پوشاندن سطح یک جسم با لایه نازکی از یک فلز به کمک یک سلول الکترولیتی.
آبکافت	۸۴ hydrolysis	هرگونه واکنش شیمیایی که در آن آب، یکی از واکنش دهنده‌هاست.
آمفوتر	۶۱ amphoteric (amphiprotic)	ماده‌ای که می‌تواند در برخی واکنش‌ها مانند اسید و در برخی دیگر شبیه باز رفتار کند.
آند	۱۰۰ anode	الکترودی که در سطح آن عمل اکسایش رخ می‌دهد.
اسید	۶۰ acid	ماده‌ای که مزه ترش داشته باشد و در واکنش با بازها نمک تولید کند.
اسید آرنیوس	۶۱ Arrhenius acid	ماده‌ای که با حل شدن در آب غلظت یون هیدرونیوم (H_3O^+) را افزایش می‌دهد.
اسید تک پروتون دار	۶۷ monoprotic acid	اسید لوری - برونستدی که پس از حل شدن در آب یک پروتون آزاد کند.
اسید چرب	۸۵ fatty acid	کربوکسیلیک اسیدی که شامل زنجیرهای ۱۴ تا ۱۸ کربنی سیر شده یا سیر نشده بدون شاخه است.
اسید چند پروتون دار	۶۷ polyprotic acid	اسید لوری - برونستدی که پس از حل شدن در آب بتواند بیش از یک پروتون آزاد کند.
اسید لوری - برونستد	۶۲ Lowry and Brønsted acid	ماده‌ای که می‌تواند پروتون از دست بدهد.
اسید مزدوج یک باز	۶۲ conjugate acid	گونه‌ای است که در فرایندی برگشت پذیر با دادن پروتون به باز به دست می‌آید.
اصل لوشاتلیه	۴۸ Le Chatelier principle	اگر عاملی حالت تعادلی یک سامانه را بر هم بزند، سامانه برای رسیدن دوباره به تعادل در جهتی جابه‌جا می‌شود که تأثیر عامل یاد شده را به کمترین میزان خود برساند.
اکسایش	۹۳ oxidation	فرایندی که طی آن اتم‌ها، یون‌ها یا مولکول‌ها الکترون از دست می‌دهند.
اکسنده	۹۳ oxidant	گونه‌ای است که در یک واکنش اکسایش - کاهش گونه دیگر را اکسید می‌کند.



الکتروود	electrode	۹۹	رسانای الکترونی در یک سلول الکتروشیمیایی که جریان برق را به الکترولیت وارد یا از آن خارج می کند.
الکتروود استاندارد هیدروژن			
	standard hydrogen electrode	۱۰۱	تیغه پلاتین پوشیده شده از گرد بسیار نرم پلاتین در محلول یک مولار هیدروکلریک اسید که گاز هیدروژن با فشار یک اتمسفر در پیرامون آن وجود دارد.
الکتروشیمی	electrochemistry	۹۲	علم استفاده از انرژی الکتریکی برای انجام تغییر شیمیایی یا تولید انرژی الکتریکی از انجام واکنش شیمیایی است.
انرژی فعال سازی	activation energy	۱۶	حداقل انرژی لازم برای شروع یک واکنش شیمیایی
باز	base	۶۰	ماده ای تلخ مزه که بر اثر واکنش با اسیدها، نمک تولید می کند.
باز آرنیوس	Arrhenius base	۶۱	ماده ای که با حل شدن در آب غلظت یون هیدروکسید (OH ⁻) را افزایش می دهد.
باز لوری - برونستد	Lowry and Brønsted base	۶۲	ماده ای که پروتون (H ⁺) می پذیرد.
باز مزدوج یک اسید	conjugate base	۶۲	گونه ای است که در فرایندی برگشت پذیر با گرفتن یک پروتون از اسید به دست می آید.
برقکافت	electrolysis	۱۱۰	تجزیه مواد شیمیایی بر اثر عبور دادن جریان الکتریکی از محلول یا مذاب آنها.
پتانسیل الکتروودی	electrode potential	۹۹	اختلاف پتانسیلی که بین تیغه فلزی (الکتروود) و محلول آبی دارای یون فلزی (الکترولیت) به وجود می آید.
پتانسیل الکتروودی استاندارد	standard electrode potential	۱۰۱	اختلاف پتانسیلی است که میان تیغه فلزی (الکتروود) و محلول آبی دارای یون فلزی (الکترولیت) با غلظت یک مولار در دمای ۲۵°C (شرایط استاندارد) وجود دارد و نسبت به نیم سلول استاندارد هیدروژن سنجیده می شود.
پتانسیل کاهش استاندارد	standard reduction potential	۱۰۲	پتانسیل الکتروودی استاندارد که برای فرایند کاهش (گونه کاهنده \rightleftharpoons + ne گونه اکسنده) گزارش می شود.
تعادل	equilibrium	۳۱	حالتی در فرایندهای برگشت پذیر که سرعت فرایندهای رفت و برگشت با هم برابر است.
تعادل شیمیایی	chemical equilibrium	۳۲	حالتی در یک واکنش شیمیایی برگشت پذیر که در دمای ثابت سرعت واکنش های رفت و برگشت با یکدیگر برابر می شود.
تعادل فیزیکی	physical equilibrium	۳۱	حالتی در یک فرایند فیزیکی برگشت پذیر که سرعت فرایند رفت و برگشت با یکدیگر برابر می شود.
تعادل ناهمگن	heterogeneous equilibrium	۳۷	تعادلی که همه اجزای شرکت کننده در یک فاز قرار ندارند.



- تبادل همگن homogeneous equilibrium ۳۷ تعادلی که همه اجزای شرکت کننده در یک فاز قرار دارند.
- ثابت تعادل equilibrium constant ۳۵ عدد ثابتی است که از جایگزین کردن غلظت‌های تعادلی مواد شرکت کننده در واکنش، در عبارت ثابت تعادل به دست می‌آید.
- ثابت سرعت واکنش rate constant ۱۳ به سرعت واکنش شیمیایی در شرایط استاندارد گفته می‌شود. در این شرایط غلظت مولی همه مواد شرکت کننده در واکنش یک مول بر لیتر است.
- ثابت یونش آب water ionization (dissociation) constant ۶۸ حاصل ضرب غلظت یون‌های H_2O^+ و OH^- حاصل از خود-یونش آب در دمای معین است.
- ثابت یونش اسیدی acid ionization constant (K_a) ۶۶ مقدار ثابت تعادل برای یونش یک اسید در محلول آبی در دمای معین است.
- ثابت یونش باز base ionization constant (K_b) ۷۹ مقدار ثابت تعادل برای یونش یک باز در محلول آبی در دمای معین است.
- حالت گذار transition state ۱۷ پیچیده‌ی فعال، ساختار بسیار ناپایداری که در یک واکنش بنیادی از برخورد ذره‌های واکنش دهنده پدید می‌آید.
- حفاظت کاتدی cathodic protection ۱۰۸ حفاظت یک فلز در برابر خوردگی از راه اتصال فلز به یک قطعه فلز واکنش پذیرتر.
- خارج قسمت واکنش reaction quotient ۴۴ رابطه‌ای ریاضی است که نسبت حاصل ضرب غلظت‌های فراورده (ها) به توان ضریب استوکیومتری آنها به حاصل ضرب غلظت‌های واکنش دهنده (ها) به توان ضریب استوکیومتری آنها در هر لحظه از واکنش را نشان می‌دهد.
- خود-یونش آب autoionization of water ۶۳ فرایند انتقال پروتون (H^+) میان دو مولکول آب که به ایجاد یون‌های هیدرونیوم (H_3O^+) و هیدروکسید (OH^-) می‌انجامد.
- خوردگی corrosion ۱۰۷ فرایندی است که در آن یک فلز بر اثر یک واکنش اکسایش-کاهش تخریب می‌شود.
- رسانای الکترونی electronic conductor ۹۹ ماده‌ای که جریان برق را به کمک جریان الکترون‌ها از خود عبور می‌دهد.
- رسانای یونی ionic conductor ۹۹ ماده‌ای که جریان برق را به کمک حرکت یون‌ها از خود عبور می‌دهد.
- سرعت واکنش reaction rate ۸ کمیتی تجربی که برای یک واکنش شیمیایی نسبت تغییر ویژگی‌های قابل اندازه‌گیری واکنش دهنده (ها) یا فراورده (ها)، به زمان را نشان می‌دهد.
- سری الکتروشیمیایی electrochemical series ۱۰۲ فهرستی که در آن فلزها به ترتیب افزایش پتانسیل کاهش‌ی استاندارد مرتب شده‌اند.
- سلول الکتروشیمیایی electrochemical cell ۹۹ دو نیم سلول که به وسیله رسانای الکترونی و یک دیواره متخلخل به هم متصل هستند.



سلول الکترولیتی	electrolytic cell ۱۰۴	نوعی سلول الکتروشیمیایی است که با عبور جریان برق (انرژی الکتریکی) از آن یک تغییر شیمیایی روی می‌دهد.
سلول سوختی	fuel cell ۱۱۵	نوعی سلول گالوانی نوع اول است که انرژی الکتریکی از اکسایش یک سوخت گازی شکل مانند هیدروژن با متان به دست می‌آید.
سلول گالوانی	galvanic cell ۱۰۴	نوعی سلول الکتروشیمیایی که طی یک واکنش شیمیایی انرژی الکتریکی تولید می‌کند.
سینتیک شیمیایی	chemical kinetics ۳	مبحثی از شیمی که دربارهٔ سرعت واکنش‌های شیمیایی، عوامل مؤثر بر سرعت و نحوهٔ انجام آنها گفت و گو می‌کند.
شناساگر	indicator ۷۳	ماده‌ای شیمیایی است که بر اثر تغییر pH در یک محلول آبی دچار تغییر رنگ می‌شود.
صابون	soap ۸۵	نمک اسید چرب حاصل از آبکافت روغن یا چربی با بازهای قوی.
عبارت ثابت تعادل	equilibrium constant expression ۳۵	رابطه‌ای ریاضی است که نسبت حاصل ضرب غلظت تعادلی فراورده (ها) به توان ضریب استوکیومتری آن (ها) به حاصل ضرب غلظت تعادلی واکنش دهنده (ها) به توان ضریب استوکیومتری آن (ها) را در دمای معین نشان می‌دهد.
قانون سرعت	rate law ۱۲	معادلهٔ تجربی است که ارتباط سرعت واکنش شیمیایی با غلظت مولی مواد واکنش دهنده را نشان می‌دهد.
کاتالیزگر	catalyst ۱۹	ماده‌ای که بر سرعت واکنش‌های شیمیایی می‌افزاید.
کاتد	cathode ۱۰۰	الکترودی که در سطح آن عمل کاهش رخ می‌دهد.
کاهش	reduction ۹۳	فرایندی که طی آن اتم‌ها، یون‌ها یا مولکول‌ها الکترون دریافت می‌کنند.
کاهنده	reductant ۹۳	گونه‌ای است که در یک واکنش اکسایش-کاهش گونهٔ دیگر را کاهش می‌دهد.
محلول بافر	buffer solution ۸۷	محلولی که علی‌رغم افزایش یون‌های هیدرونیوم و هیدروکسید به آن، در برابر تغییر pH مقاومت می‌کند.
نظریهٔ برخورد	collision theory ۱۴	بر طبق این نظریه یک واکنش بنیادی هنگامی رخ می‌دهد که بین ذره‌های واکنش دهنده برخوردی مؤثر صورت گیرد.
نمک خنثی	neutral salt ۸۴	نمکی که pH محلول آبی آن ۷ است.
نیروی الکتروموتوری	electromotive force ۱۰۳	اختلاف پتانسیل الکترودی استاندارد دو نیم سلول یک سلول الکتروشیمیایی
نیم سلول	half-cell ۹۹	نیمی از یک سلول الکتروشیمیایی که الکترون و الکترولیت را شامل می‌شود.



- نیم‌واکنش half-reaction ۹۳ واکنشی است که در یک نیم سلول رخ می‌دهد.
 واکنش اکسایش- کاهش واکنشی که در آن یک یا چند الکترون از گونه‌ای به گونه دیگر منتقل می‌شود. ۹۳ oxidation - reduction reaction
 واکنش الکترودی electrode reaction ۹۹ واکنش اکسایش یا کاهش که در مرز میان رسانای الکترونی و رسانای یونی رخ می‌دهد.
 واکنش برگشت پذیر reversible reaction ۱۸ واکنشی است که می‌تواند در دو جهت (رفت و برگشت) پیشرفت کند.
 واکنش برگشت ناپذیر irreversible reaction ۳۰ واکنشی است که تنها در یک جهت پیش می‌رود.
 واکنش بنیادی elementary reaction ۱۴ واکنشی که در آن فراورده از برخورد مستقیم واکنش دهنده‌ها به دست می‌آید.
 واکنش کامل complete reaction ۴۲ واکنشی که در آن ثابت تعادل بسیار بزرگ است و بیشتر واکنش دهنده (ها) به فراورده (ها) تبدیل می‌شود.
 واکنش گرماگیر endothermic reaction ۱۸ واکنشی که طی آن گرما جذب شود.

فهرست کتاب‌های کمک آموزشی و مجلات مناسب

- شیمی و آزمایشگاه؛ شیمی را در آزمایشگاه بیاموزیم.
- محمدرضا ملاردی، سیدرضا آقاپور مقدم، انتشارات مدرسه، ۱۳۹۲.



منابع و مأخذ

- 1- Ebbing, D.D. Gammon, S.D., General Chemistry, 2009, Brooks/cole.
- 2- Tro, N.J., Principles of Chemistry, A Molecular Approach, 2010, Pearson.
- 3- Phillips, J.S.; Stozak, V.S.; Wistrom, C.; Zike, D. Chemistry, Concepts and Applications, 2009, Glencoe McGraw- Hill.
- 4- Ryan L., Advanced chemistry for you, 2000, Nelson Thornes.
- 5- Gilbert, T.R.; Kirss, R.V., Foster, N.; Davies, Chemistry, the science context, 2009, W.W. Norton & Company.



جدول تناوبی عناصرها

عنصرهای گروه اصلی

فلزهای قلیایی

فلزهای قلیایی خاکی

فلزها

شبه فلزها

نا فلزها

جامد

مایع

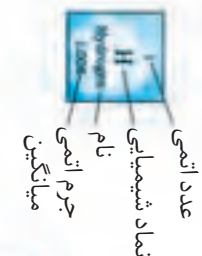
گاز

عنصرهای واسطه

هالوژن‌ها

گازهای نجیب

عنصرهای گروه اصلی



1 H Hydrogen 1.008	2 He Helium 4.003	3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012	5 B Boron 10.81	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305	13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.065	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948	19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078
21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.883	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 52.004	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.905	46 Pd Palladium 106.42
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.12	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium 145	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89 Ac Actinium [227]	90 Th Thorium 232.0377	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.02891	93 Np Neptunium 237.04817	94 Pu Plutonium 244.06422	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]
101 Md Mendelevium [281]	102 Nh Nihonium [285]	103 Ds Darmstadtium [285]	104 Fl Flerovium [289]	105 Lv Livermorium [293]	106 Ts Tennessine [294]	107 Og Oganesson [294]	108 [294]	109 [294]	110 [294]

صفحه ۴ ← پاراگراف پیش از «همچون دانشمندان» به صورت زیر اصلاح شود.
تجربه نشان می‌دهد که سرعت متوسط مصرف یا تولید مواد شرکت کننده را می‌توان با اندازه‌گیری کمیت‌هایی مانند جرم، حجم، فشار و... تعیین کرد.

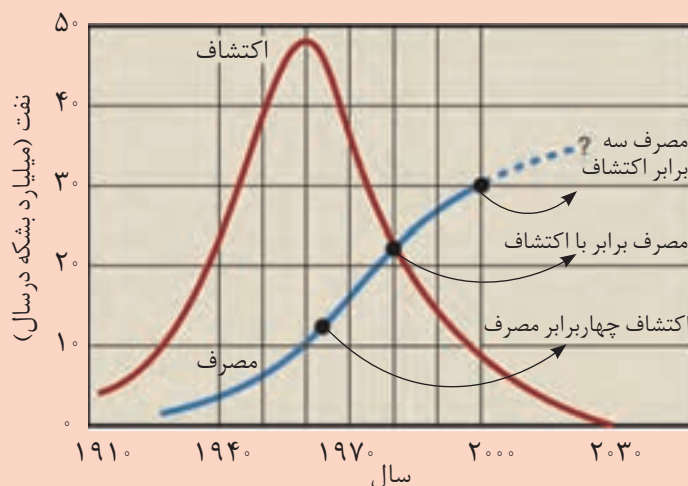
صفحه ۸ ← سرعت واکنش
دیدید که شیب نمودار مول – زمان... کلمه «دیدید» به دریافتید تبدیل شود.

صفحه ۹ ← فکر کنید (تمرین ۱)
الف) قبل از « $\text{NO}_2(\text{g})$ » کلمه تولید اضافه شود.

صفحه ۱۳ ← جدول متن درس پیش از خود را بیازمایید
در ردیف سوم « $10^{-6} \times 1/65$ » به « $10^{-6} \times 16/5$ » تبدیل شود.

صفحه ۱۴ ← پایین صفحه پاراگراف بالای شکل ۸
بعد از «در شکل ۸»، نمایی از آغاز اضافه شود.

صفحه ۲۰ ← نمودار اصلاح شده است.



نمودار ۲- مصرف سالانه نفت خام از سال ۱۹۱۰ تاکنون

صفحه ۳۲ ← حاشیه

«وانادیم پنتوکسید» به وانادیم (V) اکسید تبدیل شود.

صفحه ۴۵ ← در سطر اول آخرین واژه « 5°C » به 25°C تبدیل شود.

صفحه ۵۶ ← حاشیه پایین صفحه

- قبل از «افزایش» کلمه با اضافه شود.

- «می کاهد» به کاسته می شود تبدیل شود.

صفحه ۶۱ ← حاشیه بالای صفحه سطر یازدهم

«تفکیک» به شکسته تبدیل شود.

صفحه ۶۲ ← معادله پایین صفحه

« $\text{NH}_4(\text{aq})$ » به $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ تبدیل شود.

صفحه ۶۵ ← خط سوم از پایین صفحه بعد از «هیدروفلوئوریک اسید (HF)» در دمای اتاق اضافه شود.

صفحه ۶۶ ← پاراگراف آخر

«در دما و غلظت» به شرایط تبدیل شود.

صفحه ۸۵ ← حاشیه

«متیل متانوات» به متیل اتانوات تبدیل شود.

صفحه ۸۷ ← سطر پنجم

« $7/0$ » به $6/8$ تبدیل شود.

صفحه ۹۶ ← خود را بیازمایید سؤال ۱

عبارت $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ جایگزین تمرین ۳ شود.

صفحه ۱۱۶ ← شکل ۱۹ سمت راست پایین

« $\text{H}_2(\text{g})$ » به $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ تبدیل شود.

صفحه ۱۱۷ ← فکر کنید تمرین الف

هریک از نیم واکنش ها را موازنه کنید و را به ابتدای سؤال اضافه کنید.