

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِيْمِ

شیمی

فرایندهای شیمیایی

دوره پیش دانشگاهی

رشته‌های علوم تجربی و علوم ریاضی

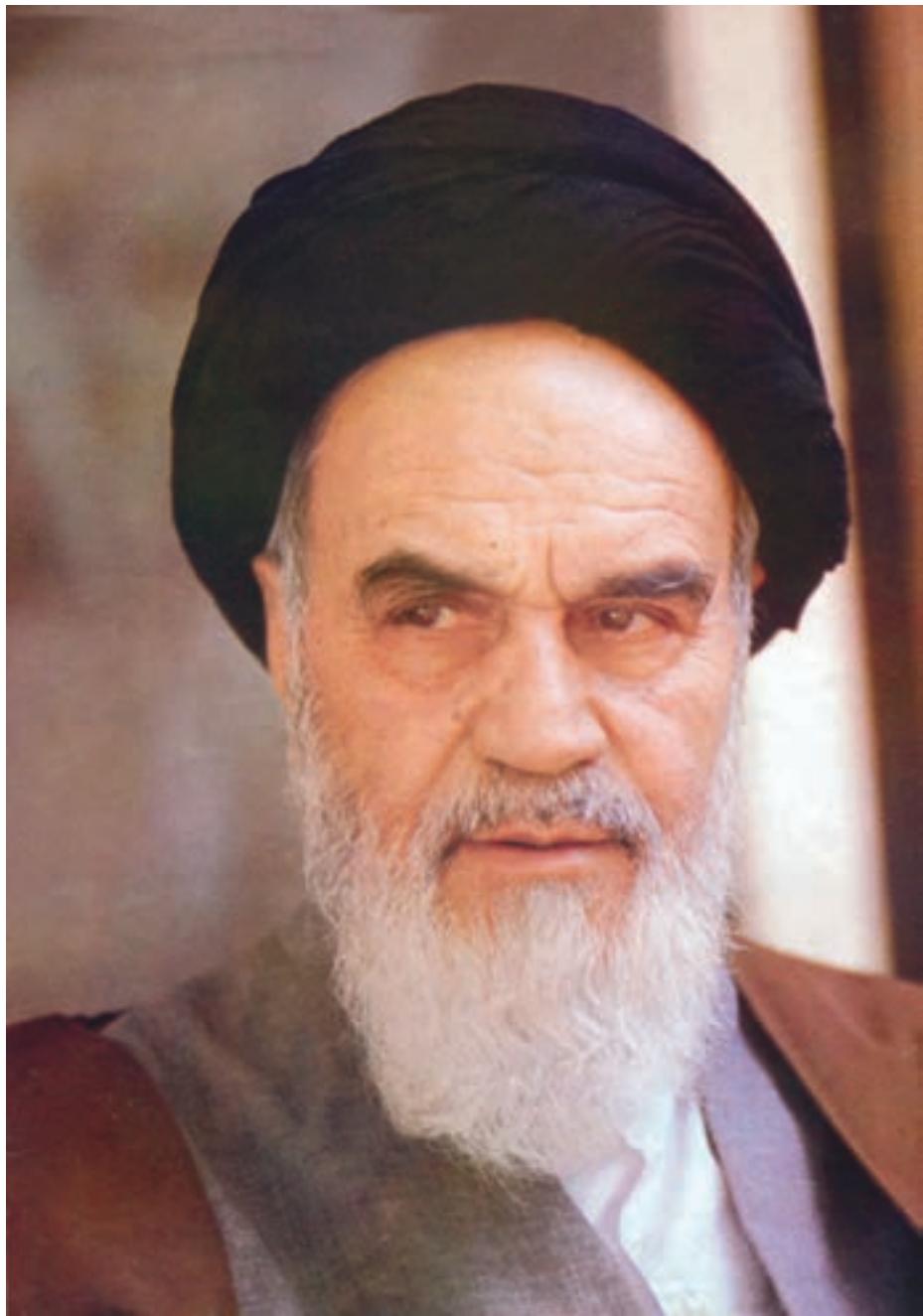
وزارت آموزش و پرورش

سازمان پژوهش و برنامه‌ریزی آموزشی



نام کتاب:	شیمی دوره پیش‌دانشگاهی - 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:	نعمت الله ارشدی، سیف الله جلیلی، حسن حذرخانی، احمد روح الله و دوست محمد سمیعی (اعضای شورای برنامه‌ریزی)
مدیریت آماده‌سازی هنری:	سیف الله جلیلی، علی عزآبادی، دوست محمد سمیعی و نعمت الله ارشدی (اعضای گروه تألیف) - غلامعباس پارسافر، حسن حذرخانی و علیرضا عابدین (اصلاح و بازنگری) - راضیه بنکدار سخنی و معصومه شاه محمدی اردبیلی (دبیران شیمی همکار و مشاور در تألیف) علیرضا عابدین (ویراستار علمی) - محمد کاظم بهنیا (ویراستار ادبی)
شناسه افزوده آماده‌سازی:	اداره کل نظارت بر نشر و توزیع مواد آموزشی
مدیریت آماده‌سازی:	لیدا نیکاروش (مدیر امور فنی و چاپ) - مریم کیوان (طراح جلد) - خدیجه محمدی، سمیه قنبری و مریم نصرتی (صفحه آرا) - هدیه بندران، مریم دهقانزاده، علی نجمی، رعناء فرج زاده دروئی، فربنا سیر، حمید ثابت کلاچاهی، سیده شیوا شیخ‌الاسلامی (امور آماده‌سازی)
نشانی سازمان:	تهران: خیابان ایرانشهر شمالی - ساختمان شماره ۴ آموزش و پرورش (شهید موسوی)
تلفن:	۰۲۶۶-۹۲۶۶، دورنگار: ۰۲۶۶-۸۸۸۳۱۱۶۱-۹، کد پستی: ۱۵۸۴۷۴۷۳۵۹
ناشر:	شرکت چاپ و نشر کتاب‌های درسی ایران تهران: کیلومتر ۱۷ جاده مخصوص کرج - خیابان ۶۱ (داروغه‌خشن) تلفن: ۰۲۶۱-۵۴۹۸۵۱۶۱-۵، دورنگار: ۰۲۶۱-۵۴۹۸۵۱۶، صندوق پستی: ۳۷۵۱۵-۱۳۹
چاپخانه:	شرکت چاپ و نشر کتاب‌های درسی ایران «سهامی خاص»
سال انتشار و نوبت چاپ:	۱۳۹۶ چاپ چهاردهم
برای دریافت فایل pdf کتاب‌های درسی به پایگاه کتاب‌های درسی به نشانی www.chap.sch.ir و برای خرید کتاب‌های درسی به سامانه فروش و توزیع مواد آموزشی به نشانی www.irtextbook.com یا www.irtextbook.ir مراجعه نایید.	

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 جایی و الکترونیکی و ارائه در پایگاه‌های مجازی، نمایش، اقتباس، تلحیص، 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.



من در اینجا به جوانان عزیز کشورمان، به این سرمایه‌ها و ذخیره‌های عظیم الهی و به
این گل‌های معطر و نوشکفتهٔ 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 (رحمه الله عليه)

فهرست

۱



بخش ۱

سینتیک شیمیایی

۲۹



بخش ۲

تعادل شیمیایی

۵۹



بخش ۳

اسیدها و بازها

۹۱



بخش ۴

الکترو شیمی

علمان محترم، صاحب نظران، دانش آموزان عزیز و اولیای آنان می توانند نظر اصلاحی خود را درباره مطلب

این کتاب از طریق نامه به نشانی تهران - صندوق پستی ۱۵۸۷۵/۴۸۷۲ - کوده دسی مربوط و پایام نکار (Email)

رسال نمایند.

هرگاهی این کتاب های دسی ابداعی و حقوقی نظری

سخنی با شما دانشآموز عزیز

کتابی که پیش روی شماست، مجموعه‌ای شامل چهار بخش سینتیک شیمیابی، تعادل شیمیابی، اسیدها و بازها و الکتروشیمی است. چهار بخش که با عنوان کلی فرایندهای شیمیابی تلاش دارد تا شمارا با سازوکار، ویژگی‌های برجسته و کاربرد واکنش‌های شیمیابی آشنا سازد و دو مورد اساسی و بسیار مهم از فرایندهای شیمیابی 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 آن هم 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 کاهشی استاندارد در جلسه امتحان مانع ندارد.

امید است ساختار و محتوای این کتاب در علاقه‌مند کردن شما به درس شیمی گامی به جلو برد اشته باشد.

گروه شیمی دفتر تألیف کتاب‌های درسی ابتدایی و متوسطهٔ نظری از اظهارنظر 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.

سینتیک شیمیایی



هر یک از شهروندان چه سهمی در میزان آلودگی هوای شهر خود دارد؟

هوای آلوده، بوی بدی دارد و چهره شهر را زشت می‌کند. چنین هوایی فرسودگی ساختمان‌ها و پوسیدگی خودروها را سرعت می‌بخشد. همچنین کاهش فراورده‌های کشاورزی و از بین رفتن برخی گونه‌های جانوری را در پی دارد. افزون بر این‌ها باعث به وجود آمدن و تشدید بیماری‌های تنفسی مانند برونشیت، آسم، سرطان ریه و بسیاری از بیماری‌های دیگر نیز می‌گردد. از این‌رو، امروزه داشتن هوایی پاک و سالم، دغدغه روزافزون بسیاری از ساکنان شهرهای صنعتی و کلان‌شهرها شده است.

آیا شیمی به ویژه سینتیک شیمیایی و کاربردهای آن برای حل این مشکلات و داشتن هوایی پاک‌تر، راهگشاست؟

در شیمی ۳ آموختید که هر واکنش شیمیایی توصیفی برای یک تغییر شیمیایی است.

در هر واکنش شیمیایی، چه تند و چه کُند از یک یا چند واکنش دهنده، فراوردهایی با خواص متفاوت تولید می‌شود. شکل ۱، برخی واکنش‌های شیمیایی را نشان می‌دهد که با تغییر رنگ، تولید رسموب، آزاد شدن گاز، داد و ستد گرمای و ایجاد نور و صدا همراه هستند.



ب) افزودن محلول سدیم کلرید به محلول نقره نیترات باعث تشکیل سریع رسموب 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.



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 تولید شده در این واکنش ترد و شکننده است و فرو می‌ریزد.

شکل ۱- نمایش برخی واکنش‌های شیمیایی با سرعت‌های گوناگون

در انفجار مواد شیمیایی، انبساط بسیار سریع گازهای آزاد شده، شوک موجی بسیار قوی با فشار بیش از ۷۰۰،۰۰۰ اتمسفر در سرتاسر محیط پیرامون منتشر کرده که با سرعتی بیش از 1000 ms^{-1} باعث تخریب فیزیکی بنها می‌شود.

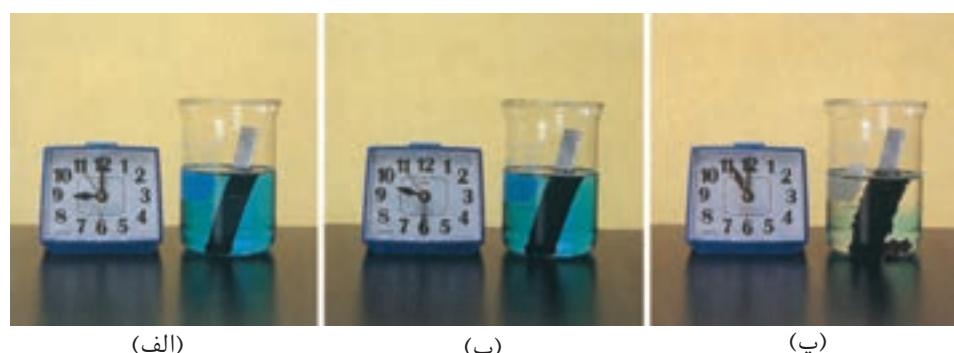


خود به خودی بودن یک واکنش از دید ترمودینامیک به این معنا نیست که واکنش یاد شده باشیستی با سرعت انجام شود. واکنش های بسیاری وجود دارند که ترمودینامیک، امکان وقوع آنها را پیش بینی می کند اما از دید سینتیک شیمیابی راه مناسبی برای وقوع آنها وجود ندارد. سینتیک و ترمودینامیک شیمیابی را می توان مکمل یکدیگر دانست، زیرا ترمودینامیک با تعیین ΔG واکنش، امکان وقوع آن را بررسی می کند در حالی که سینتیک شیمیابی به بررسی چگونگی و سرعت انجام واکنش می پردازد.

بررسی شکل ۱ نشان می دهد که زمان انجام واکنش ها متفاوت است به طوری که گستره ای از چند صدم ثانیه تا چند سده را دربر می گیرد. روزانه واکنش های شیمیابی بسیاری در اطراف ما و حتی درون بدن ما با سرعت های گوناگونی رخ می دهند. برخی از این واکنش ها مفید و ضروری بوده در حالی که برخی دیگر زیان بار و ناخواسته اند. از این رو، برخی شیمی دان ها در پی یافتن راه هایی برای کاهش سرعت یا متوقف کردن واکنش های ناخواسته و برخی دیگر به دنبال سرعت بخشیدن به واکنش هایی هستند که بتوانند فراورده هایی گوناگون با صرفه اقتصادی تولید کنند. آشکار است که این توانایی به دست نخواهد آمد مگر آنکه شیمی دان ها درباره شرایط و چگونگی انجام واکنش های شیمیابی و عوامل مؤثر بر سرعت انجام آنها، آگاهی لازم را داشته باشند. سینتیک شیمیابی شاخه ای از شیمی است که این آگاهی ها را در اختیار می گذارد.

سرعت متوسط مصرف و تولید مواد شرکت کننده در واکنش

می دانید که در یک واکنش شیمیابی با گذشت زمان، واکنش دهنده ها مصرف و فراورده ها تولید می شوند. در سینتیک شیمیابی آهنگ مصرف واکنش دهنده ها و تولید فراورده ها در بازه ای از زمان اهمیت ویژه ای دارد. برای نمونه، به واکنش تیغه روی با محلول مس (II) سولفات توجه کنید، (شکل ۲).



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

در این واکنش با گذشت زمان به تدریج از شدت رنگ آبی محلول کاسته شده و در پایان واکنش، محلول بی رنگ می شود. این ویژگی بیانگر آن است که مقدار یون های $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ کاهش یافته و جرم $\text{Cu}(\text{s})$ تولید شده، افزایش می یابد. این واکنش تا جایی پیش می رود که مقدار یون های $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ تقریباً به صفر می رسد. به نظر شما در این واکنش، جرم $\text{Zn}(\text{s})$ چه تغییری می کند؟



فکر کنید

- ۱- دانش آموزی یک محلول محتوی ۲٪ 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 $Cu^{2+}(aq)$ را بر حسب مول بر دقیقه ($mol \cdot min^{-1}$) 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 مادهٔ رنگی را بر حسب مول بر دقیقه ($mol \cdot min^{-1}$) حساب کنید.

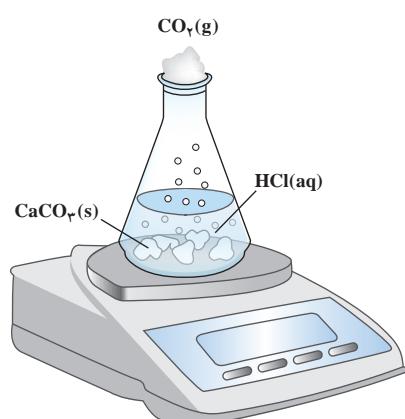


واکنش محلول سفیدکننده با ۵٪ مول از نوعی رنگ غذا

تجربه نشان می‌دهد که سرعت متوسط مصرف یا تولید مواد شرکت‌کننده 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.



سرعت مصرف یا تولید یک مادهٔ شرکت‌کننده در واکنش در گسترهٔ زمانی قابل اندازه‌گیری را سرعت متوسط آن ماده می‌گویند و آن را با \bar{R} نمایش می‌دهند. از این‌رو، سرعت متوسط تولید یا مصرف مادهٔ A را نشان می‌دهد.

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



جدول زیر، جرم مخلوط واکنش را بر حسب زمان برای این آزمایش نشان می دهد.

با توجه به داده های جدول، به پرسش های 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	۶۴/۵۰
جرم کربن دی اکسید(گرم)	۰	۰/۶۶	۱/۱۰	۶۴/۵۵	۶۴/۵۰	۶۴/۵۰

الف) چرا با گذشت زمان از جرم مخلوط واکنش کاسته می شود؟

ب) جدول را کامل کنید.

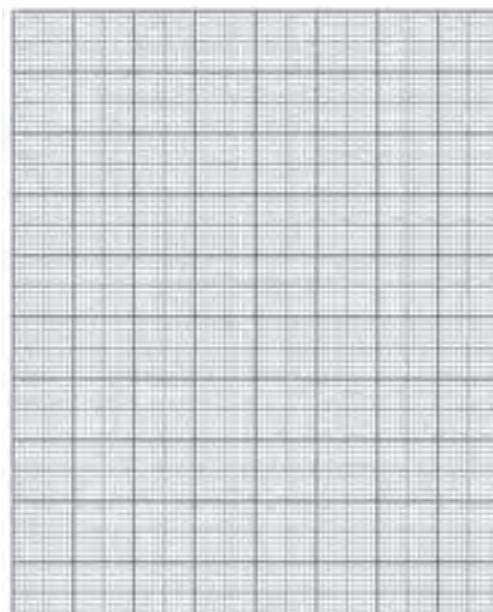
پ) با گذشت زمان جرم گاز آزاد شده چه تغییری می کند؟ چرا؟

ت) در چه زمانی واکنش به پایان می رسد؟ چرا؟

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

$\bar{R}(\text{CO}_2) = \frac{\Delta n(\text{CO}_2)}{\Delta t}, (\text{mol.s}^{-1})$	$\Delta n(\text{CO}_2), (\text{mol})$	$n(\text{CO}_2), (\text{mol})$	زمان (s)
$1/50 \times 10^{-3}$	$1/50 \times 10^{-2}$	۰	۰
$1/100 \times 10^{-3}$	$1/100 \times 10^{-2}$	$1/50 \times 10^{-2}$	۱۰
.....	$2/50 \times 10^{-2}$	۲۰
.....	$3/50 \times 10^{-2}$	۳۰
.....	۴۰
.....	۵۰

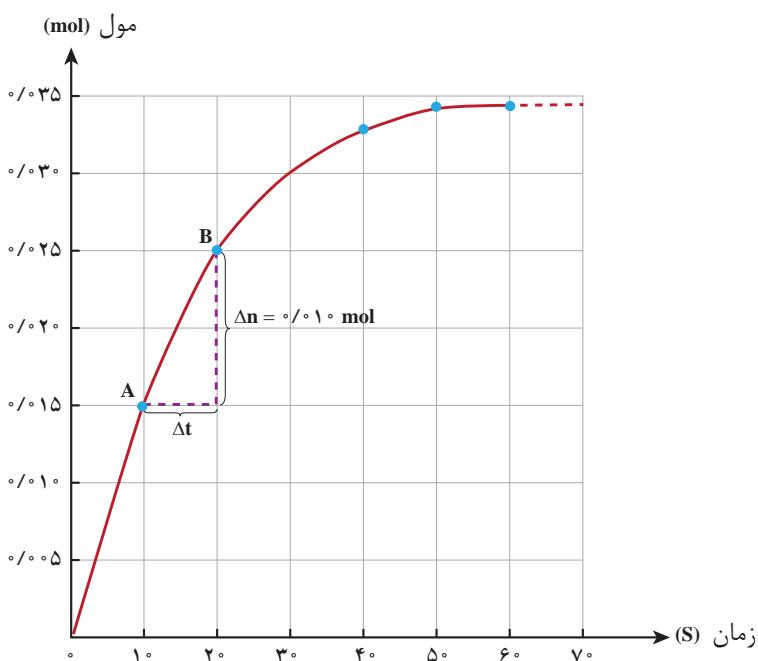
ج) نمودار مول - زمان را برای CO_2 بروی کاغذ میلی متری زیر رسم کنید.



- چ) سرعت متوسط تولید CO_2 با گذشت زمان چه تغییری می‌کند؟ چرا؟
- ح) آزمایش نشان می‌دهد که نمودار مول - زمان برای هرسه فراورده در واکنش کلسیم کربنات با محلول هیدروکلریک اسید از هر لحظه یکسان است. چرا؟

سرعت متوسط و شیب نمودار مول-زمان

با چگونگی محاسبه سرعت متوسط تولید فراورده 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 می‌دهد.



نمودار ۱- نمودار مول-زمان برای فراورده

در نمودار ۱، نقطه A نشان می‌دهد که در زمان $t_1 = 10\text{ s}$ ، مول‌های کلسیم کلرید برابر با $n_1 = 0.15\text{ mol}$ نشان می‌دهد که در زمان $t_2 = 20\text{ s}$ ، مول‌های این ماده برابر با $n_2 = 0.25\text{ mol}$ است. از این‌رو:

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

این مقدار، تغییر مول‌های کلسیم کلرید را در گستره زمانی 10 s تا 20 s مشخص می‌کند.

$\frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} = \frac{0.25\text{ mol} - 0.15\text{ mol}}{20\text{ s} - 10\text{ s}} = \frac{0.10\text{ mol}}{10\text{ s}} = 0.01\text{ mol/s}$

مول-زمان است. این نسبت علامت مثبت دارد و سرعت متوسط تولید کلسیم کلرید را در بازه زمانی 10 s تا 20 s مشخص می‌کند.



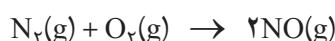
نمودار ۱ همچنین نشان می‌دهد هرچه واکنش به پایان آن نزدیک‌تر می‌شود، شیب نمودار مول-زمان کندتر شده تا اینکه از ثانیه ۵۰ به بعد برابر با صفر می‌شود. از این‌رو، می‌توان نتیجه گرفت این واکنش با گذشت ۵۰ ثانیه به پایان رسیده است و پس از آن دیگر فراورده‌ای تولید نمی‌شود.

فکر کنید

۱- در واکنش $\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{CaCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ، چه رابطه‌ای بین سرعت متوسط مصرف این دو ماده وجود دارد؟ این رابطه را بنویسید.

۲- یکی از آلاینده‌های خروجی از اگزوز خودروها گاز نیتروژن مونوکسید (NO) است.

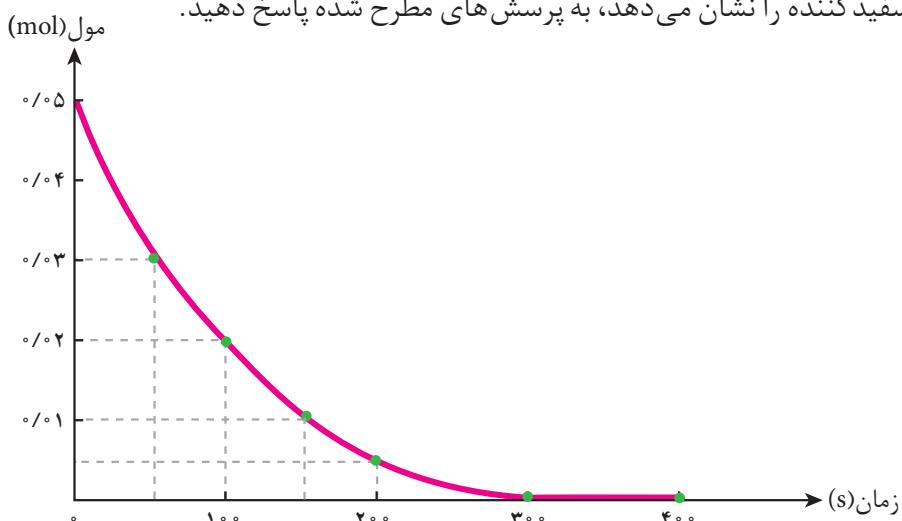
این گاز درون موتور خودرو در دماهای بالا مطابق واکنش زیر تولید می‌شود:



اگر در شرایط معینی $\bar{R}(\text{NO}) = 15 \text{ mol.s}^{-1}$ باشد، $\bar{R}(\text{O}_2)$ و $\bar{R}(\text{N}_2)$ را برحسب mol.min^{-1} به دست آورید.

۳- با توجه به نمودار زیر که تغییر مول‌های نوعی رنگ غذا در واکنش با یک محلول

سفیدکننده را نشان می‌دهد، به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید.



الف) مول‌های واکنش دهنده (رنگ غذا) با گذشت زمان چه تغییری می‌کند؟ چرا؟

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

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

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

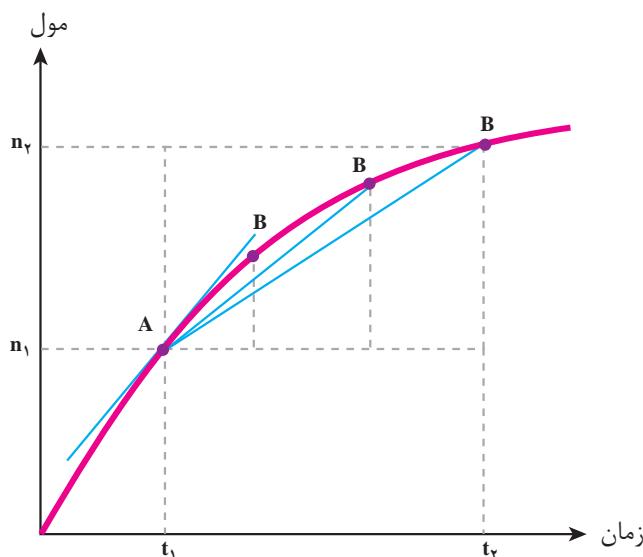
ت) سرعت متوسط مصرف رنگ غذا را برحسب مول بر دقیقه به دست آورید.



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، $\frac{\Delta n}{\Delta t}$ ، شیب خط AB و سرعت متوسط تولید فراورده نامیده می‌شود. اگر گستره زمانی Δt ، کوچک و کوچک‌تر شود (به t_1 نزدیک‌تر شود)، نقطه B به نقطه A نزدیک و نزدیک‌تر شده تا اینکه سرانجام خط AB در نقطه A در نمودار مماس خواهد شد.



در این حالت با سرعت لحظه‌ای تولید فراورده روبرو هستیم، به‌طوری که سرعت لحظه‌ای همان

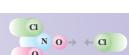
حد سرعت متوسط تولید فراورده است، هنگامی که Δt به سمت صفر می‌کند.

$$\text{حد} = \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{dn}{dt} \quad \text{سرعت لحظه‌ای تولید فراورده}$$

سرعت واکنش

دربیافتید که شیب نمودار مول - زمان برای هریک از شرکت‌کننده‌ها در واکنش

متناسب با ضریب استوکیومتری آن است. به‌طوری 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.



فکر کنید

۱- سرعت متوسط تولید گاز اکسیژن در واکنش زیر:



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

الف) سرعت متوسط مصرف $N_2O_5(g)$ و تولید $O_2(g)$ را در این گستره زمانی به دست آورید.

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

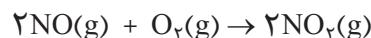
تقسیم کنید. چه نتیجه‌ای می‌گیرید؟

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.

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

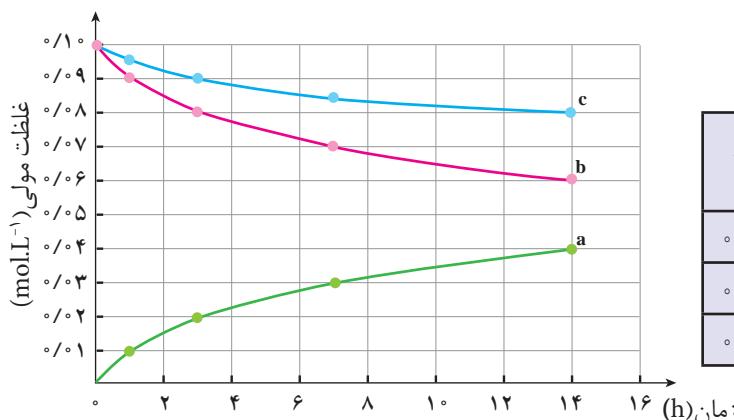
ث) سرعت متوسط کدام ماده با سرعت واکنش برابر است؟ توضیح دهید.

۲- گاز نیتروژن مونوکسید (آلاینده‌ای که از اگزوز خودروها وارد هوایکره می‌شود) در هوایکره مطابق واکنش زیر به گاز نیتروژن دی اکسید قهقهه‌ای رنگ تبدیل می‌شود.



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

غلظت مولی A



زمان (ساعت)	[NO ₂] (mol.L ⁻¹)
۱۴	۰.۰۴
۷	۰.۰۳
۳	۰.۰۲
۱	۰.۰۱
۰	۰

زمان (ساعت)	[NO] (mol.L ⁻¹)
۱۴	۰.۰۶
۷	۰.۰۷
۳	۰.۰۸
۱	۰.۰۹
۰	۰.۱۰

زمان (ساعت)	[O ₂] (mol.L ⁻¹)
۱۴	۰.۰۸
۷	۰.۰۸۵
۳	۰.۰۹
۱	۰.۰۹۵
۰	۰.۱۰

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

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

کدامیک بیشتر است؟ چرا؟

پ) هریک 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 روبرو می‌شود.

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 کپسول گاز اکسیژن خالص دارند.

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



شکل ۶- جبهه قند آغشته به خاک با غچه 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؛ در حالی که طاق مسی مقبره حافظ (حافظیه شیراز) با گذشت زمان سبزرنگ 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 جست و جو کرد.



بررسی هانشان می دهد که سرعت واکنش ها با تغییر فعالیت شیمیایی (واکنش پذیری) واکنش دهنده ها، دما، غلظت، کاتالیزگر و سطح تماس میان ذره های واکنش دهنده دستخوش تغییر می شود.

به نظر شما در هریک از نمونه های 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 می کند؛ در حالی که پاشیدن و پخش کردن گرد آهن بر روی شعله، سبب سوختن آن می شود.

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



ت) الیاف آهن داغ و سرخ شده در هوا نمی سوزد، در حالی که همان مقدار الیاف آهن داغ و سرخ شده در یک اrlen بر از اکسیژن می سوزد.

پ) محلول بنفس رنگ پتاسیم پرمگناٹ با یک اسید آلی در دمای اتاق به کندی واکنش می دهد، اما با گرم شدن، محلول به سرعت بی رنگ می شود.

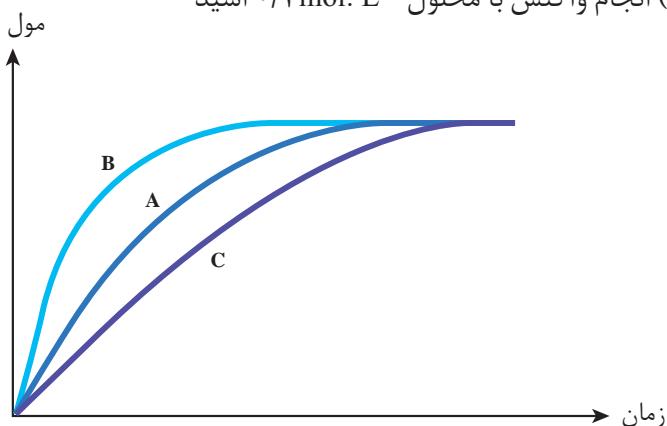
ث) محلول هیدروژن پراکسید در دمای اتاق به کندی تجزیه شده و گاز اکسیژن تولید می کند، در حالی که افزودن دو قطره از محلول پتاسیم ییدید، سرعت واکنش را به طور چشمگیری افزایش می دهد.



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 هریک از موارد زیر، کدام منحنی (B یا C) تغییر مول‌های کربن‌دی‌اسید را باگذشت زمان به درستی نشان می‌دهد.

الف) قرار دادن ظرف واکنش در حمام محتوی آب و یخ

ب) انجام واکنش با محلول اسید 2 mol. L^{-1}



قانون سرعت

تاکنون دریافتید که افزایش غلظت واکنش‌دهنده‌ها 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 واکنش‌دهنده یافت. به چنین رابطه‌ای، قانون سرعت می‌گویند. جدول زیر داده‌های تجربی را برای واکنش:



در یک دمای معین نشان می‌دهد.

شماره آزمایش	غلظت آغازی (mol. L^{-1})	سرعت آغازی (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:

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

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

R mol.L ⁻¹ .s ⁻¹	[N ₂ O ₅]	شماره آزمایش
$3/30 \times 10^{-6}$ $\times 2^1$	$0/10 \times 2^n$	۱
$6/60 \times 10^{-6}$ $\times 2^2$	$0/20 \times 2^n$	۲
$16/5 \times 10^{-6}$ $\times 5$	$0/50 \times 5^n$	۳

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

خود را بیازماید

مولکول CO واکنش پذیری بالایی دارد. به طوری که تمایل آن برای واکنش با هموگلوبین به مراتب بیشتر از مولکول O₂ است. این ویژگی سبب می شود که مولکول های CO موجود در هوای دم، جایگزین مولکول O₂ در هموگلوبین شده و مانع از رسیدن اکسیژن به بافت ها خواهد شد.

شیمی دان ها سرعت واکنش میان هموگلوبین (Hb) و کربن مونوکسید را در دمای ۲۰°C بررسی کرده اند. جدول زیر، نتایج این پژوهش ها را نشان می دهد.

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

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

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

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

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 واکنش‌دهنده است، ولی میان آنها تفاوت‌هایی اساسی وجود دارد.

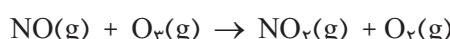
نظریه برخورد

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 واکنش‌دهنده برخوردی مؤثر صورت گیرد. برخورد هنگامی مؤثر است و به تولید فراورده‌ی می‌انجامد که طی آن، ذره‌های برخورد کننده، جهت‌گیری مناسب و انرژی کافی داشته باشند. البته افزایش تعداد برخورد میان ذره‌های نیز احتمال وقوع برخوردهای مؤثر را افزایش می‌دهد (چرا؟).

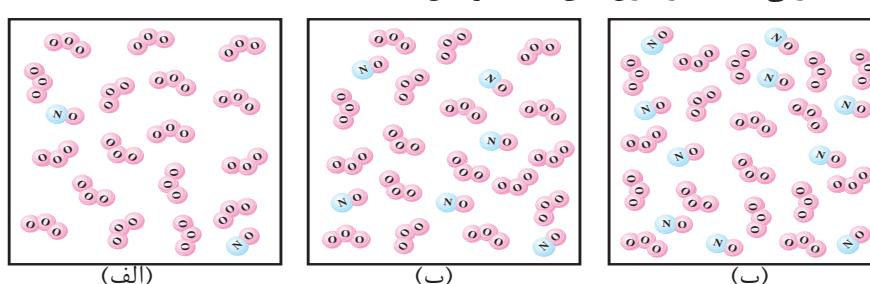
واکنش بنیادی، واکنشی است که در آن فراورده‌ها از برخورد مستقیم ذره‌های واکنش‌دهنده تولید می‌شوند. در این واکنش‌ها، ضریب استوکیومتری هر واکنش‌دهنده مرتبه‌آن را در قانون سرعت نشان می‌دهد.

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 NO(g) با $\text{O}_3\text{(g)}$



خود را بیازمایید

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

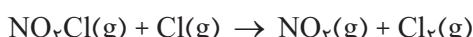
۱. با کمی دقیق در شکل ۸ مشخص کنید که احتمال برخورد بین مولکول های NO_2 با مولکول های O_3 از (الف) به (پ) چه تغییری کرده است؟ چرا؟
۲. سرعت واکنش در کدام ظرف بیشتر است؟ چرا؟

جهت گیری مناسب ذره های برخورد کننده

برای اینکه برخورد بین ذره های واکنش دهنده به واکنش و تولید فراورده بینجامد، باید این ذره ها در جهت مناسبی به یکدیگر نزدیک شده، برخورد کنند.

فکر کنید

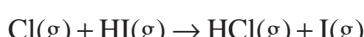
۱. واکنش زیر را در نظر بگیرید:



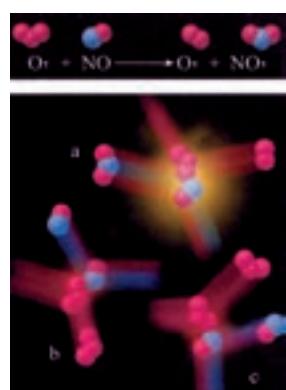
برای انجام این واکنش دو برخورد در شکل رویه رو پیشنهاد شده است.

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

۲. واکنش $\text{Cl(g)} + \text{HI(g)} \rightarrow \text{HCl(g)} + \text{I(g)}$ 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.



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 فراورده می انجامند.

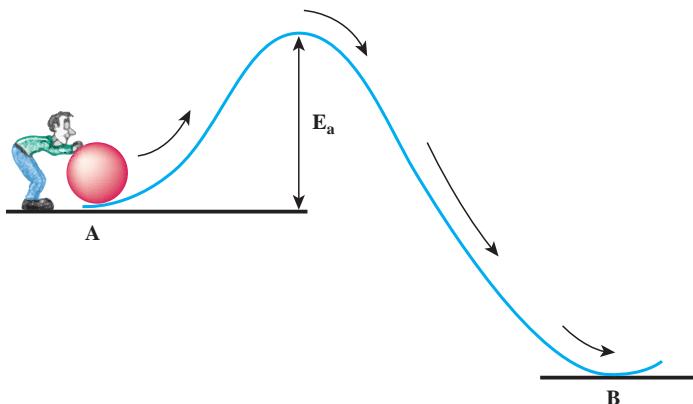
انرژی کافی ذره ها هنگام برخورد

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 باشد. برای درک اثر این عامل بر سرعت واکنش های شیمیایی، واکنش $\text{NO}_2\text{(g)} + \text{O}_3\text{(g)}$ را دوباره در نظر بگیرید. در شکل ۹، برخورد بین مولکول های واکنش دهنده از سه جهت مختلف نشان داده شده است.

مولکول های NO_2 و O_3 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 فراورده ها را تولید می کند، ولی برخوردهای b و c فراورده ای تولید نمی کنند (چرا؟).



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 ۱۰). 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 ۱۰-نمایش انرژی فعال سازی (E_a)

همچون این مثال، در واکنش‌های شیمیایی نیز برای تبدیل واکنش دهنده‌ها به فراورده‌ها (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 فعال سازی یاد می‌شود. آیا می‌دانید انرژی فعال سازی 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

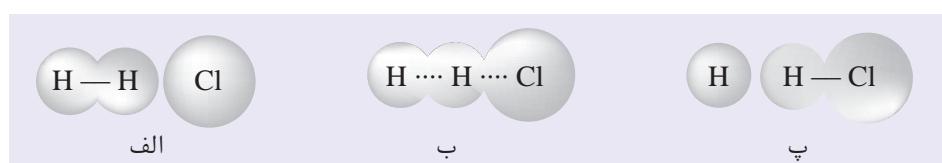
در نظریه حالت گذار، برخی از نارسایی‌های نظریه برخورد بر طرف شده است. از جمله آنکه این نظریه افزون بر واکنش در فاز گازی برای فاز محلول نیز قابل استفاده است. واکنش $H_2(g) + Cl(g) \rightarrow HCl(g) + H(g)$ را در نظر بگیرید:



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 چار دگرگونی می‌شوند. به واقع پیوندهای اولیه آنها تا حدودی سُست شده و تشکیل پیوندهای تازه‌ای خودنمایی می‌کند (شکل ۱۱).



احمد زویل (Ahmad H. Zewail) شیمی‌دان مسلمان مصری در سال ۱۹۹۹ میلادی (۱۴۷۸ شمسی) موفق به دریافت جایزه نوبل شیمی گردید. او و همکارانش روی حالت گذار در واکنش‌های شیمیابی تحقیق می‌کنند. نتایج پژوهش آنها نشان می‌دهد که حالت گذار، طول عمر بسیار کوتاهی در حدود فرمولایی (10^{-10} ثانیه) دارد.

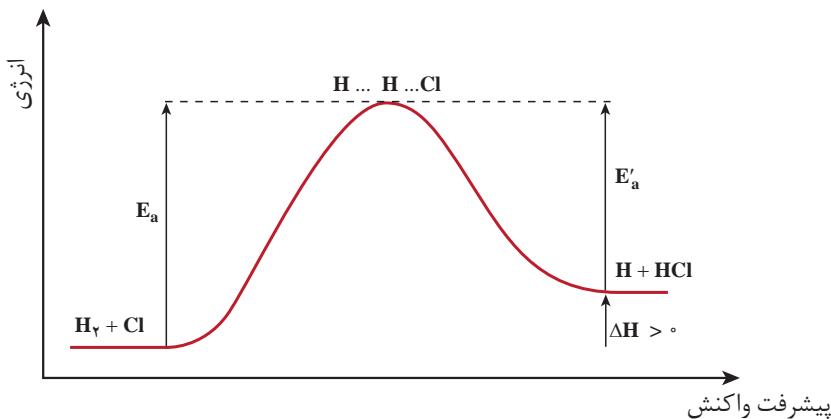


شکل ۱۱- تشکیل پیچیدهٔ فعال در واکنش $H_2(g) + Cl(g) \rightarrow HCl(g) + H(g)$. خط‌چین‌ها پیوندهای شیمیابی در حال گسستن یا در حال تشکیل را نشان می‌دهند.

همان‌طوری که ملاحظه می‌کنید برای تشکیل مولکول‌های HCl ، پیوند $H-Cl$ 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 پیچیدهٔ فعال می‌گویند. به همین دلیل این نظریه، به نظریهٔ حالت گذار یا نظریهٔ پیچیدهٔ فعال شهرت یافته است. پیچیدهٔ فعال، گونهٔ بسیار ناپایداری است، به‌طوری که نمی‌توان آن را حین واکنش‌ها جداسازی و شناسایی کرد.

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





شکل ۱۲- نمودار انرژی - پیشرفت واکنش Cl با H_2 در فاز گازی

فرآوردهای 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.

همان‌طوری که در شکل ۱۲ دیده می‌شود، مقدار انرژی فعال‌سازی واکنش برگشت کمتر از انرژی فعال‌سازی واکنش رفت است. از این‌رو، 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.

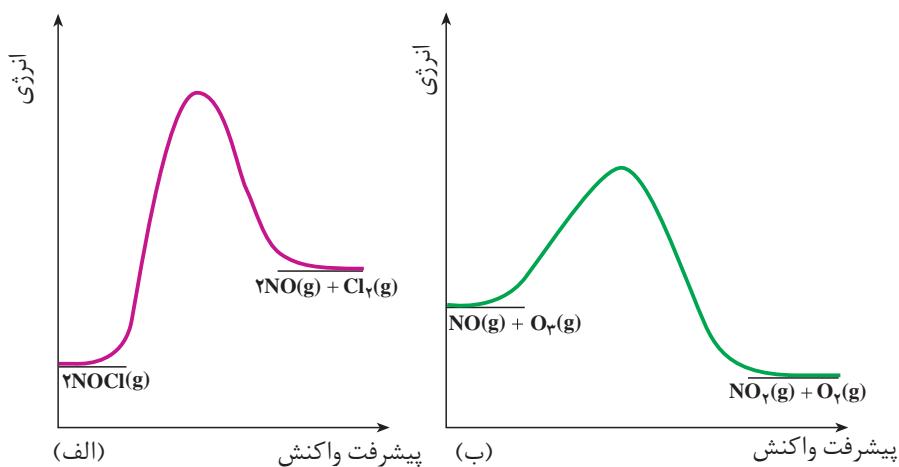
فکر کنید

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.

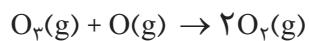
خود را بیاز مایید

- ۱- هر یک از شکل‌های صفحهٔ 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؟





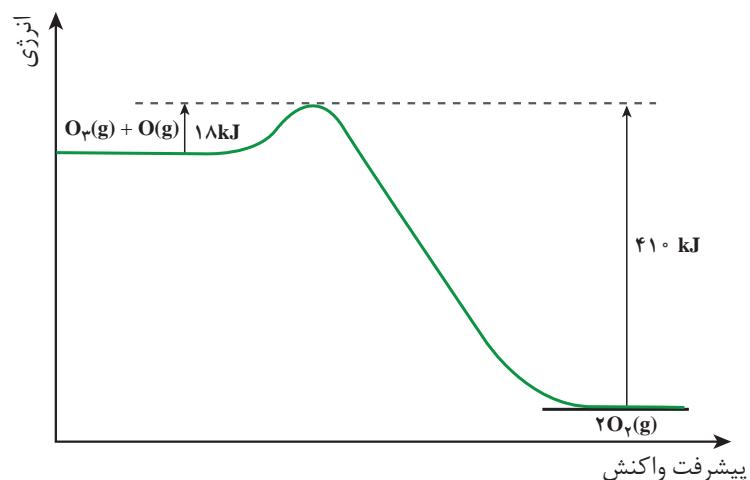
۲- واکنش زیر را در نظر بگیرید:



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.

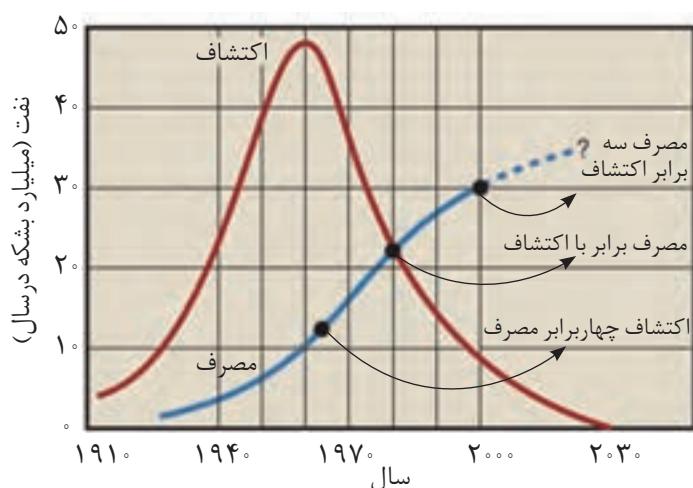


شیمی و زندگی

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 فراورده‌های 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 درنتیجه 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 این‌رو، 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 خفه‌کننده 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 بشکه نفت در جهان مصرف می‌شد. هر بشکه نفت خام برابر با ۱۵۹ ل است.



شکل ۱۳- هوای آلوده



امروزه داشتن هوای پاک دغدغه شمار روزافزونی از مردم و مسئولان شده است. به راستی 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 اگزوژ خودروها، چه گازهایی وارد هوا کرده‌اند؟



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



وجود یا پیدایش این گازها را توجیه کنید.

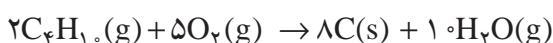
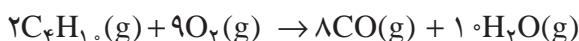
۲- مقدار برخی آلاینده‌های موجود در گازهای خروجی از اگزوژ خودروها در جدول زیر داده شده است. با توجه به آنها به پرسش مطرح شده پاسخ دهید.

فرمول شیمیایی آلاینده	CO	CxHy	NO
مقدار آلاینده بر حسب گرم به ازای طی یک کیلومتر	۵/۹۹	۱/۶۷	۱/۰۴

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 چند تن از هریک از آلاینده‌ها، وارد هوا کرده‌اند؟



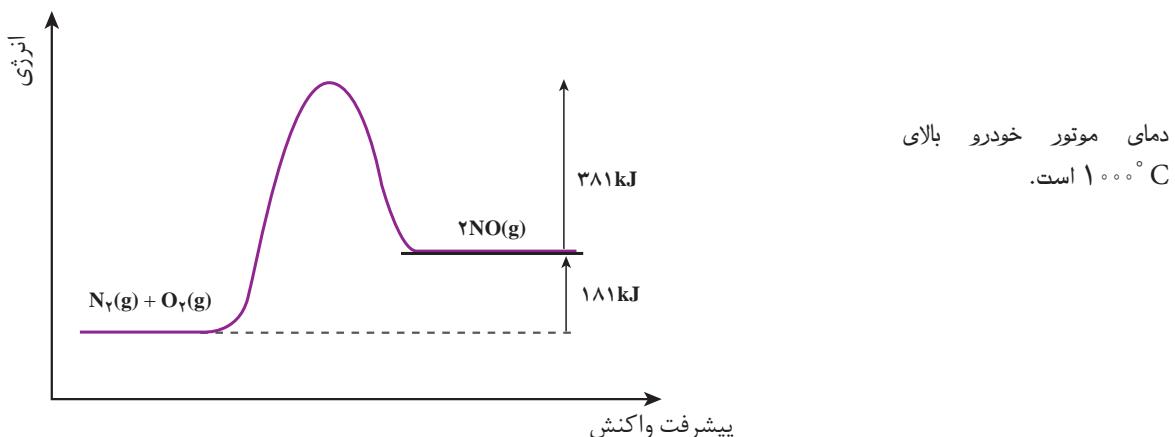
زغالسنگ، نفت خام، گازوئیل و بنزین با کیفیت پایین، مقادیر متفاوتی گوگرد دارند. از این رو، در اثر سوزاندن این مواد در نیروگاهها و خودروها، گوگرد موجود در آنها نیز می‌سوزد و گاز گوگرد دی‌اکسید تولید می‌شود. از سوی دیگر، سوختن ناقص هیدروکربن‌های موجود در این سوخت‌ها، منجر به تولید CO(g) و C(s) (دوده) می‌شود. 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.



- الف) در شرایط یکسان سرعت واکنش رفت بیشتر است یا برگشت؟ چرا؟
- ب) در دمای اتاق، تشکیل گاز NO خود به خودی است یا غیرخود به خودی؟ (ΔS این واکنش برابر با 25J.K^{-1} است).
- پ) با این وجود چرا در گازهای خروجی از اگزوز خودروها، گاز NO مشاهده می‌شود؟
- ت) چرا هیچ یک از واکنش‌های رفت و برگشت در دمای 25°C و فشار 1 atm تقریباً انجام نمی‌شوند؟



به دنبال هوایی پاک

گاز گوگرد دی اکسید و اکسیدهای نیتروژن با آب و اکسیژن موجود در هوای اکتشاف می‌دهند و در نهایت به سولفوریک اسید و نیتریک اسید تبدیل می‌شوند. این اسیدها هنگام بارش، باران‌های اسیدی تولید می‌کنند و به شدت محیط‌زیست 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.

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 هوای 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 هوای 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؟

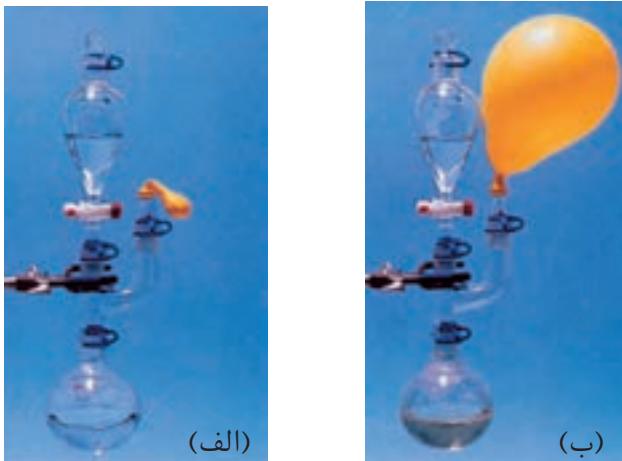
گفتنی است که مدت زمان خروج این گازها از موتور خودرو و ورود آنها به هوای کره بسیار کوتاه است. همچنین در این مدت، دمای آنها به سرعت کاهش می‌یابد از این رو، پاسخ شما باید راهکاری ارائه بدهد که بتواند در این شرایط راهگشا باشد.

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 (aq)^{-I} 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.





شکل ۱۴- واکنش تجزیه هیدروژن پراکسید در حضور محلول آبی دارای یون I^- به عنوان کاتالیزگر.

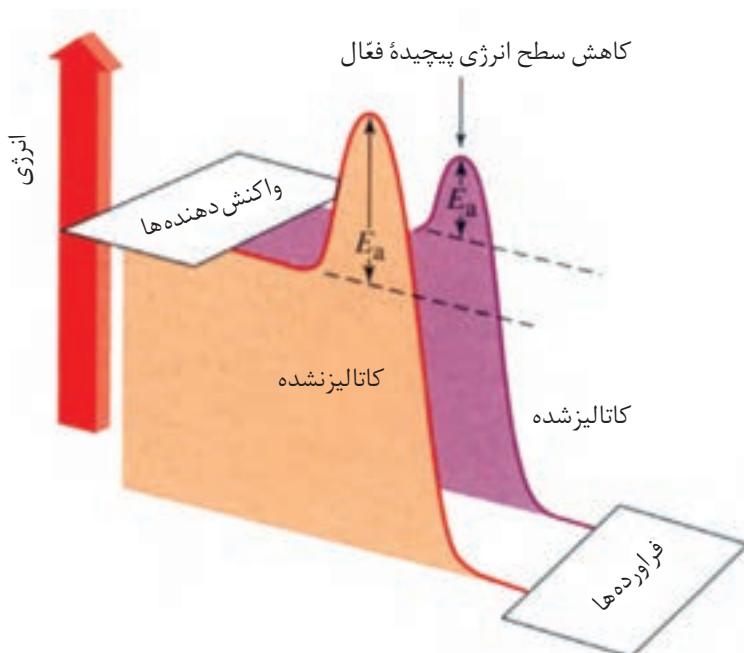
(الف) پیش از افزایش محلول KI (ب) پس از افزایش محلول KI

فکر کنید

چرا استفاده از کاتالیزگرهای 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.



نمودار ۳- نمودار انرژی - پیشرفت واکنش در حضور کاتالیزگر

برخی از فلزهای واسطه و ترکیب‌های آنها می‌توانند واکنش‌های کوئنکون را سرعت ببخشند. به همین دلیل، این فلزها در بدن انسان، گیاهان و جانوران به مقدار بسیار کم یافته می‌شوند.

این مواد در واکنش‌های آنزیمی شرکت می‌کنند. برای مثال، در مغز، کبد و کلیه انسان برخی از این فلزها وجود دارند.

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

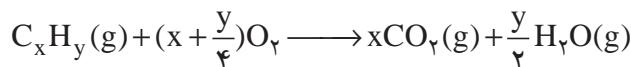
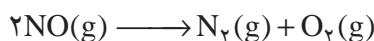
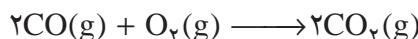


خود را بیازمایید

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.

کاز کربن مونوکسید در دمای 75°C با کاز اکسیژن واکنش می‌دهد!

به نظر شما چگونه می‌توان آلاینده‌های هوا را از گازهای خروجی اگزوژن حذف کرد؟ شیمی‌دان‌ها پیشنهاد کردند که با انجام واکنش‌های زیر پیش از خروج گازها از اگزوژن 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:

- هر سه واکنش باید هم‌زمان انجام شوند.

• یک کاتالیزگر نمی‌تواند همه واکنش‌ها را سرعت ببخشد.

• هر کاتالیزگر، واکنش ویژه‌ای را سرعت می‌بخشد.

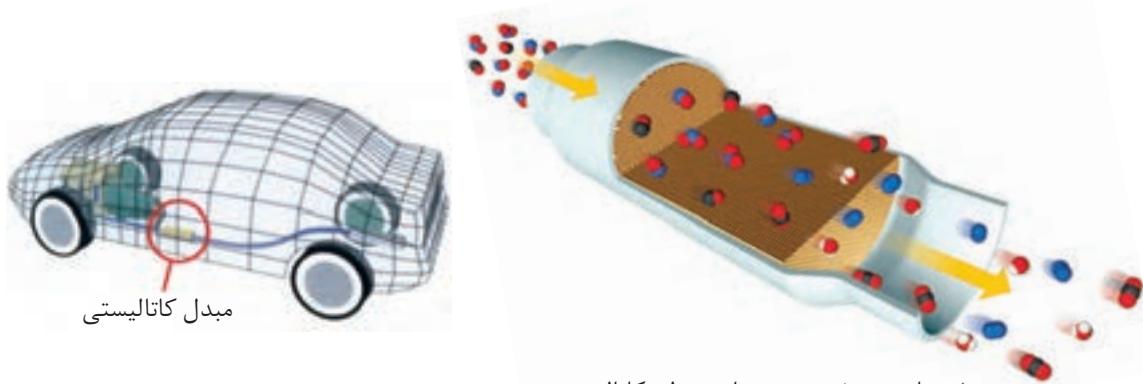
• در حضور کاتالیزگر واکنش‌های ناخواسته دیگری انجام نشود.

• 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 رو دیم (Rh) کاتالیزگرهای مناسبی برای این واکنش‌ها هستند.

حال اگر این کاتالیزگرهای را با استفاده از قطعه‌ای مناسب در مسیر خروج گازها (اگزوژن) قرار دهیم، واکنش‌های مورد نظر با وجود پایین‌بودن 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).





الف) مبدل کاتالیستی و جایگاه آن در خودرو
ب) نمایش برش عرضی از مبدل کاتالیستی و گازهای ورودی و خروجی

شکل ۱۵- مبدل کاتالیستی در خودرو

مبدل‌های کاتالیستی در واقع توری‌هایی از جنس سرامیک هستند که سطح آنها با فلزهای پلاتین، پالادیم و روکیم 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 NO ، CO 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 کاتالیزگرهای 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	مقدار آلاینده بر حسب گرم در غیاب مبدل
۰/۰۴	۰/۰۷	۰/۶۱	به ازای طی یک کیلومتر در حضور مبدل

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

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 هواکره شده‌اند. 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.

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 می‌افتد، البته شناسایی کاتالیزگرهای کارآمدتر و مقرر 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.



و هر خودرو به طور میانگین، 5°km مسافت طی کند، حساب کنید استفاده از مبدل کاتالیستی از ورود چند تن آلاینده به هواکره جلوگیری می کند؟

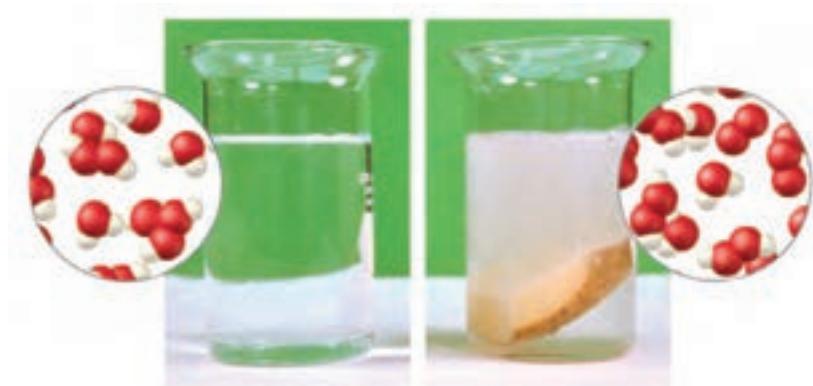
۵- در تجزیه نیتروژن مونوکسید انرژی فعال سازی واکنش رفت در غیاب و در حضور کاتالیزگر مناسب به ترتیب برابر 381 kJ و 138 kJ است.



- 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 ساده‌ترین باکتری‌ها هم صدھا نوع از کاتالیزگرهای زیستی را مورد استفاده قرار می‌دهند که آنزیم نامیده می‌شوند. آنزیم‌ها واکنش‌های شیمیایی کوئناآکونی را سرعت می‌بخشند که در سلول‌ها انجام می‌شود. به طوری که می‌توان گفت که زندگی هر موجود زنده‌ای بدون وجود آنزیم‌ها ممکن نیست.



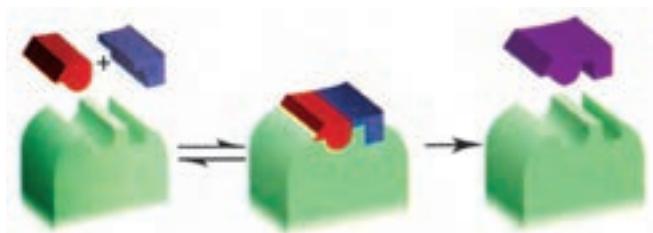
تجزیه آب اکسیژنه در حضور سیب زمینی

در بدن انسان مجموعه‌ای از واکنش‌های پیچیده انجام می‌شود. همه این واکنش‌ها باید با سرعت‌های کنترل شده و دقیقی انجام شوند تا انسان را زنده نگه دارند. آنزیم‌ها برای کنترل این واکنش‌ها نقش حیاتی دارند. بیشتر آنزیم‌ها پروتئین‌هایی با مولکول‌های بزرگ هستند. هر واکنشی که در بدن انسان انجام می‌شود، آنزیم ویژه‌ای به آن سرعت می‌بخشد. نکته جالب این است که برخی آنزیم‌ها فقط تولید یک مادهٔ خاص در یک واکنش ویژه را کنترل می‌کنند.

اگر چه آنزیم‌ها مولکول‌های بزرگی هستند، ولی واکنش‌ها فقط در جایگاه‌های ویژه‌ای از آنزیم کاتالیز می‌شود. موادی که در این جایگاه‌ها واکنش می‌دهند را سویسترا می‌گویند. با یک مدل ساده که به مدل



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



نمایش ساده‌ای از شیوه عمل آنزیم‌ها به عنوان کاتالیزگرهای زیستی



بخش ۲

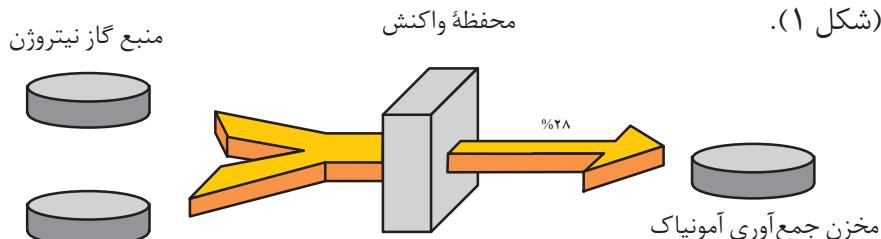
تعادل شیمیایی



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

بی تردید 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 همهٔ واکنش‌دهنده‌ها به فراورده‌ها 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 دستهٔ واکنش‌هاست؛ اما در طبیعت، آرمایشگاه و صنعت اغلب واکنش‌ها به طور کامل پیش نمی‌روند؛ بلکه تا حدی پیش می‌روند و پس از آن مقدار فراورده‌ها دیگر افزایش نمی‌یابد. از این رو، تولید و تهیهٔ 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. درواقع آمونیاک به مقدار کمی تولید می‌شود و واکنش‌دهنده‌ها به مقدار زیادی درون ظرف واکنش باقی می‌مانند.



شکل ۱-آمونیاک فراوردهٔ صنعتی و پر ارزش

آمونیاک مادهٔ پر ارزشی در صنعت است و در تهیهٔ 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 واکنش دهنده‌ها نیز تبدیل شوند.



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





ب) تبدیل گاز بی رنگ 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 رخدادی دهد؟

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 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.

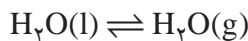


برقراری تعادل:
 $\text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O(g)}$ درون یک سامانه بسته در دمای ثابت.

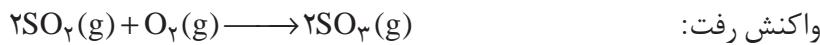


تعادل‌های شیمیایی

دریافتید که تبخیر یک مایع در سامانهٔ بسته پس از مدتی به وضعیت ویژه‌ای می‌رسد؛ وضعیتی که در آن سرعت تبخیر با سرعت میان برابر می‌شود. در این حالت، می‌گوییم که میان مایع و بخار آن **تعادل** برقرار شده است. تعادل میان یک مایع با بخار آن نمونه‌ای از تعادل فیزیکی است.



تغییرهایی که در این گونه تعادل‌ها رخ می‌دهند، تغییرهای فیزیکی هستند. چنین رفتاری در واکنش‌های شیمیایی برگشت‌پذیر نیز مشاهده می‌شود. یکی از واکنش‌های شیمیایی برگشت‌پذیر مهم، واکنش گاز گوگرد دی‌اکسید با گاز اکسیژن و تشکیل گاز گوگرد تری‌اکسید است.



واکنش رفت: این واکنش برگشت‌پذیر است. بنابراین، واکنش برگشت آن نیز انجام می‌شود.



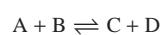
واکنش برگشت:

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 شده‌اند. در این حالت، تنها واکنش رفت انجام می‌شود، (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 تری‌اکسید با هم برخورد کنند؛ اما در زمان شروع واکنش، غلظت گوگرد تری‌اکسید صفر است. بنابراین، سرعت واکنش برگشت صفر خواهد بود (شکل ۳-الف).

با گذشت زمان، به طور مرتب تعدادی از مولکول‌های واکنش‌دهنده (SO_2 و O_2) با هم واکنش می‌دهند که این موجب می‌شود غلظت واکنش‌دهنده‌ها به تدریج کاهش و غلظت فراورده (SO_3) به تدریج افزایش یابد. کاهش تدریجی غلظت واکنش‌دهنده‌ها منجر به کاهش تدریجی سرعت واکنش برگشت می‌شود (شکل ۳-ب).

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

در تعادل شیمیایی



به واکنش



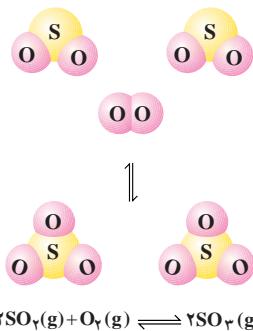
واکنش رفت و به واکنش



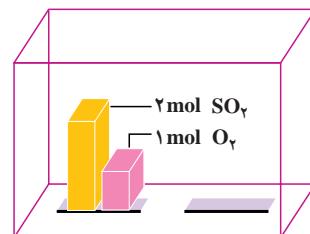
واکنش برگشت می‌گویند.

واکنش گاز گوگرد دی‌اکسید با گاز اکسیژن و تشکیل گاز گوگرد تری‌اکسید مرحله مهمی در فرایند مجاورت برای تولید صنعتی ماده پهارازش (H_2SO_4) است. واکنش یادشده در مجاور کاتالیزگر پلاتین یا وانادیم (V) اکسید، $\text{V}_2\text{O}_5(s)$ ، انجام می‌شود. آیا می‌دانید که این اسید نخستین بار توسط چه کسی و چگونه تهییه شد؟ با جست وجو در شبکه جهانی وب پاسخ این پرسش را بیابید و نتیجه رادر کلاس ارائه دهید.

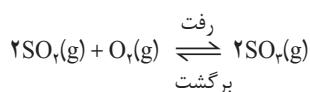




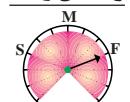
در این مثال برای یافتن درک روشن تری از چگونگی فرارسیدن تعادل از یک دستگاه فرضی به نام «سرعت سنج» استفاده می شود. این سرعت سنج می تواند سرعت واکنش های رفت و برگشت را به صورت «صفر، آهسته (S)، متوسط (M) و سریع (F)» نشان دهد.



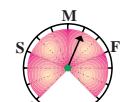
در زمان شروع، تنها واکنش میان مولکول های SO_3 و O_2 روی می دهد.



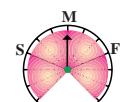
واکنش رفت



در آغاز واکنش

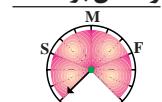


پس از مدتی

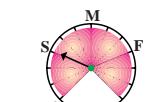


در هنگام تعادل

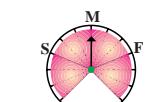
واکنش برگشت



(الف)



(ب)



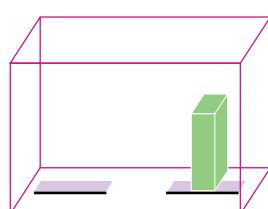
(ب)

در هنگام تعادل

شکل ۳- بررسی سرعت واکنش تعادلی تشکیل گاز SO_3

برای اینکه نشان دهیم میان واکنش های رفت و برگشت، تعادل برقرار شده است از نماد \rightleftharpoons (بخوانید: در تعادل با) استفاده می کنیم. در تعادل، غلظت واکنش دهنده ها و فراورده ها ثابت می شود. از این رو، چنین به نظر می رسد که واکنش «متوقف» شده است؛ اما چنین نیست و همچنان واکنش های رفت و برگشت با سرعتی برابر در حال انجام شدن هستند. از این رو می گویند، 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.

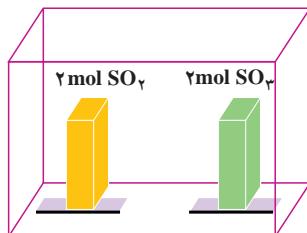
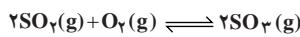
۱- مطابق شکل رو به رو، در یک دمای مشخص، ظرف واکنش که در ابتدا فقط دارای گاز SO_3 بود، پس از مدتی مطابق واکنش $2\text{SO}_3(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ در آن، SO_3 و O_2 برقرار می شود. تعادلی شامل گازهای SO_3 ، SO_2 و O_2 برقرار می شود. چگونگی برقراری تعادل را در این سامانه با رسم شکل سرعت سنج ها توضیح دهید.



۲- مطابق شکل زیر، ظرف واکنش دارای دو مول گاز SO_2 و دو مول گاز O_2 است.

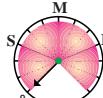
کدام مجموعه از «سرعت سنج ها» به درستی وضعیت واکنش زیر را در زمان شروع و زمان برقراری تعادل نشان می دهد؟ دلیل انتخاب خود و دلیل نادرست بودن دیگر گزینه ها را

توضیح دهید.

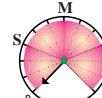


در آغاز واکنش

واکنش رفت

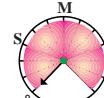


واکنش برگشت

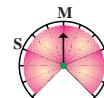
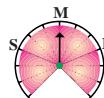
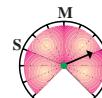
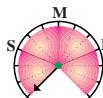
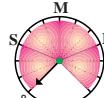


در هنگام تعادل

واکنش برگشت



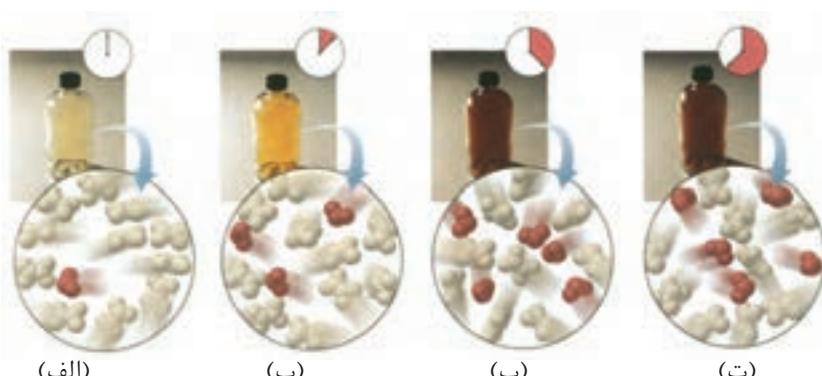
واکنش رفت



سرعت واکنش برگشت سرعت واکنش رفت سرعت واکنش برگشت سرعت واکنش رفت

۳- شکل های زیر پیشرفت واکنش تبدیل گاز N_2O_4 به گاز NO_2 را در زمان های

گوناگون نشان می دهد. آیا این سامانه به تعادل رسیده است؟ توضیح دهید.



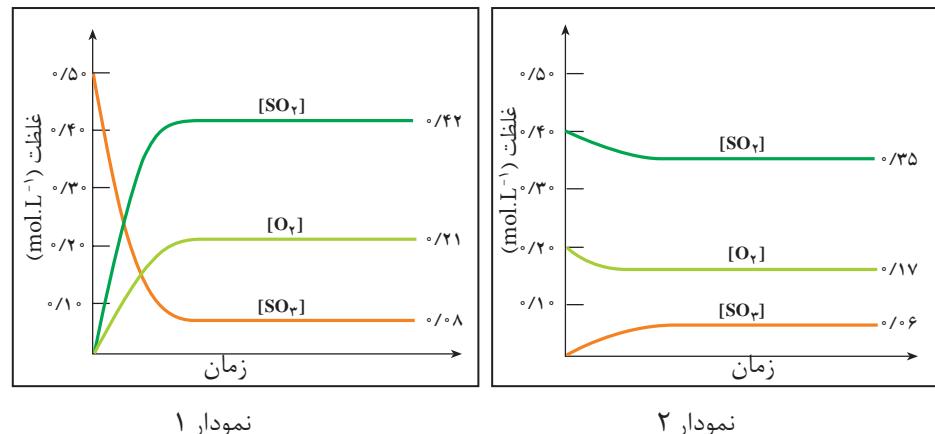
فکر کنید

۱- دو نمودار صفحه بعد، تغییر غلظت هریک از گونه های شرکت کننده تا برقراری

تعادل $\text{2SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ در دمای 1227°C را نشان می دهند. با دقت



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



- الف) در کدام نمودار، غلظت آغازی $SO_2(g)$ و $O_2(g)$ صفر است؟
- ب) در کدام نمودار، غلظت آغازی $SO_3(g)$ 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).

$\frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^1 [O_2]}$	غلظت تعادلی (mol. L ⁻¹)	غلظت آغازی (mol. L ⁻¹)	گونه‌های شرکت‌کننده در واکنش	شماره نمودار
			$SO_2(g)$ $O_2(g)$ $SO_3(g)$	۱
			$SO_2(g)$ $O_2(g)$ $SO_3(g)$	۲

ج) رابطه معناداری میان غلظت‌های تعادلی واکنش دهنده‌ها و فراورده در سامانه $SO_2 - O_2 - SO_3$ 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 فراورده‌ها هریک به توان ضریب استوکیومتری، به حاصل ضرب غلظت تعادلی واکنش دهنده‌ها هر یک به توان ضریب استوکیومتری، همواره مقدار ثابتی است؟

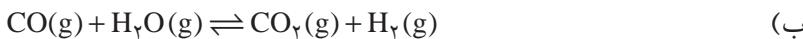
$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \text{مقداری ثابت}$$

به عبارت دیگر:

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 یک‌خواهد بود؟ آیا همواره یکای آن برای همه واکنش‌ها یکسان است؟

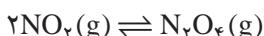


۲- برای هریک از واکنش‌های تعادلی زیر عبارت ثابت تعادل را بنویسید و یکای آن را تعیین کنید.



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:

$$2\text{NO}_2(g) \xrightarrow{\text{رفت}} \text{N}_2\text{O}_4(g) \quad R = k_{\text{رفت}} [\text{NO}_2]^2$$

$$\text{N}_2\text{O}_4(g) \xrightarrow{\text{برگشت}} 2\text{NO}_2(g) \quad R = k_{\text{برگشت}} [\text{N}_2\text{O}_4]$$

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.

$$R_{\text{رفت}} = R_{\text{برگشت}} \quad (\text{واکنش رفت} = \text{واکنش برگشت})$$

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 این‌رو، $\frac{k_{\text{رفت}}}{k_{\text{برگشت}}}$ نیز مقدار ثابتی است. این مقدار ثابت، همان ثابت تعادل (K) است.

ثابت تعادل را با حرف K یا K_p نشان می‌دهند.

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





(الف)



(ب)

شکل ۴- اگرچه مقدار CaO(s) و CaCO_۳(s) در حالت (الف) و (ب) متفاوت است، اما تا زمانی که دما در دو حالت یکسان باشد، فشار تعادلی CO_۲(g) در آنها برابر خواهد بود.

تعادل‌های همگن و ناهمگن

تا اینجا، تعادل‌هایی بررسی شد که تنها شامل مواد در حالت گازی بودند. اما این بدان معنا نیست که در تعادل‌ها، ماده به حالت‌های دیگر مشاهده نمی‌شود. در تعادل همگن همه مواد شرکت کننده در تعادل، در یک فاز هستند. برای نمونه، در تعادل ۲SO_۲(g) + O_۲(g) ⇌ ۲SO_۳(g) همه مواد شرکت کننده در تعادل، در یک فاز یعنی فاز گازی هستند. از این‌رو، این واکنش تعادلی، همگن به شمار می‌رود.

در تعادل ناهمگن، مواد شرکت کننده در تعادل در فازهای متفاوتی قرار دارند. برای نمونه، هرگاه کلسیم کربنات جامد در سامانه بسته‌ای گرم شود، تعادل زیر میان این ترکیب و فراورده‌های حاصل از تجزیه گرمایی آن برقرار می‌شود (شکل ۴).



این تعادل، نمونه‌ای از یک تعادل ناهمگن سه فازی است. (این فازها کدام‌اند؟)

عبارت ثابت تعادل برای این واکنش تعادلی به صورت زیر است:

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

از آنجا که غلظت جامد یا مایع خالص ثابت است، رابطه بالا را می‌توان به صورت زیر

بازنویسی کرد:

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

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

توجه به این نکته ضروری است که اگرچه مقدار ثابت تعادل به مقدار CaCO₃(s) و CaO(s) موجود بستگی ندارد؛ اما حضور آنها برای برقراری تعادل الزامی است (شکل ۴).

خود را بیازمایید

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



- $\text{CO(g)} + 2\text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH(g)}$ پ)
- $\text{NH}_3\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+\text{(aq)} + \text{OH}^-\text{(aq)}$ ت)
- $\text{CH}_3\text{COOH(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-\text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)}$ ث)
- $\text{Cu(s)} + 2\text{Ag}^+\text{(aq)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}\text{(aq)} + 2\text{Ag(s)}$ ج)

محاسبهٔ ثابت تعادل

پیش از این دیدید که با قرار دادن غلظت‌های تعادلی در عبارت ثابت تعادل، می‌توان 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 سامانهٔ بسته‌ای به حجم دو لیتر برقرار است. اگر مقدار N_2O_4 و NO_2 در این سامانهٔ تعادلی به ترتیب برابر با $2/5$ و 1 مول باشد، ثابت تعادل در این دما برابر با $1/25\text{ mol}^{-1}\text{ L}^1$ خواهد شد؛ زیرا:

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

$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(0.5\text{ mol L}^{-1})^2}{(1/25\text{ mol L}^{-1})} = 0.25\text{ mol L}^{-1}$$

اما اغلب، غلظت‌های تعادلی همهٔ گونه‌های شرکت‌کننده در تعادل در دسترس نیست. در این موارد اگر غلظت برخی گونه‌ها معلوم باشد، می‌توان با بهره‌گیری از استوکیومتری واکنش، غلظت‌های تعادلی دیگر گونه‌ها را محاسبه کرد.

نمونهٔ حل شده

در سامانهٔ بسته‌ای به حجم L در دمای 100°C ، 25°C ، 30°C مول $\text{PCl}_5\text{(g)}$ وارد می‌شود. پس از برقراری تعادل $\text{PCl}_5\text{(g)} \rightleftharpoons \text{PCl}_3\text{(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$ 0.25 مول $\text{PCl}_3\text{(g)}$ در سامانه وجود دارد. ثابت تعادل را در این دما حساب کنید.

پاسخ

نخست، غلظت آغازی هرسه گاز را حساب می‌کنیم.

$$[\text{PCl}_5] = \frac{0.30\text{ mol}}{1.00\text{ L}} = 0.30\text{ mol L}^{-1}, \quad [\text{PCl}_3] = 0.30\text{ mol L}^{-1} \quad \text{و} \quad [\text{Cl}_2] = 0.30\text{ mol L}^{-1}$$

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

$$[\text{PCl}_3] = \frac{0.25\text{ mol}}{1.00\text{ L}} = 0.25\text{ mol L}^{-1}$$



با توجه به این داده‌ها جدول زیر را رسم می‌کنیم.



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

علامت (−) نشان دهنده مصرف شدن و علامت (+) نشان دهنده 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 $+◦/۲۵\text{mol.L}^{-1}$ است، تغییری که در غلظت $\text{PCl}_3(\text{g})$ به وجود آمده، همان $-◦/۲۵\text{mol.L}^{-1}$ است. از آنجا که مطابق معادله واکنش، به ازای تشکیل ۱ مول $\text{PCl}_3(\text{g})$ ۱ مول $\text{Cl}_2(\text{g})$ تولید 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 $-◦/۲۵\text{mol.L}^{-1}$ خواهد شد. از سوی دیگر با توجه به معادله موازن شده می‌توان گفت که برای تولید ۱ مول $\text{PCl}_5(\text{g})$ باید ۱ مول $\text{PCl}_3(\text{g})$ مصرف شود. از این‌رو، تغییر غلظت $\text{PCl}_5(\text{g})$ برابر $-◦/۲۵\text{mol.L}^{-1}$ خواهد شد. بنابراین، غلظت تعادلی $\text{PCl}_5(\text{g})$ برابر $-◦/۳۰-+◦/۲۵=+◦/۵\text{mol.L}^{-1}$ می‌شود.



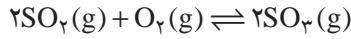
◦/۳۰	◦	◦	غلظت آغازی
-◦/۲۵	+◦/۲۵	+◦/۲۵	تغییر غلظت
+◦/۵	◦/۲۵	◦/۲۵	غلظت تعادلی

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

$$K = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{(+◦/۲۵\text{mol.L}^{-1})(+◦/۲۵\text{mol.L}^{-1})}{(-◦/۵\text{mol.L}^{-1})} = 1/۲۵\text{mol.L}^{-1}$$

خود را بیازمایید

در سامانه بسته‌ای به حجم $L/۰۰$ در یک دمای معین، $◦/۲۰$ مول $\text{SO}_2(\text{g})$ و $◦/۱۸$ مول $\text{O}_2(\text{g})$ باهم واکنش می‌دهند. پس از برقاری تعادل، $◦/۱۶$ مول $\text{SO}_3(\text{g})$ در محفظه وجود دارد. در این دما، ثابت تعادل را حساب کنید. معادله 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 مونوکسید با $1/00$ مول بخار آب واکنش دهد، غلظت‌های تعادلی همه گونه‌های شرکت‌کننده در تعادل را حساب کنید.

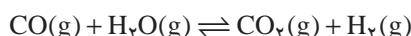
پاسخ

نخست، غلظت آغازی مواد شرکت‌کننده 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 موازن شده واکنش، به ازای مصرف $1/00$ مول از هر واکنش دهنده، $1/00$ مول از هریک از فراورده‌ها تشکیل می‌شود. از این‌رو، 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 دوطرف معادله، جذر می‌گیریم و x را به دست می‌آوریم:



$$\frac{x}{100-x} = 3/00 \Rightarrow x = 0/75$$

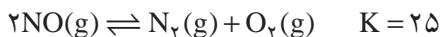
با مشخص شدن x ، غلظت‌های تعادلی را حساب می‌کنیم:

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

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

خود را بیازمایید

۱- واکنش زیر را در نظر بگیرید.



اگر در سامانهٔ بسته‌ای به حجم L $1/00$ درجهٔ سلسیوس، مقدار $3/00$ مول NO(g) وارد شود، غلظت تعادلی همهٔ گونه‌های شرکت کننده در تعادل را حساب کنید.

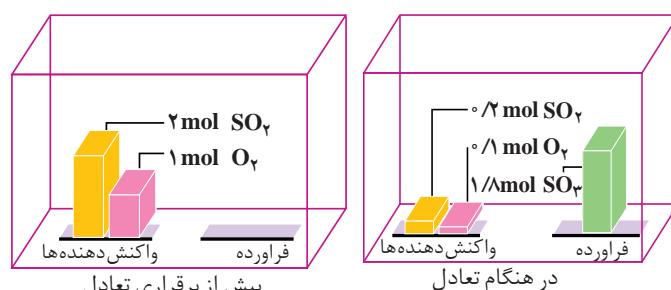
۲- در درجهٔ 15°C ، ثابت تعادل واکنش $2\text{IBr(g)} \rightleftharpoons \text{I}_\gamma(\text{g}) + \text{Br}_\gamma(\text{g})$ برابر با 225 است. اگر $0/51$ مول IBr در سامانهٔ بسته‌ای به حجم L $3/00$ وارد شود، چند مول از هریک از گونه‌های شرکت کننده در تعادل وجود خواهد داشت؟

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 $\text{SO}_\gamma - \text{O}_\gamma - \text{SO}_\gamma$ را در نظر بگیرید. مقدار عددی ثابت تعادل این واکنش در یک درجهٔ سلسیوس برابر با 81 است.



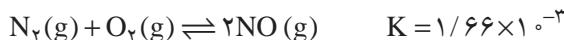
چنان‌که در ظرفی به حجم L $1/00$ مقدار $2/00$ مول گاز گوگردی اکسید و $1/00$ مول گاز اکسیژن باهم مخلوط شوند، پس از برقراری تعادل، مقدار گاز SO_γ از مقدار دو گاز دیگر بیشتر خواهد بود. به بیان دیگر، مقدار قابل توجهی از واکنش دهنده‌ها به فراورده تبدیل شده‌اند. در این حالت، می‌گوییم تعادل در سمت راست یا سمت فراورده‌ها قرار دارد (شکل ۵).



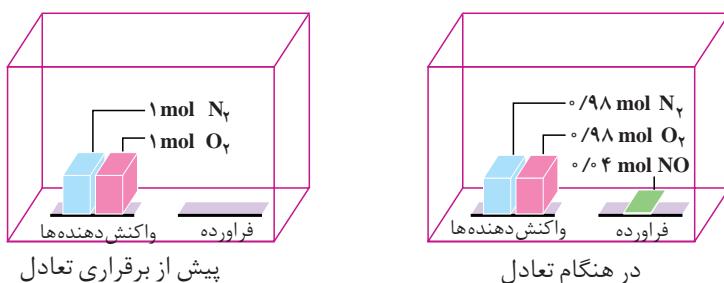
شکل ۵- برقراری تعادل در سامانه $\text{SO}_\gamma - \text{O}_\gamma - \text{SO}_\gamma$
 $(2\text{SO}_\gamma(\text{g}) + \text{O}_\gamma(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_\gamma(\text{g}))$



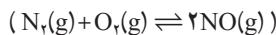
مقدار عددی ثابت تعادل برای واکنش گاز نیتروژن با گاز اکسیژن و تشکیل گاز نیتروژن مونواکسید در دمای 20°C برابر با 1.66×10^{-3} است.



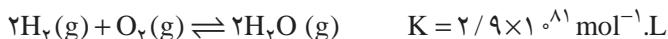
چنان که در ظرفی به حجم L ۱۰۰ مول گاز نیتروژن و ۱۰۰ مول گاز اکسیژن مخلوط شود، پس از برقراری تعادل، مقدار ناچیزی گاز نیتروژن مونواکسید تشکیل می‌شود. به بیان دیگر، مقدار کمی از واکنش دهنده‌ها به فراورده تبدیل شده است. در این حالت، می‌گوییم تعادل در سمت چپ یا سمت واکنش دهنده‌ها قرار دارد (شکل ۶).



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



از سوی دیگر، گاهی با واکنش‌های روبه روی شویم 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 ۲۰ مول گاز هیدروژن با ۱۰ 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 استنوكیومتری، 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 ($7.8 \times 10^{-25} \text{ mol}^{-1}\text{.L}^{-1}$)، به ما می‌گوید که مقدار $\text{CO}_2(\text{g})$ در تعادل با $\text{CaO}(\text{s})$ و $\text{CaCO}_3(\text{s})$ بسیار ناچیز است. گویی در دمای 25°C واکنش رفت انجام نمی‌شود. به عبارت دیگر، سنگ آهک در دمای معمولی تجزیه نمی‌شود. واکنش انجام نمی‌شود $\text{CaCO}_3(\text{s}) \xrightarrow{25^{\circ}\text{C}}$

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

قسمت عمده سنگ آهک را تشکیل می‌دهد.



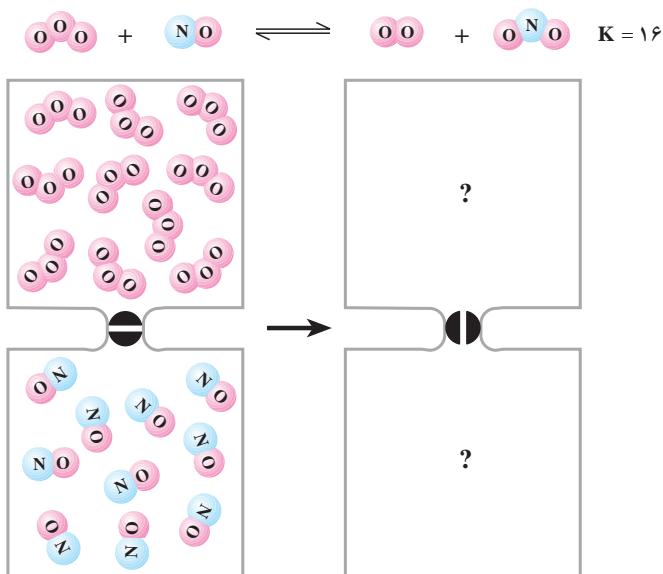


مجسمه مرمرین حضرت داود (ع) که به دست میکلانژ ساخته شده است، از زمان ساخت آن (۱۵۰۴ میلادی) تا به امروز تغییر محسوسی نداشته است. این خود دلیلی آشکار بر پیشرفت بسیار ناچیز تجزیه $\text{CaCO}_3(s)$ در دمای 25°C است. سنگ‌های مرمر $\text{CaCO}_3(s)$ تقریباً خالص هستند.

براین نکته تأکید می‌شود، هنگامی می‌توان از عبارت ثابت تعادل استفاده کرد که واکنش برگشت‌پذیر به تعادل رسیده باشد؛ اما اینکه چه موقع، تعادل برقرار می‌شود بستگی به سرعت واکنش‌ها دارد. برای نمونه، مقدار K برای واکنش $\text{O}_2(g) + \text{H}_2(g) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g)$ با 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 برد شود، واکنش به شکل انفجاری انجام می‌شود. شیمی‌دان‌ها می‌گویند که واکنش $\text{O}_2(g) + \text{H}_2(g) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g)$ در 25°C از نظر ترمودینامیکی مساعد است (مقدار عددی ثابت تعادل آن بزرگ است)؛ اما به طور 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.

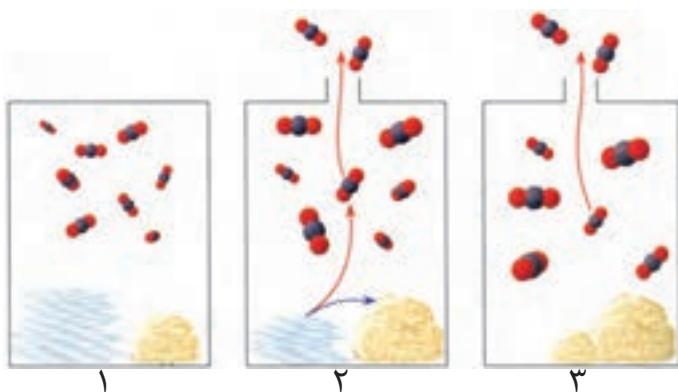
توجه: حجم هر محفظه را یک لیتر و هر ذره را هم ارز با $1 \text{ mol}/\text{L}$ در نظر بگیرید.

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 شکل‌های زیر نگاه کنید و سپس به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید.



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

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

پ) در کدام شکل، واکنش کامل شده است؟

ت) با توجه به این شکل‌ها، چه روشی برای کامل کردن واکنش‌های تعادلی پیشنهاد

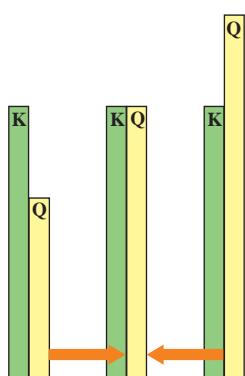
می‌کنید؟

پیش‌بینی جهت پیشرفت واکنش

فرض کنید که ۲/۰۰ مول $\text{H}_2(\text{g})$ ، ۱/۰۰ مول $\text{N}_2(\text{g})$ و ۲/۰۰ مول $\text{NH}_3(\text{g})$ در سامانهٔ بسته‌ای به حجم L در دمای $1/00^\circ\text{C}$ ۲۵° باهم مخلوط شوند. به نظر شما برای برقراری تعادل، $\text{N}_2(\text{g})$ با $\text{H}_2(\text{g})$ واکنش می‌دهد و $\text{NH}_3(\text{g})$ را تولید می‌کند یا اینکه $\text{NH}_3(\text{g})$ تجزیه می‌شود و براثر آن $\text{H}_2(\text{g})$ و $\text{N}_2(\text{g})$ تشکیل می‌شود؟ وقتی غلظت واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌ها در هر لحظه از واکنش در عبارت ثابت تعادل قرار می‌گیرند، آنچه به دست می‌آید، خارج قسمت واکنش نام دارد. خارج قسمت واکنش با نماد Q نشان داده می‌شود.

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

از مقایسه Q و K در می‌یابیم که خارج قسمت واکنش از نظر ظاهری مانند عبارت ثابت تعادل است، با این تفاوت که لازم نیست در خارج قسمت واکنش، غلظت‌های تعادلی قرار داده شود. در واقع، در صورتی که غلظت‌های تعادلی در خارج قسمت واکنش قرار گیرد، مقدار Q یکی می‌شود ($Q = K$). به بیان دیگر، K حالت ویژه‌ای از Q است. چنان‌که غلظت‌های مولی $\text{H}_2(\text{g})$ ، $\text{N}_2(\text{g})$ و $\text{NH}_3(\text{g})$ را در عبارت ثابت تعادل قرار دهیم، خارج قسمت واکنش برابر با $5/\text{mol}^{-2}\cdot\text{L}^{-1}$ خواهد شد، زیرا:



مقایسهٔ مقدار Q و K و تعیین جهت پیشروی یا جابه‌جایی واکنش تعادلی



$$Q = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{(2/0.0 \text{ mol.L}^{-1})^2}{(1/0.0 \text{ mol.L}^{-1})(2/0.0 \text{ mol.L}^{-1})^3} = 0.5 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2$$

اما ثابت تعادل برای واکنش تعادلی $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(g)$ در دمای 25°C برابر با $0.5 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2$ 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 این‌رو، واکنش با تجزیه $\text{NH}_3(g)$ و تشکیل $\text{N}_2(g)$ و $\text{H}_2(g)$ به سمت تعادل پیش خواهد رفت. به این معنا که واکنش از راست به چپ پیشروی خواهد کرد. اینک در می‌یابیم 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 این‌رو، 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:



چنان‌که غلظت $\text{H}_2(g)$ ، $\text{HI}(g)$ و $\text{I}_2(g)$ به ترتیب، برابر 0.5 ، 0.003 و 0.003 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.

$$Q = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{(0.003 \text{ mol.L}^{-1})(0.003 \text{ mol.L}^{-1})}{(0.5 \text{ mol.L}^{-1})^2} = 0.0009 / 0.25 = 0.0036$$

با مقایسه مقدار Q (۰.۰۰۳۶) و مقدار K (۵۴) 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 $\text{HI}(g)$ باید به $\text{H}_2(g)$ و $\text{I}_2(g)$ تجزیه شود.

خود را بیازمایید

۱- در دمای 100°C ثابت تعادل واکنش $2\text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(g)$ برابر با $3/6 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}$ است. در کدام حالت داده شده، مخلوط در تعادل نیست؟ در این مورد، جهت پیشرفت واکنش تا رسیدن به تعادل را مشخص کنید.

(الف) $[\text{SO}_2] = 1/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{O}_2] = 2/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{SO}_3] = 3/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

(ب) $[\text{SO}_2] = 2/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{O}_2] = 2/5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{SO}_3] = 5/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

(پ) $[\text{SO}_2] = 1/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{O}_2] = 0/1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{SO}_3] = 0/6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

۲- جدول زیر غلظت آغازی و تعادلی شرکت کننده هارا در تعادل $\text{N}_2\text{O}_4(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(g)$ در دمای 100°C نشان می دهد. با توجه به آن به پرسش های مطرح شده پاسخ دهید.

غلظت آغازی		Q	جهت پیشرفت	K	غلظت تعادلی		آزمایش
$[\text{NO}_2]$	$[\text{N}_2\text{O}_4]$				$[\text{NO}_2]$	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	
۰/۰۰	۰/۱۰	...		۰/۲۰	۰/۱۰	۰/۰۵	۱
۰/۱۰	۰/۰۰	۰/۰۶۳	۰/۰۱۹	۲
۰/۰۹	۰/۰۳	۰/۲۷		...	۰/۰۸۳	۰/۰۳۴	۳
۰/۰۲	۰/۰۸	۰/۰۰۵		...	۰/۰۹۳	۰/۰۴۳	۴

(الف) جدول را کامل کنید.

(ب) اگر غلظت آغازی گازهای NO_2 و N_2O_4 در این سامانه یکسان و برابر با $0/2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ باشد، آیا مخلوط واکنش در تعادل است؟ توضیح دهید.

عوامل مؤثر بر تعادل

پی بردیم که با برقراری تعادل، سرعت واکنش های رفت و برگشت باهم برابر و غلظت مواد شرکت کننده در تعادل ثابت می شود. این برابری سرعت ها و ثابت شدن غلظت ها، تا زمانی که عاملی مزاحم تعادل نشود، پابرجا می ماند. عواملی چون تغییر غلظت، تغییر فشار و تغییر دما می توانند موجب برهم زدن تعادل شوند.



اثر تغییر غلظت

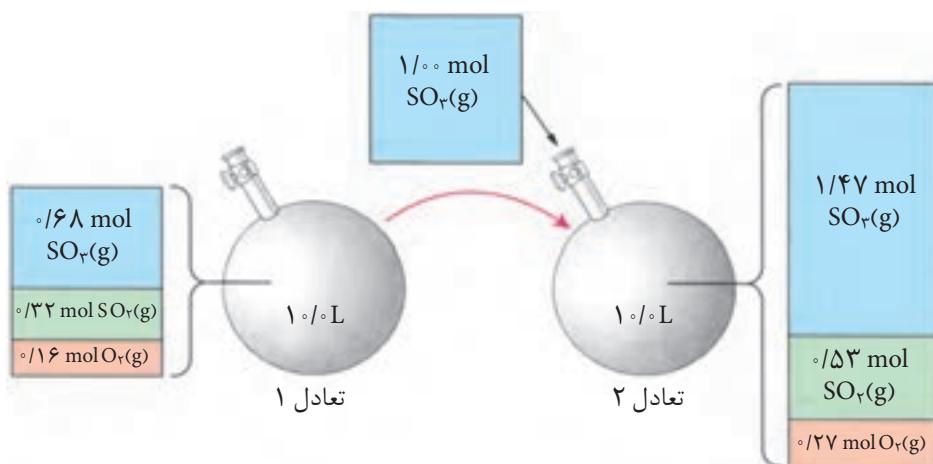
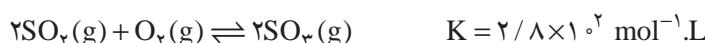
یکی از راه‌های برهم‌زندن تعادل‌های شیمیایی تغییر غلظت شرکت کننده‌هاست.

ساده‌ترین راه تغییر غلظت آن است که شمار مول‌های یکی از شرکت کننده‌ها را در دما و حجم ثابت تغییر داد. بدیهی است که افزودن مقداری از یکی از شرکت کننده‌ها در دما و حجم ثابت به سامانه، باعث افزایش غلظت آن خواهد شد.

فکر کنید

در ظرفی به حجم ثابت $L = 1\text{ L}$ 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.

[SO ₂]	[O ₂]	[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) برای افزوده شدن SO₃(g)، تعادل به چه سمتی جابه‌جا شده است؟ آیا این

Jabeh-Jai بر ثابت تعادل اثر می‌گذارد؟



ث) سرعت واکنش‌های رفت و برگشت ضمن افزودن $\text{SO}_2(g)$ چه تغییری خواهد کرد؟ پس از برقراری تعادل جدید، سرعت واکنش‌های رفت و برگشت چگونه خواهد شد؟
ج) بر اثر افزوده شدن $\text{SO}_2(g)$ ، 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 عکس العمل 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)

نمونه حل شده

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

الف) افزودن مقداری گاز اکسیژن

ب) خارج کردن مقداری گاز گوگرد دی‌اکسید

پاسخ

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

ب) به طور 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 $\text{SO}_2(g)$ را جبران کند. بنابراین، تعادل به چپ جابه‌جا می‌شود.

خود را بیازمایید

اثر هریک از تغییرهای زیر را بر تعادل $2\text{NH}_3(g) + 3\text{H}_2(g) \rightleftharpoons \text{N}_2(g)$ مشخص کنید.

این واکنش در سامانه بسته‌ای با حجم و دمای ثابت رخ می‌دهد.

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

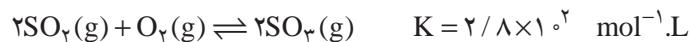


اثر تغییر فشار

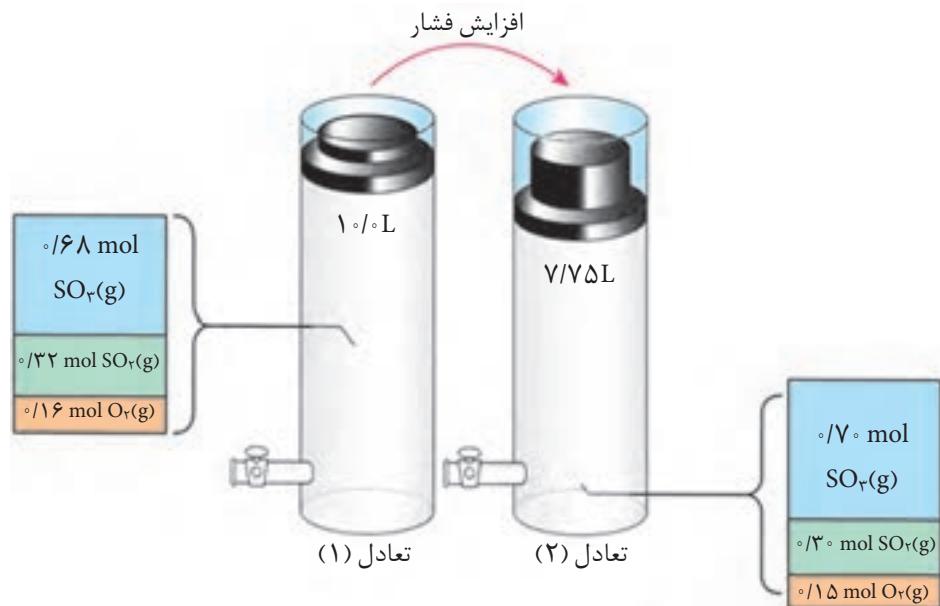
یکی از روش‌هایی که می‌توان به کمک آن فشار یک سامانه گازی در حال تعادل را در دمای ثابت تغییر داد، تغییر حجم سامانه است. برای نمونه، با تغییر حجم یک سیلندر می‌توان فشار آن را تغییر داد. آشکار است که با کاهش حجم، فشار زیاد و با افزایش حجم، فشار کم می‌شود.

فکر کنید

۱- تشکیل $\text{SO}_3(\text{g})$ از واکنش $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ در دمای 727°C در نظر بگیرید:



مطابق شکل زیر، برای 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) برای افزایش فشار، تعادل به چه سمتی جابه‌جا شده است؟ چرا؟

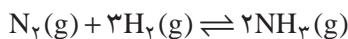
پ) مقدار ثابت تعادل را در هریک از تعادل‌ها به دست آورید و باهم مقایسه کنید. از این مقایسه به چه نتیجه‌ای می‌رسید؟

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 $\text{NH}_3(g)$ و $\text{H}_2(g)$ را از 100 لیتر به 200 لیتر می‌رسانیم. در این شرایط، تعادل زیر به چه سمتی جابه‌جا می‌شود؟ توضیح دهید.

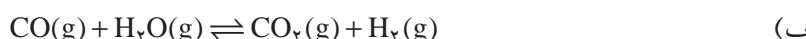


پاسخ

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 $\text{NH}_3(g)$ به $\text{H}_2(g)$ تجزیه می‌شود. به بیان دیگر، تعادل به سمت چپ جابه‌جا خواهد شد.

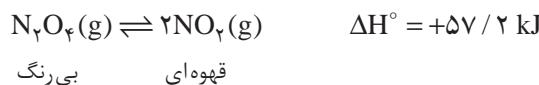
خود را بیازمایید

در کدام یک از واکنش‌های تعادلی زیر، کاهش حجم در دمای ثابت، موجب جابه‌جایی تعادل به سمت فراورده‌ها) 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.



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 دقیقت به این دو شکل نگاه کنید. در کدام حالت، تعداد مولکول‌های $\text{NO}_2(g)$ بیشتر است؟ در کدام حالت، تعداد مولکول‌های $\text{N}_2\text{O}_4(g)$ بیشتر است؟ آیا با توجه به این شکل می‌توانید جهت جابه‌جایی تعادل هنگام سرد کردن یا گرم کردن مخلوط واکنش را مشخص کنید؟





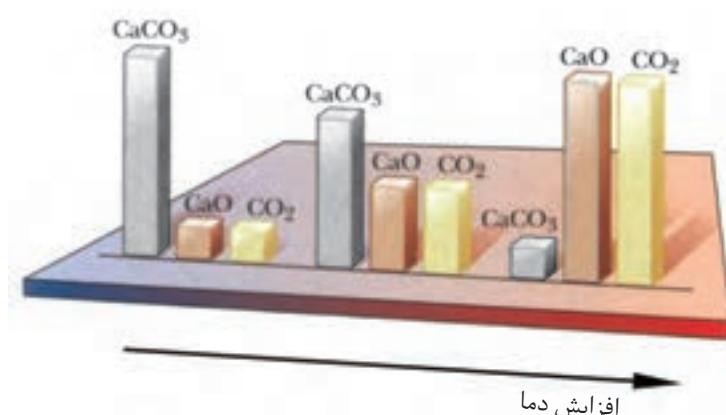
شکل ۷- تعادل میان گازهای NO_2 و N_2O_4 در دو دمای مختلف

به طور کلی، هر گاه دما افزایش یابد، تعادل در جهتی جابه جامی شود که گرمara جذب کند. در واکنش گرمگیری، مانند تعادل $\text{N}_2\text{O}_4(g) \rightleftharpoons \text{NO}_2(g)$ با $\text{NO}_2(g)$ ، گرمما 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. درواقع این جابه جایی باعث افزایش مقدار K می شود؛ زیرا در تعادل یادشده، افزایش دما به تشکیل مقدار بیشتری $\text{NO}_2(g)$ 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 جامی شود که گرمما آزاد شود، سرد کردن یک واکنش گرمگیر، تعادل را به چه سمتی جابه جامی کند؟ مقدار K چه تغییری می کند؟

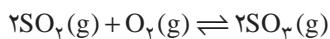
فکر کنید

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

بسیته نشان می دهد.

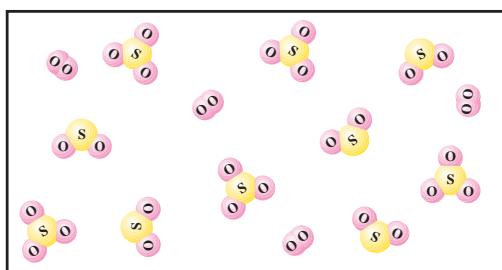


- الف) با افزایش دما واکنش در چه جهتی پیش می‌رود؟ چرا؟
- ب) علامت ΔH واکنش را تعیین کنید.
- پ) با افزایش دما، ثابت تعادل چه تغییری می‌کند؟ توضیح دهید.
- ۲- تعادل زیر را در نظر بگیرید.



K (mol ⁻¹ .L)	دما (°C)
4.0×10^{-24}	25
2.5×10^{-1}	227
2.5×10^4	436

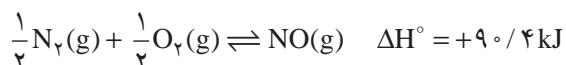
- الف) با افزایش دما مقدار K چه تغییری کرده است؟ آیا می‌توان نتیجه گرفت که واکنش یاد شده یک واکنش گرماده است؟ چرا؟
- ب) دانش آموزی شکل زیر را برای نمایش مخلوط تعادلی این سه گاز در دمای 436°C رسم کرده است. آیا او تعداد مولکول‌های SO₃ را درست کشیده است؟ (فرض کنید حجم ظرف 1 L و هر مولکول نشان دهنده $10^{-3} \text{ mol}^{-1} \times 4.0 \times 10^{-3}$ از هر ماده است).



- پ) اگر دمای واکنش تا ۱۰۲۷°C افزایش یابد، مخلوط تعادلی در چه جهتی جابه جا خواهد شد؟

بیشتر بدانید

تشکیل NO(g) از N₂(g) و O₂(g) نمونه جالبی از اهمیت تغییر ثابت تعادل و سرعت واکنش با دماس. معادله واکنش تعادلی N₂(g) + O₂(g) ⇌ 2NO(g) ، تغییر آنتالپی استاندارد و نمودار تغییر ثابت تعادل این واکنش نشان داده شده است.



همان طوری که دیده می‌شود، این واکنش گرم‌گیر است، یعنی، هنگام تشکیل NO(g) از عنصرهای سازنده اش گرما جذب می‌شود. براساس اصل لوشاپالیه، 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 سازنده اش 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.

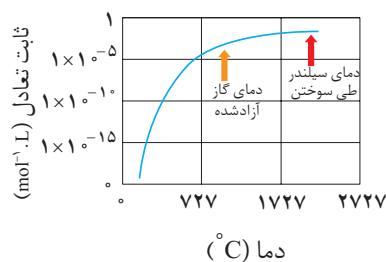
به کمک این نمودار می‌توان توضیح داد که چرا کاز NO(g) به عنوان یک آلاینده، مطرح است. در سیلندر موتور خودروهای امروزی، ممکن است که بر اثر سوختن بنزین دما به 2127°C برسد. در ضمن، مقدار زیادی هوا نیز در سیلندر وجود دارد. در چنین شرایطی، مقداری کاز NO(g) تشکیل می‌شود. پس از سوختن بنزین، کازها به سرعت سرد شده با کاهش دما، تعادل $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO(g)}$ جابه‌جا می‌شود. البته کاهش دما موجب کاهش سرعت واکنش نیز می‌شود. هم‌زمان با سرد شدن کازها، کاز 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 کازها، مقدار ناچیزی NO(g) به عنصرهای سازنده اش 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 جست و جوی 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 (N_2) و ناقطبی، 78 درصد حجم هوا را تشکیل می‌دهد. نیتروژن خالص با دمای جوش 196°C - در مقیاس صنعتی از تقطیر جزء‌به‌جزء هوای مایع به دست می‌آید.



هر چند گیاهان با میلیون‌ها تن 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 پر کاربردترین 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

فکر کنید

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

الف) نقش حلال در هوا کرده

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 جایزهٔ نوبل

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

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 فراورده‌های شیمیایی مانند سولفوریک اسید، نیتروژن، آمونیاک، آهک و اتیلن بالاترین تولید سالیانه را در جهان دارند.

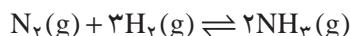


فریتس هابر شیمی دان مشهور آلمانی و همکارش کارل بوش برای تلاش در تهیه آمونیاک از واکنش گازهای نیتروژن و هیدروژن، جایزه نوبل دریافت کردند.



تعادل زیر برقرار می شود.

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

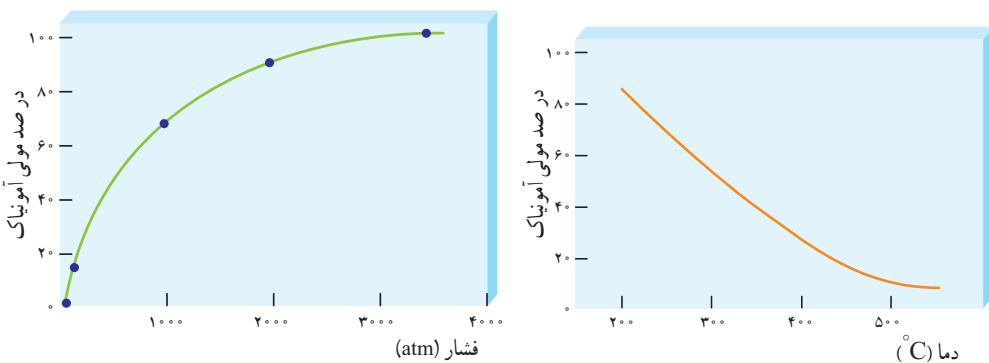


فکر کنید

۱- به نمودارهای زیر که برای واکنش تعادلی:



رسم شده، توجه کنید و به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید.



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

می‌کند؟ چرا؟

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

چرا؟

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

بنویسید.

۲- جدول زیر دما بر ثابت تعادل $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ را نشان می‌دهد.

K (mol⁻² · L²)	دما (°C)
۶/۰ × ۱۰⁵	۲۵
۰/۶۵	۲۰۰
۰/۱۱	۳۰۰
۶/۲ × ۱۰⁻۴	۴۰۰
۷/۴ × ۱۰⁻۵	۵۰۰



- الف) میزان پیشرفت واکنش در کدام دما بیشتر است؟ چرا؟
- ب) با اینکه با افزایش دما سرعت واکنش های رفت و برگشت در نتیجه سرعت برقراری تعادل افزایش می یابد، 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 می رود که پیشرفت چشمگیری داشته باشد.



از آنجا که انرژی فعال سازی این واکنش زیاد است، سرعت واکنش در 25°C به اندازه ای کم است که هرگز این واکنش به تعادل نمی رسد. در واقع واکنش در این شرایط از لحاظ ترمودینامیکی مساعد، اما به طور سینتیکی کنترل می شود. همین ویژگی ها چالش های پیش روی هابر نیز بود. اگر شما به جای فریتس هابر بودید چه می کردید؟

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

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 100°C در فشار 100 اتمسفر

پ) افزودن کاتالیزگر مناسب به مخلوط واکنش

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

۲- دیدید که یکی از روش های کامل کردن واکنش های تعادلی، خارج کردن فراورده (ها) از سامانه است. کدام دما را برای دستیابی به این هدف مناسب می دانید (40°C - یا 20°C -)؟ توضیح دهید.

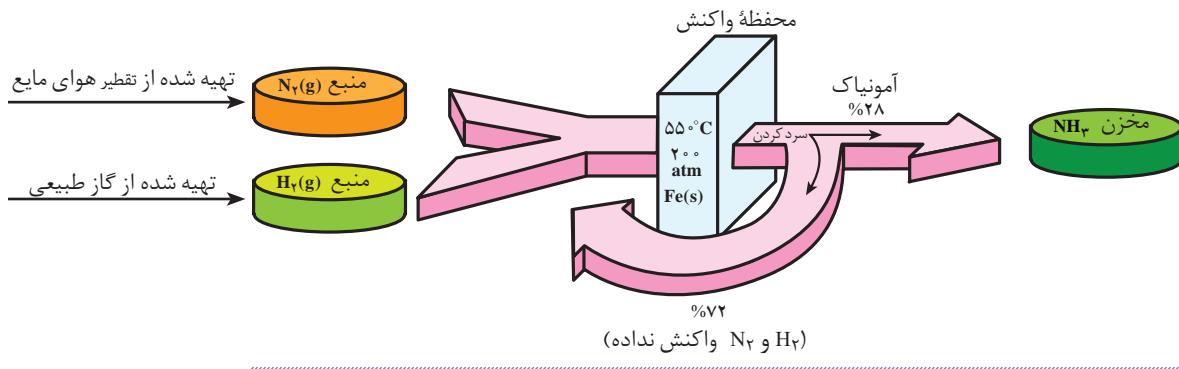
راهنمایی: دمای جوش آمونیاک، نیتروژن و هیدروژن به ترتیب $33/5^\circ\text{C}$ ، $-195/8^\circ\text{C}$ و $-252/7^\circ\text{C}$ است.

کاتالیزگر، ثابت سرعت واکنش های رفت و برگشت را به یک نسبت افزایش می دهد. از این رو، نسبت آنها یعنی ثابت تعادل را تغییر نمی دهد.

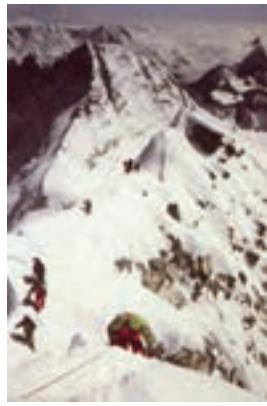
آزمایش نشان می دهد که در دمای 55°C در حضور کاتالیزگر آهن، تعادل به سرعت برقرار می شود. با افزایش فشار تا 200 اتمسفر تا 40°C از اثر نامطلوب و ترمودینامیکی دما کاسته می شود. در این شرایط تنها 28 درصد مخلوط تعادلی را آمونیاک تشکیل می دهد.



۳- شکل زیر را تفسیر کنید.



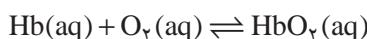
بیشتر بدانید



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.

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 موج بnarاحتی‌هایی همچون سر درد، حالت تهوع و خستگی شود. همه اینها علائم بیماری هیپوکسیا است. بیماری‌ای که براثر 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 بیهود 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 اکسی 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 ۳ کیلومتری از سطح دریا، فشار اکسیژن هوا تنها در حدود 14 atm است، در حالی که این فشار در سطح دریا 21 atm است. از این رو، براساس اصل لوشاتلیه، تعادل یاد شده با کاهش غلظت اکسیژن، از راست به چپ جایه جا می‌شود. درنتیجه، مقدار اکسی هموگلوبین بدن کاهش یافته و بیماری هیپوکسیا بروز می‌کند. با گذشت زمان، بدن با تولید مولکول‌های هموگلوبین بیشتر، بر این مشکل غلبه



می کند. به این ترتیب، تعادل به تدریج به طرف تشکیل اوکسی هموگلوبین جایه جا می شود. طی دو تا سه هفته، مقدار هموگلوبین تولید شده آن چنان افزایش می باید که نیازهای اصلی بدن را رفع می کند. البته، برای بازگشت به شرایط مناسب اولیه ممکن است به چند سال زمان نیاز باشد. بررسی ها نشان می دهد که درصد هموگلوبین خون افرادی که در بلندی ها زندگی می کنند، بالا بوده، کاهی تا ۵۰ درصد بیشتر از افراد ساکن در جاهای کم ارتفاع است.



بخش ۳

اسیدها و بازها



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

در جهان امروز انسان‌های بسیاری از کمبود آب آشامیدنی، غذا، بهداشت و محیط‌زیست سالم رنج می‌برند. از سوی دیگر مصرف بی‌رویه منابع گوناگون و در پی آن ورود حجم انبوهی از آلاینده‌ها به هوا کره، آب کره و سنگ کره چرخه‌های طبیعی را برهم زده است. به‌طوری‌که زندگی بر روی این کره‌خاکی با چالش‌های بزرگی مانند باران‌های اسیدی، آلودگی منابع آب، فراورده‌های غیرطبیعی و ... مواجه است. آیا این مسائل و چالش‌ها با واژه‌ها و مفاهیم اسید و باز ارتباطی دارند؟ آیا آشنایی و درک ویژگی‌های این ترکیب‌ها و بررسی واکنش میان آنها می‌تواند در حل یا کاهش این مشکلات، جوامع بشری را یاری رساند؟

هر روز در بخش‌های گوناگون زندگی، مقادیر متفاوتی از انواع مواد شیمیایی مصرف می‌شود که در اغلب آنها، اسیدها و بازها نقش مهمی ایفا می‌کنند (شکل ۱).



ب) تنظیم میزان اسیدی بودن شوینده‌ها ضروری است.



الف) کودهای شیمیایی، نمک‌های اسیدی، خنشی یا بازی هستند.



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



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



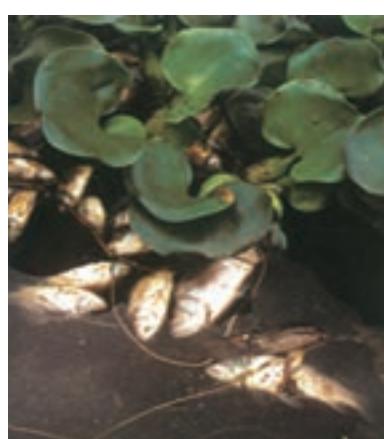
ج) اغلب میوه‌ها دارای اسیدند و pH آنها کمتر از ۷ است.



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



ح) فاضلاب‌های صنعتی شامل یون فلزهای واسطه‌اند. از این‌رو، با ورود به محیط زیست pH محیط را کاهش می‌دهند.



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

شکل ۱- نمونه‌هایی از مواد اسیدی و بازی در زندگی

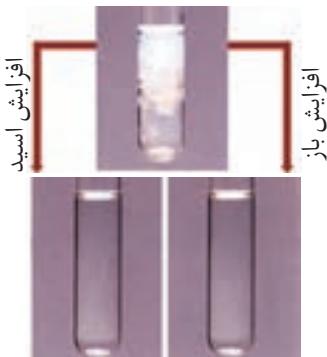




سوانت آرنیوس (۱۸۵۹-۱۹۲۷)

برندۀ جایزۀ نوبل شیمی در سال ۱۹۰۳ آرنیوس معتقد بود که اسیدها و بازها هنگام حل شدن در آب، به طور جزئی یا کامل تفکیک می‌شوند و ذرات‌های بارداری به نام یون‌ها را پدید می‌آورند. این ایدۀ آرنیوس، در زمان خود یک ایدۀ انقلابی بود. به تدریج که 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 ۱۹۰۶ میلادی، جایزۀ نوبل شیمی به وی اهدا شد.

مخلوط آب و Al_2O_3



آلومینیم اکسید ($\text{Al}_2\text{O}_3(s)$) در آب انحلال پذیر نیست، ولی طی یک واکنش شیمیایی هم در اسیدها و هم در بازها حل می‌شود. به چنین موادی که هردو خاصیت اسیدی و بازی را از خود نشان می‌دهند، آمفوترمی گویند.

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

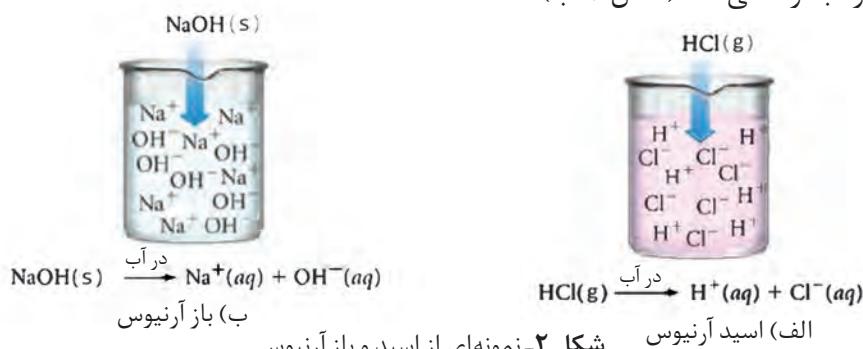
شیمی‌دان‌ها مدت‌ها پیش از آنکه ساختار اسیدها و بازها شناخته شوند، با ویژگی‌های هر کدام و واکنش میان آنها آشنا بودند و مشاهده‌های زیادی را در تاریخ علم تجربی ثبت کرده‌اند. اما توجیه رفتار اسیدها و بازها همچنان مشاهده‌های یادداشت شده، به ارائه یک نظریه نیاز داشت.

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 اوخر قرن نوزدهم سوانت آرنیوس و سپس توماس لوری به همراه یوهانس برونوستد ایده‌های کامل‌تری مطرح کردند که به نظریه‌های اسید و باز معروف شدند.

نظریه آرنیوس

سوانت آرنیوس شیمی‌دان سوئدی طی پژوهش‌هایی که در دهۀ 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 ($\text{H}^+(aq)$) یا پروتون پدید می‌آورد. از نگاه او گاز هیدروژن کلرید ($\text{HCl}(g)$) چنین ماده‌ای است؛ زیرا به هنگام حل شدن در آب، یون‌های هیدروژن ($\text{H}^+(aq)$) و کلرید ($\text{Cl}^-(aq)$) پدید می‌آورد. محلول آبی حاصل که این یون‌ها را دارد، هیدروکلریک اسید نامیده می‌شود (شکل ۲، الف).

مطابق نظریه آرنیوس باز، ماده‌ای است که به هنگام حل شدن در آب یون هیدروکسید ($\text{OH}^-(aq)$) پدید می‌آورد. برای مثال، از دید آرنیوس NaOH یک باز است؛ زیرا براثر حل شدن این ترکیب یونی در آب، یون‌های سازنده 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 NO_5 , K_2O , N_2O_5 , SO_3 و BaO اسیدآرنیوس هستند یا باز آرنیوس؟ چرا؟



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

یون ($\text{H}^+(\text{aq})$ ، پروتون) نام دارد. این یون در آب به صورت $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ یافت می‌شود و به یون هیدرونیوم معروف است.



توماس لوری
(۱۸۷۴-۱۹۳۶)

شیمی‌دان انگلیسی



یوهانس برونستاد

(۱۸۷۹-۱۹۴۷)

شیمی‌دان دانمارکی

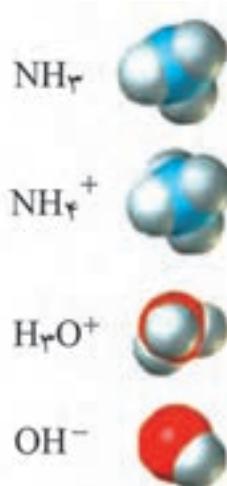
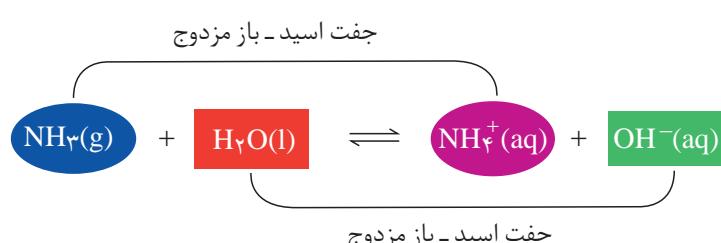
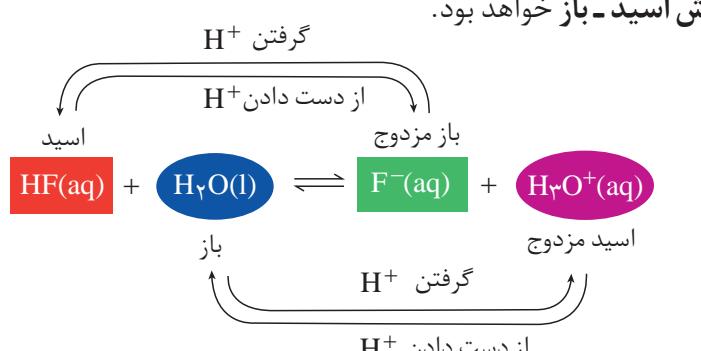
نظریهٔ آرنیوس تنها در حالت محلول، آن هم هنگامی قابل کاربرد است که از آب به عنوان

حالّ استفاده شود. درواقع 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 برونستاد و توماس لوری به طور مستقل تعریف تازه و فراگیرتری از اسید و باز ارائه کردند. برطبق نظریهٔ آنها اسید، ماده‌ای است که بتواند یک یون هیدروژن یا پروتون به مادهٔ دیگری بدهد، در حالی که باز ماده‌ای است که می‌تواند یون هیدروژن یا پروتون را از مادهٔ دیگری بپذیرد. به عبارت دیگر اسید لوری-برونستاد دهندهٔ پروتون و باز لوری-برونستاد، پذیرندهٔ پروتون است.

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

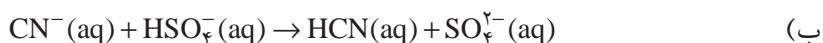
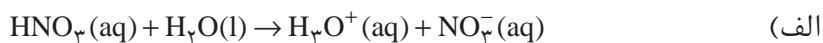




همان‌گونه که می‌بینید در این واکنش‌ها، اسید با از دست دادن پروتون به یک باز مزدوج تبدیل می‌شود که به آن دو، جفت اسید-باز مزدوج می‌گویند.

خود را بیازماید

۱- در هر یک از واکنش‌های زیر، اسید، باز، اسیدمزدوج و بازمزدوج را مشخص کنید.



۲- جدول زیر را کامل کنید.

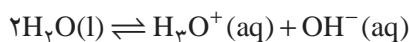
واکنش گاز آمونیاک با گاز هیدروژن کلرید؛ این واکنش به تولید جامد یونی و سفیدرنگ آمونیوم کلرید می‌انجامد.

یون اسید در آب به سرعت به یون‌های هیدروکسید تبدیل می‌شود.
 $\text{O}^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2\text{OH}^-(\text{aq})$
 در این واکنش اسید و باز لوری-برونستد را مشخص کنید.

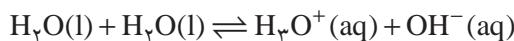
اسیدمزدوج	باز	بازمزدوج	اسید
.....	CN^-	CH_3COOH
.....	H_3O	H_2O
.....	ClO_4^-	H_2SO_4

فکر کنید

معادلهٔ یونش جزئی آب را درنظر بگیرید:



یا



الف) به این واکنش خود-یونش آب گفته می‌شود. آیا می‌توان این واکنش را مثالی از واکنش‌های اسید-باز دانست؟ چرا؟

ب) این واکنش کدام یک از نتیجه‌گیری‌های زیر را تأیید می‌کند؟ پاسخ خود را شرح دهید.

* آب همواره اسید لوری-برونستد است.

* آب همواره باز لوری-برونستد است.

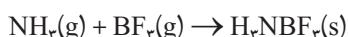
* آب هم اسید و هم باز است. در واقع آب ماده‌ای آمفوتر است.

* آب نه اسید و نه باز است.



بیشتر بدانید

گیلبرت نیویتون 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 - برونسن در توجیه واکنش هایی مانند واکنش زیر بیان کرد.



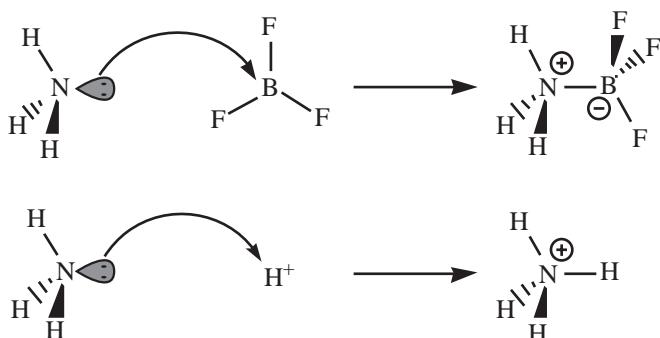
همان گونه که مشاهده می شود این واکنش با انتقال پروتون همراه نیست. از این رو، نمی توان وقوع آن را بر مبنای مدل لوری - برونسن توجیه کرد. لوویس در نظریه خود نگاه را از پروتون به جفت الکترون های ناپیوندی معطوف کرد. بر طبق تعریف، باز لوویس مولکول یا یونی است که دست کم یک جفت الکترون ناپیوندی دارد و می تواند آن را برای ایجاد یک پیوند داتیو در اختیار مولکول یا یون دیگری قرار دهد. این مولکول یا یون که باید دست کم یک اوربیتال خالی داشته باشد **اسید لوویس** نامیده می شود. 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 بورتری فلوئورید (BF_3)، اسید لوویس خواهد بود.

نظریه ارائه شده توسط لوویس بسیار فراگیرتر از دو نظریه آرنیوس و لوری - برونسن است و مشاهده های بیشتری را در برابر می گیرد.

بر طبق تعریف لوویس تنها پروتون اسید نیست، بلکه گونه های بسیاری مانند BF_3 ، SO_4^- و AlCl_4^- نیز یافت می شوند که اسیدند.



گیلبرت نیویتون لوویس
(۱۸۷۵-۱۹۴۶)



لوویس با ارائه این نظریه که بر مبنای مبادله جفت الکترون های ناپیوندی پایه ریزی شده است سهم چشمگیری در پیشرفت یکی از زیر شاخه های دانش شیمی داشت که شیمی کوئوردناسیون نامیده می شود.

اسیدهای قوی و ضعیف

در شیمی ۳ آموختید که اغلب فلزها با محلول اسیدها واکنش می دهند و گاز هیدروژن آزاد می کنند. سرعت این واکنش ها به غلظت یون های هیدرونیوم موجود در محلول بستگی دارد. هر چه غلظت یون هیدرونیوم بیشتر باشد، سرعت واکنش نیز بیشتر خواهد بود. برای

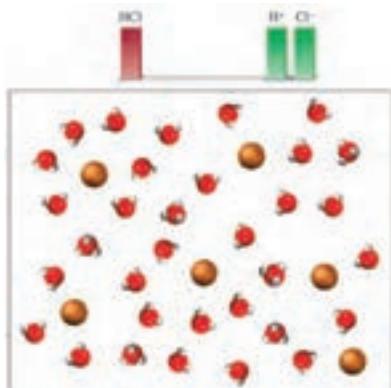




شکل ۳- واکنش نوار منیزیم با اسید قوی و اسید ضعیف در دما و غلظت یکسان.

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؟

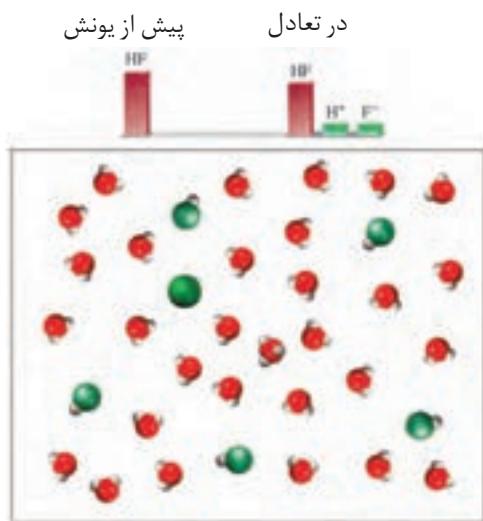
هنگامی که یک اسید لوری - برونسنستد در آب حل می‌شود، مولکول‌های قطبی آب، پیوند قطبی میان اتم هیدروژن و اتم الکترونگاتیوی که هیدروژن به آن متصل شده است را می‌شکنند. به این ترتیب، با جدا شدن یک پروتون از اسید و انتقال آن به یک مولکول آب، یون هیدرونیوم تولید می‌شود. اما میزان یون‌های هیدرونیوم در محلول یک 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.

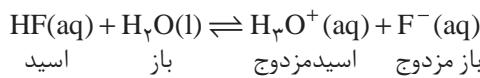
اسیدها را بر مبنای میزان یونشی که به هنگام حل شدن در آب دارند، دسته‌بندی می‌کنند. اسیدهای قوی اسیدهایی هستند که بر اثر حل شدن در آب تقریباً به طور کامل یونش می‌یابند، در حالی که اسیدهای ضعیف در آب به طور جزئی یونیده می‌شوند و همواره اندک یون‌های حاصل از یونش آنها با مولکول‌های یونیده نشده، در تعادل اند. برای مثال، در محلول $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ هیدروفلوریک اسید (HF) در دمای اتاق از هر ۱۰۰۰ مولکول ۲۴ مولکول آن یونیده می‌شود. درواقع ۹۷۶ مولکول به صورت یونیده نشده در آب باقی می‌ماند (شکل ۵).





شکل ۵- جزئی از مولکول‌های هیدروژن‌فلوئورید در آب یونیده می‌شوند.

اگر نسبت تعداد مولکول‌های یونیده شده به تعداد کل مولکول‌های حل شده را درجهٔ یونش بنامیم، این نسبت برای این محلول در شرایط معین همواره ثابت خواهد بود. درجهٔ 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 $2/4$ 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 اسید	فرمول شیمیایی	ثابت یونش (K_a)	فرمول شیمیایی باز مزدوج	نام باز مزدوج
هیدروبیدیک اسید	HI		بسیار بزرگ	یون یدید
هیدرو برمیک اسید	HBr		بسیار بزرگ	یون برمید
هیدرو کلریک اسید	HCl		بسیار بزرگ	یون کلرید
سولفوریک اسید	H_2SO_4		بسیار بزرگ	یون هیدروژن سولفات
نیتریک اسید	HNO_3		بزرگ	یون نیترات
یون هیدروژن سولفات	HSO_4^-	$1/2 \times 10^{-2}$		یون سولفات
نیترو اسید	HNO_2	$4/5 \times 10^{-4}$		یون نیتریت
هیپوکلرواسید	HOCl	$3/7 \times 10^{-8}$		یون هیپوکلریت
هیپوبرومیت	HOBr	$2/0 \times 10^{-9}$		یون هیپوبرومیت
هیدروسیانیک اسید	HCN	$4/9 \times 10^{-10}$		یون سیانید

خود را بیازمایید

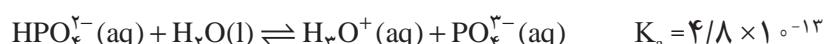
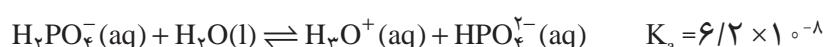
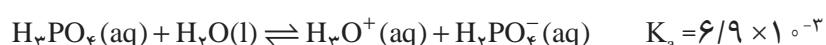
در هر مورد کدام اسید قوی‌تر است؟

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

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

فسفریک اسید (H_3PO_4) از جمله پرمصرف‌ترین مواد شیمیایی در صنعت است. این اسید به عنوان ماده افزودنی در نوشابه‌های گازدار کاربرد دارد و در تولید کودهای شیمیایی، پاک کننده‌های صابونی و غیرصابونی، تصفیه آب، خوارک دام و داروسازی به کار می‌رود.

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 تک‌پروتون دار می‌گویند. این در حالی است که برخی اسیدها مانند سولفوریک اسید و فسفریک اسید به ترتیب می‌توانند دو و سه پروتون به آب بدهند. در اینگونه اسیدها از دست دادن هر پروتون طی یک مرحله تعادلی انجام می‌شود. برای مثال، فسفریک اسید طی سه مرحله زیر یونیده می‌شود.



فکر کنید

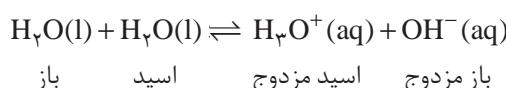
با توجه به معادله‌های یونش فسفوک اسید و مقادیر K_w به پرسش‌های زیر پاسخ دهید:

- ۱- کدام باز مزدوج حاصل از یونش، آمفوتو 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 نمک هایشان شهرت یافته‌اند. این دو اسید نایاب‌اند و تاکنون به صورت خالص جدا نشده‌اند. از این‌رو، به جای این فرمول‌های شیمیایی بهتر است آنها را به ترتیب با نمادهای $\text{CO}_3(\text{aq})$ و $\text{SO}_4(\text{aq})$ نمایش داد.

ثابت یونش آب

همان‌گونه که می‌دانید، حتی در خالص‌ترین نمونه آب، مقادیر بسیار کمی یون‌های OH^- و $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ وجود دارد که حاصل خود - یونش مولکول‌های آب هستند.



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؟



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

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

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



شکل ۶- غلظت یون های هیدرونیوم و هیدروکسید در محلول های آبی (25°C)

نمونه حل شده

غلظت یون هیدرونیوم در یک نمونه آب در 25°C برابر $2/5 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ است.

غلظت یون OH^- (aq) را در این نمونه آب محاسبه کنید. K_w در این دما $1/0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2.\text{L}^{-2}$ است.

پاسخ

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

$$K_w = [\text{H}_\gamma\text{O}^+].[\text{OH}^-]$$

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

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

بنابراین، غلظت یون OH^- (aq) در این نمونه آب برابر است با:

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

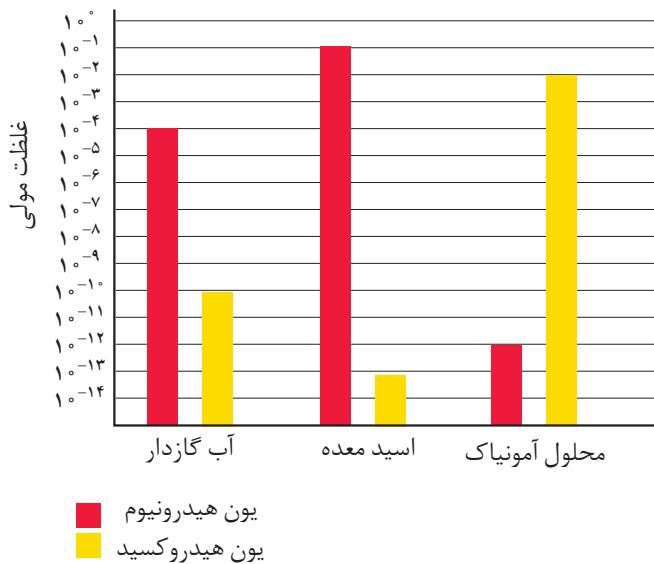
خود را بیازماید

۱- غلظت یون OH^- (aq) در یک محلول آبی در 25°C برابر $4/0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ است.

غلظت یون $\text{H}_\gamma\text{O}^+$ (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 لاریتسن سورن سِن
(۱۸۶۸-۱۹۳۹)

زیست شیمی دان دانمارکی

غلظت یون هیدروژن و مقیاس pH

در اوخر 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 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ در طول فرایند تخمیر میزان اسیدی بودن این محیط پیوسته تغییر می کرد. سورن سورن سِن 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 سِن بر این مقیاس نهاد.

در این مقیاس، به جای گزارش غلظت یون هیدرونیوم، $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ، که عدد هایی 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.

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

یا

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

مقیاس pH در دمای اتاق گستره ای از صفر تا حداقل ۱۴ را در بر 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 $\text{H}_3\text{O}^+(aq)$ 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، $\log_{10} ۲ = ۰,۳۰۱۰$ است، یعنی

مزیت بزرگ لگاریتم آن است که به کمک آن می توان عدد های بسیار کوچک یا بسیار بزرگ که در ک و به کار گیری آنها دشوار است را به عدد هایی قابل فهم تبدیل کرد. برای نمونه، به مثال زیر توجه کنید.

$$\begin{aligned} \text{log}_{10} ۰,۲۲ &= ۰,۲۲ \\ ۰,۲۲ \times ۱۰^{۰,۲۲} &= ۱,۰۶ \\ \text{آووگادرو} & \end{aligned}$$

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. pH این نمونه را حساب کنید.



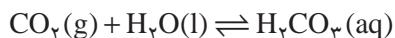
۲- pH نمونه‌ای از یک شیر ترش شده برابر با ۲/۷ است. غلظت یون هیدرونیوم را در این نمونه به دست آورید.

بیشتر بدانید

یک انسان بالغ روزانه بین ۲ تا ۳ لیتر شیره معده تولید می‌کند. شیره معده، یک مایع گوارشی اسیدی و رقیق است که به وسیله غده‌های موجود در دیواره داخلی معده ترشح می‌شود. از جمله موادی که در این شیره وجود دارد، هیدروکلریک اسید است. pH شیره معده به دلیل وجود این اسید در حدود ۱/۵ بوده گویی غلظت HCl در آن $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ است. اسیدی با این غلظت می‌تواند فلز روی را در خود حل کند! علت وجود محیطی با این قدرت اسیدی چیست؟ یون‌های H^+ (aq) این محیط از کجا تأمین می‌شود؟ اگر مقدار یون‌های H^+ (aq) بیش از اندازه باشد، چه روی می‌دهد؟ دیواره داخلی معده از بافت نفوذ ناپذیری تشکیل شده است که سلول‌های سازنده آن غشاء‌ای 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 پوشیده H^+ , Na^+ , K^+ و Cl^- جلوگیری می‌کند. یکی از فراورده‌های پایانی سوخت‌وساز در بدن، کاز CO_2 است. بر اثر آبپوشی کاز CO_2



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

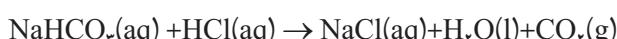


این واکنش ها در پلاسمای خون روی می دهد. با عبور خون از کنار سلول های یاد شده یون های $H^+(aq)$ طی فرایندی به نام انتقال فعال از میان غشای این سلول ها عبور کرده، وارد معده می شود. آنزیم ها این فرایند را تسريع می کنند. برای حفظ توازن الکتریکی، به همان تعداد یون $Cl^-(aq)$ نیز از پلاسمای خون وارد معده می شود. پس از ورود این یون ها به معده، غشای سلول ها از بازگشت دوباره آنها به پلاسما جلوگیری می کند.

وجود محیط اسیدی قوی در معده برای هضم غذا و فعال کردن برخی آنزیم های گوارشی لازم است. خوردن غذا موجب ترشح یون $H^+(aq)$ به درون معده می شود. دیواره داخلی معده به طور طبیعی مقدار کمی از این یون ها را دوباره جذب می کند. این جذب دوباره به نابودی سلول های سازنده دیواره معده می انجامد. در این شرایط در هر دقیقه، حدود نیم میلیون سلول از بین می رود. به این علت دیواره داخلی معده ای که از سلامتی کامل برخوردار است، هر سه روز یک بار به طور کامل عوض می شود. اگر مقدار اسید معده بیش از اندازه باشد، تعداد یون های $H^+(aq)$ جذب شده افزایش می یابد. درنتیجه، ناراحتی هایی مانند درد، ورم، التهاب، خونریزی و گرفتگی ماهیچه معده بروز می کند.

یکی از راه های کاهش غلظت یون $H^+(aq)$ در معده، مصرف یک ضد اسید است. نقش اصلی ضد اسیدها خنثی کردن HCl اضافی موجود در شیره معده است. شیر منیزی یکی از متداول ترین ضد اسیدهایست 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 می روند.

برخی از واکنش هایی که ضد اسیدها طی آن اسید معده را خنثی می کنند، عبارت است از:



گاز CO_2 تولید شده در واکنش های بالا، فشار گاز معده را افزایش می دهد و شخص را وادار به بادکلومی کند.



روش‌های اندازه‌گیری pH

pH سنج‌های دیجیتالی



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

روش بسیار دقیقی برای اندازه‌گیری غلظت یون هیدرونیوم موجود در یک محلول وجود دارد که به کمک pH سنج‌های دیجیتال انجام می‌گیرد. این pH سنج‌ها با تقویت ولتاژ کوچکی که با وارد کردن الکترود درون محلول ایجاد می‌شود و نمایش نتیجه روی صفحه نمایشگر، مقدار pH آن محلول را مشخص می‌کنند (شکل ۸).

شناساگرها

دسته‌ای از ترکیب‌های رنگی محلول در آب هستند که می‌توانند در pH های مختلف رنگ‌های گوناگونی داشته باشند. با کمک محلول این مواد رنگی که شناساگرها اسید-باز نامیده شده‌اند، می‌توان pH تقریبی یک محلول را اندازه‌گرفت یا تغییرات pH در آن را آشکار کرد (شکل‌های ۹ و ۱۰).



شکل ۹- نوار کاغذی سیر شده با متیل سرخ. این شناساگر در محیط‌های اسیدی به رنگ سرخ و در محلول‌های بازی به رنگ زرد درمی‌آید.



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

متیل سرخ و فنول فتالئین از جمله مهم‌ترین شناساگرها اسید-باز هستند (شکل ۱۱).

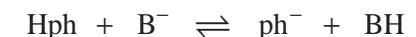


شکل ۱۱- تغییر رنگ شناساگرها در محلول اسیدی و بازی. (الف) متیل سرخ در محلول اسیدی، (ب) متیل سرخ در محلول بازی، (پ) فنول فتالئین در محلول بازی



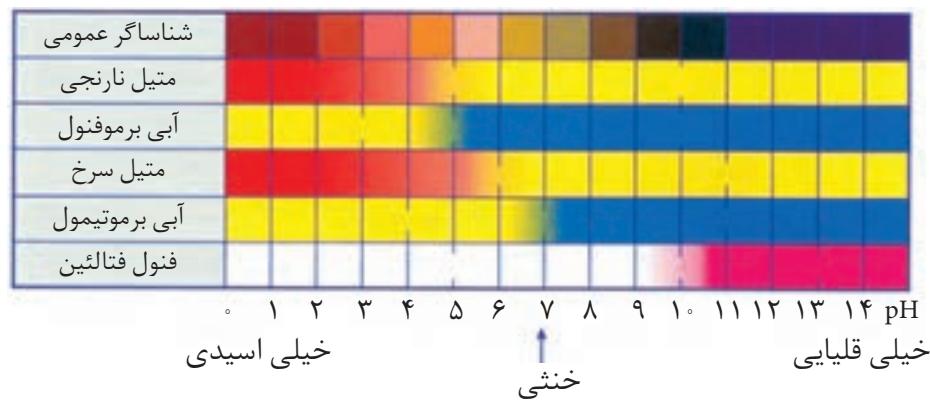
بیشتر بدانید

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 درواقع 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 فنول‌فتالئین (Hph) می‌بینید.



اسید مذووج شکل یونی
باز شکل مولکولی
(بی‌رنگ) (ارگوانی)

با توجه به این تعادل، فنول‌فتالئین 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 H_3O^+ (aq) را از غلظت اسید محاسبه کرد و در معادله pH قرار داد.

نمونه حل شده

pH محلول 1×10^{-3} mol.L⁻¹ ۴٪ هیدروکلریک اسید را به دست آورید.

پاسخ

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



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



$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{HCl}]_{\text{آغازی}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4/0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

با قراردادن این مقدار در معادله pH خواهیم داشت:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(4/0 \times 10^{-3})$$

$$\text{pH} = 2/4$$

محاسبه pH محلول اسیدهای ضعیف

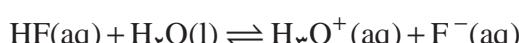
همان طوری که گفته شد هیدروفلوریک اسید، یک اسید ضعیف است و به محض حل شدن در آب به حالت تعادل می‌رسد. تعادلی که میان مولکول‌های یونیده نشده HF(aq) با یون‌های F⁻(aq) و H₃O⁺(aq) برقرار می‌شود. در این تعادل غلظت یون H₃O⁺(aq) بسیار اندک است. غلظت این یون را می‌توان به کمک درصد یونش و از روی غلظت اسید به دست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

نمونه حل شده

pH محلول ۱/۰ mol.L⁻¹ هیدروفلوریک اسید را به دست آورید. درصد یونش این اسید در این محلول ۲/۴ درصد است.

پاسخ

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



غلظت HF(aq) پیش از برقراری تعادل ۱/۰ 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.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HF}] \times \alpha$$

$$= \underbrace{1/0 \text{ mol.L}^{-1} \text{HF}}_{\text{غلظت اسید}} \times \underbrace{\frac{2/4 \text{ mol H}_3\text{O}^+ \text{ یا F}^-}{1.0 \text{ mol HF}}}_{\text{درصد یونش}}$$

$$= 2/4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

با قراردادن این مقدار در معادله pH خواهیم داشت:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(2/4 \times 10^{-3})$$

$$\text{pH} = 1/6$$



خود را بیازمایید

pH هر یک از محلول‌های زیر را حساب کنید.

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

ب) محلول $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ هیدروسیانیک اسید با درصد یونش برابر با ۲٪

درصد.

فکر کنید

آزمایش نشان می‌دهد که خود-یونش آب فرایندی گرماگیر است از این‌رو 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 25°C بیشتر از دمای 100°C است.

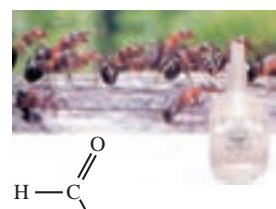
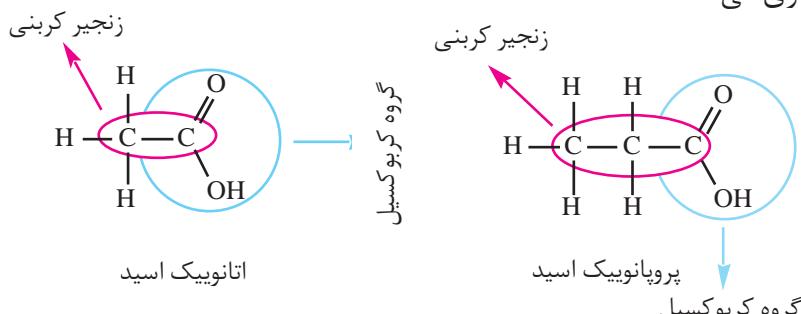
با این وجود، آب جوش همچنان خنثی است. چرا؟ توضیح دهید.

همچون دانشمندان

کربوکسیلیک اسیدها دسته‌ای از ترکیب‌های آلی هستند که یک یا چند گروه عاملی کربوکسیل (-COOH) دارند. متانویک اسید (HCOOH) ساده‌ترین کربوکسیلیک اسید و اتانویک 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 اوپیک اسید به نام زنجیر کربنی آنها نام‌گذاری می‌کنند.



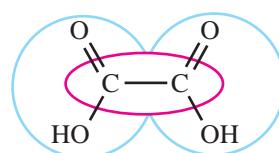
متانویک اسید یکی از موادی است که بر اثر گرگش مورچه وارد بدن شده، باعث سوزش و خارش در محل گزیدگی می‌شود. این اسید در سال ۱۶۷۰ کشف شد و چون از تقطیر مورچه سرخ به دست می‌آمد نام فورمیک اسید یا جوهر مورچه بر آن نهادند. در زبان لاتین به مورچه، فورمیکا می‌گویند.



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

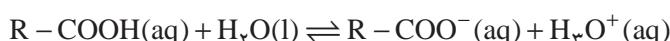


ریواس و اسفناج دارای اکزالیک اسیدند. این اسید‌آلی دو پروتوندار به جوهر ترشک معروف است. نمک‌های آن اکزالات نام دارد. کلسیم اکزالات یکی از سازنده‌های اصلی سنگ‌های کلیه است.



اتان دی اوپیک اسید (اکزالیک اسید)

کربوکسیلیک اسید‌ها اسیدهای ضعیفی هستند و براثر 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_3COOH	اتانوپیک اسید
	$1/4 \times 10^{-5}$	CH_3CH_2COOH	پروپانوپیک اسید
	$2/4 \times 10^{-3}$	FCH_3COOH	فلوئورواتانوپیک اسید
	$1/4 \times 10^{-3}$	$ClCH_3COOH$	کلرواتانوپیک اسید
	$1/2 \times 10^{-3}$	$BrCH_3COOH$	برموواتانوپیک اسید
	5×10^{-2}	$Cl_2CHCOOH$	دی‌کلروواتانوپیک اسید
	$2/2 \times 10^{-1}$	Cl_3CCOOH	تری‌کلروواتانوپیک اسید

- در این مجموعه، قوی‌ترین اسید و ضعیف‌ترین اسید کدام‌اند؟
- با نوشتن فرمول شیمیایی باز مزدوج هریک از این اسید‌ها، ستون چهارم این جدول را کامل کنید.

- 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 پس‌گرفتن پروتون از خود نشان می‌دهد. در واقع این آنیون تمایل بیشتری برای



باقی ماندن به صورت پون آب یوشیده دارد.

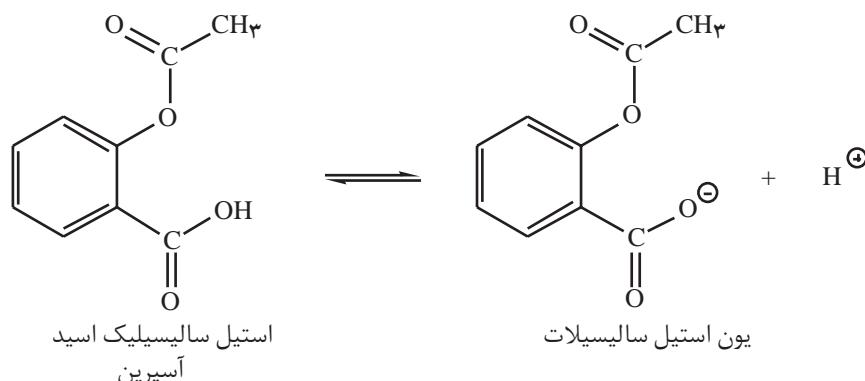
۴- تأثیر افزایش تعداد اتم‌های کلر پر قدرت اسیدی اتانوپیک اسید را توجیه کنید.

۵- با توجه به داده‌های این جدول آیا می‌توانید مقدار $K_{\text{ای ای تری فلوئورواتانویک اسید}}$

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

بیشتر بدانید

آسپرین (استیل سالیسیلیک اسید) اسیدی نسبتاً ضعیف است. از این‌رو، می‌تواند به دیواره داخلی معده آسید برساند.

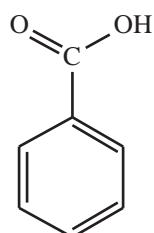


اگر غلظت یون (H^+) در معده زیاد باشد، این اسید تنها به مقدار ناچیزی یونیده می‌شود. مولکول استیل سالیسیلیک اسید می‌تواند به درون غشاء سلول‌های سازندهٔ دیوارهٔ معدهٔ نفوذ کند. از آنجا که درون غشاء یادشدهٔ مولکول‌های آب وجود دارد، مولکول استیل سالیسیلیک اسید به وسیلهٔ مولکول‌های آب آپووشیده شده، به یون‌های (H^+) و آنیون استیل سالیسیلات یونیده می‌شود. این گونه‌های یونی در بخش‌های درونی غشا به دام می‌افتدند. به این ترتیب، با افزایش تدریجی غلظت این یون‌ها، ساختار غشا ضعیف و سرانجام خون‌ریزی آغاز می‌شود. براثر مصرف یک قرص آسپیرین، تقریباً ۲ میلی لیتر 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 الكل در معده موجب انحلال بیشتر استیل سالیسیلیک اسید در غشا و دریه، آن خون‌ریزی شدیدتر ممکن شود.

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 - بیک اسید از نام اسیدهای آلی و افزودن پسوند- آت باز مزدوج حاصل از تفکیک یونی آنها را نام‌گذاری می‌کنند. برای مثال، یون اثانوآت باز مزدوج اثانویک اسید است.



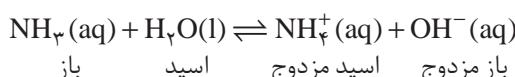
بِنْزُوپِیک اسید یک کربوکسیلیک اسید آروماتیک است که در تمشک و پوسته برخی درختان یافت می‌شود. از این اسید و برخی نمک‌های آن به عنوان محافظت مواد غذایی و ضد اکسایش نوشابه‌ها، سس‌ها و آب میوه‌ها استفاده می‌شود.



بازهای معروفی مانند NaOH و KOH بسیار قوی هستند. Ba(OH)₂ و Ca(OH)₂ نیز با آنکه انحلال پذیری کمی دارند باز قوی به شمار می‌آیند؛ زیرا بر اثر انحلال مقدار کافی یون هیدروکسید در محلول آزاد می‌کنند. محلول آبی آمونیاک و همه بازهای آلی که به مقدار اندکی در آب یونیده می‌شوند، از جمله بازهای ضعیف به شمار می‌آیند. این بازها طی یک واکنش تعادلی با آب، یون‌های هیدروکسید تولید می‌کنند.

ثابت یونش بازها

با دقت به معادله زیر نگاه کنید.



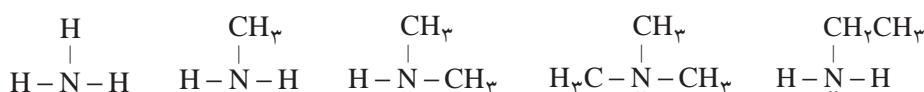
عبارة ثابت تعادل برای این واکنش تعادلی به صورت زیر نوشته می‌شود.

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

مقدار K_b را ثابت یونش باز می‌گویند. برای بازها نیز در دما و غلظت یکسان، هرچه مقدار K_b بزرگ‌تر باشد، باز قوی تراست و یون بیشتری در حالت محلول تولید می‌شود.

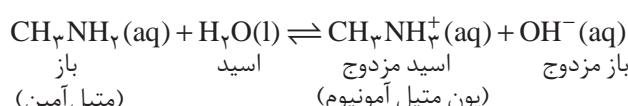
فکر کنید

آمین‌ها دسته‌ای از ترکیب‌های آلی هستند که شباهت بسیاری به آمونیاک دارند. آمین‌ها از آمونیاک و با جایگزین کردن یک، دو یا سه اتم هیدروژن آن با گروه آلکیل به دست می‌آورند.



اتیل آمین تری‌متیل آمین دی‌متیل آمین آمونیاک

آمین‌ها بازهای ضعیفی هستند و با پذیرفتن یک پروتون به یون آلکیل آمونیوم تبدیل می‌شوند.



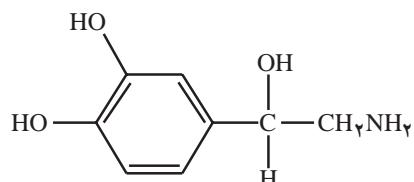
با دقت به داده‌های جدول صفحهٔ بعد نگاه کنید. به نظر شما کدام یک از جفت آمین‌های داده شده، باز ضعیف‌تری است؟ از این مقایسه‌ها چه نتیجه‌ای می‌گیرید؟



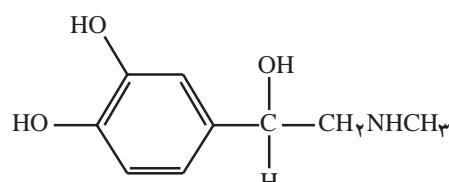
K_b	فرمول شیمیایی	آمین
$1/8 \times 10^{-5}$	NH_2	آمونیاک
$4/2 \times 10^{-5}$ $5/9 \times 10^{-4}$	CH_2NH_2 $(\text{CH}_2)_2\text{NH}$	متیل آمین دی متیل آمین
$4/3 \times 10^{-5}$ $8/6 \times 10^{-4}$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$	اتیل آمین دی اتیل آمین

بیشتر بدانید

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

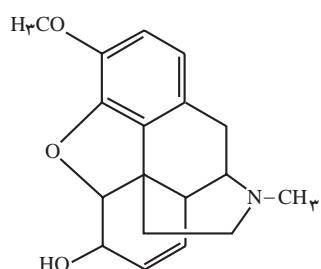


نوراپینفرین

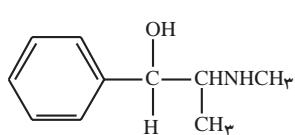


آدرنالین

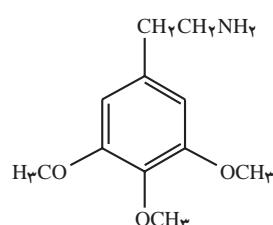
ادرین آمینی است که چینی‌ها بیش از ۲۰۰۰ سال پیش، به عنوان دارویی برای رفع گرفتگی مجاری تنفسی به کار می‌بردند. سرخ‌پوستان مکزیکی نیز از مسکالین به عنوان داروی آرام‌بخش استفاده می‌کردند. این مادهٔ قرن‌ها از کاکتوس‌های مکزیکی استخراج می‌شد.



کُدین

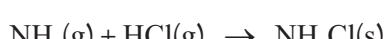


ادرین

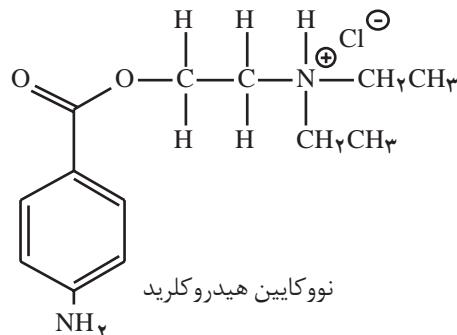


مسکالین

کُدین 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 بدست می‌آید.



به این ترتیب آمین‌ها را می‌توان به آسانی پروتون دار کرد. نمک به دست آمده را به صورت 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 نوکایین 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 گسترۀ کاربرد این‌گونه داروها را افزایش می‌دهد.



محاسبۀ pH محلول بازهای قوی

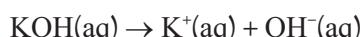
همانند اسیدهای قوی، pH محلول آبی بازهای قوی را نیز می‌توان از روی غلظت باز تعیین کرد.

نمونه حل شده

pH محلول 1 mol.L^{-1} پتاسیم هیدروکسید را در آب به دست آورید.

پاسخ

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



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

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

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



پناہ رائیں:

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (5.0 \times 10^{-4})$$

$$pH = 13/3$$

خود را بیاز ماید

- ۱- pH $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ باریم هیدروکسید را در آب حساب کنید.

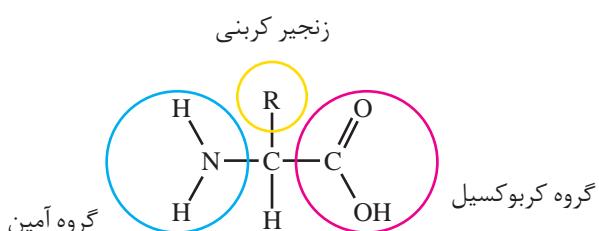
۲- pH محلولی از سدیم هیدروکسید در آب 11° است. غلظت مولی این محلول را به دست آورید.

آمینو اسید ہا

همان طوری که از نام آمینواسید بر می‌آید این ترکیب‌های آلی، هم یک گروه بازی (NH₂)- و هم یک گروه اسیدی (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 (NH₂-) روی همان کربنی قرار دارد که گروه کربوکسیل (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 آمینو اسید طبیعی وجود دارد. این آمینو اسیدها تنها در گروه R با هم تفاوت دارند. بدین نیمی از این آمینو اسیدها را می سازد و نیمی دیگر را از طریق مصرف مواد غذایی مناسب تأمین می کند.



ف موأ همگانه آلفا-آمينواسیدها

فکر کند

جدول صفحهٔ بعد برخی ویژگی‌های گلی‌سین (آمینواتانوییک اسید) در مقایسه با یک کربوکسیلیک اسید و یک آمین (با جرم مولی نزدیک به هم) را نشان می‌دهد. تفاوت د، نقطهٔ ذوب و انحلای بذری، گلی‌سین، ا، با دو مادهٔ دیگ توحیه کنید.



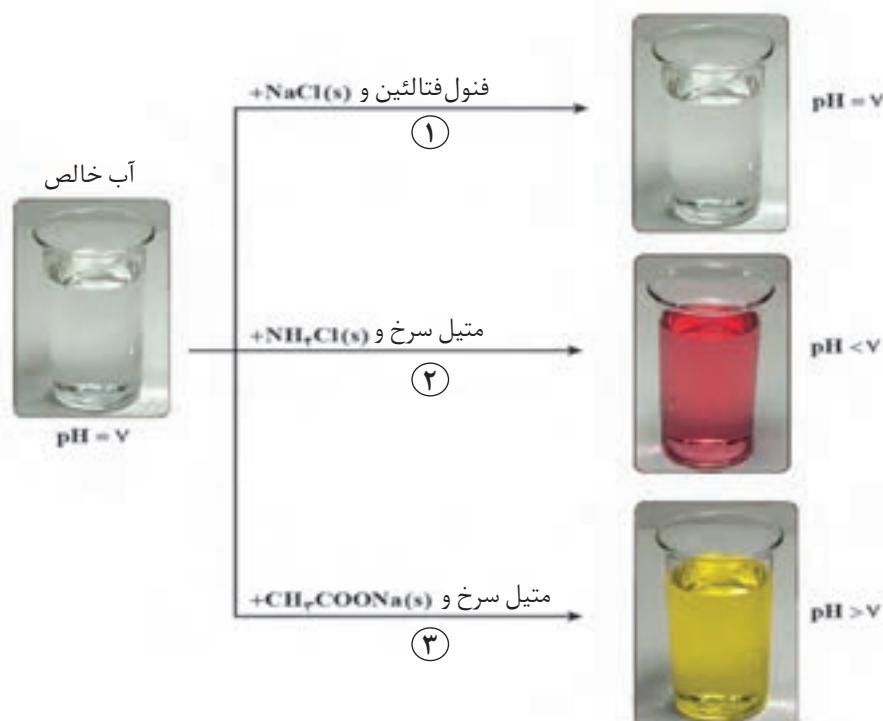
نام ترکیب آلی	فرمول شیمیایی	جرم مولی (g.mol ⁻¹)	نقطه ذوب (°C)	انحلال پذیری در اتانول (25°C)
گلیسین	H ₂ NCH ₂ COOH	75	232	نامحلول
پروپانویک اسید	CH ₃ CH ₂ COOH	74	-21	زیاد
بوتیل آمین	CH ₃ (CH ₂) ₂ NH ₂	73	-50/5	بسیار زیاد

نمک‌های اسپیدی، بازی و خنثی

از شیمی ۲ به یاد دارید که نمک‌ها، ترکیب‌های یونی هستند که در آنها کاتیون‌ها و آنیون‌ها با آرایشی منظم کنار هم چیده شده‌اند. بسیاری از نمک‌ها در آب حل شده و یون‌های سازنده آنها به صورت آبپوشیده در سرتاسر محلول پخش می‌شوند. به نظر شما این یون‌ها با مولکول‌های آب پیرامون خود واکنش می‌دهند؟

فکر کنید

شکل زیر، pH محلول نمک‌های سدیم کلرید، آمونیوم کلرید و سدیم استات را در دما و غلظت یکسان نشان می‌دهد.



- شکل‌ها را به دقّت 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 شمارهٔ (۲) با محلول شمارهٔ (۱) را به کدام یون نسبت می‌دهید؟

پ) چنان‌که بدانید واکنش یون‌ها با آب موجب تغییر pH محلول می‌شود، با نوشتند معادلهٔ واکنش تعادلی یون آمونیوم با آب، علت اسیدی شدن محلول شمارهٔ (۲) را توضیح دهید.

ت) تفاوت pH محلول شمارهٔ (۳) با محلول شمارهٔ (۱) را به کدام یون نسبت می‌دهید؟
معادلهٔ 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 ییدید و پتاسیم به ترتیب به اسید قوی HI و باز قوی KOH تعلق دارند.

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

خود را بیازمایید

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



راهنمایی:

HF, HCN	اسیدهای ضعیف
HNO ₃ , HBr	اسیدهای قوی
NaOH, KOH	باز قوی
NH ₃	باز ضعیف

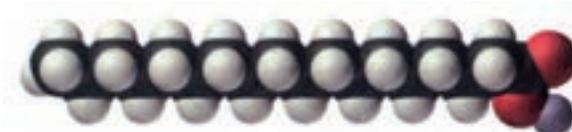
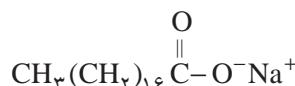


فکر کنید

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



صابون‌های جامد را با فرمول همگانی RCOONa نمایش می‌دهند که در آن R ، $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ کربن دارد.



با افزودن چند قطره فنول فتالئین به محلول آب صابون، رنگ آن ارغوانی می‌شود.

دلیل این تغییر رنگ را توضیح دهید.

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

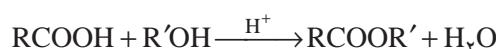


متیل اتانوات

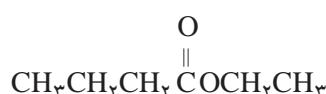
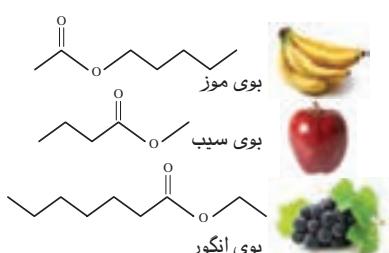


طعم یک مادهٔ غذایی و میوهٔ از کنار هم قرار گرفتن شمار زیادی از ترکیب‌های شیمیایی ایجاد می‌شود. برای مثال، پرتوال دارای ۲۵ نوع مادهٔ شیمیایی است که با هم طعم آن را می‌سازند. استرها از ترکیب‌های اصلی سازندهٔ طعم و بوی مواد غذایی هستند. شیمی‌دان‌ها با شناسایی اجزای سازندهٔ طعم‌های گوناگون، آنها را در آزمایشگاه سنتز می‌کنند.

۲- استرهای را می‌توان در آزمایشگاه و صنعت از واکنش کربوکسیلیک اسید با الکل تهیه کرد.



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



نام الکل و کربوکسیلیک اسید سازندهٔ این استر را بنویسید.

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



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 پذیربودن این دسته از کربوکسیلات‌ها در آب، باعث شده است که به عنوان نگهدارنده مواد غذایی کاربرد کسترده‌ای در صنایع غذایی بیابند.

بی‌تردید روی بسته‌بندی بسیاری از مواد غذایی نمادهایی مانند E۲۱۲ 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.

نام	عدد E	کاربرد به عنوان نگهدارنده
سوربیک اسید	E۲۰۰	نوشابه‌های گازدار و انواع کیک‌ها
سدیم سوربات	E۲۰۱	ضد کپک در ماست، پنیر و سس مایونیز
پتاسیم سوربات	E۲۰۲	
بنزویک اسید	E۲۱۰	آب میوه، نوشابه‌های گازدار و انواع سس‌ها
سدیم بنزوآت	E۲۱۲	رب گوجه فرنگی
پتاسیم بنزوآت	E۲۱۳	

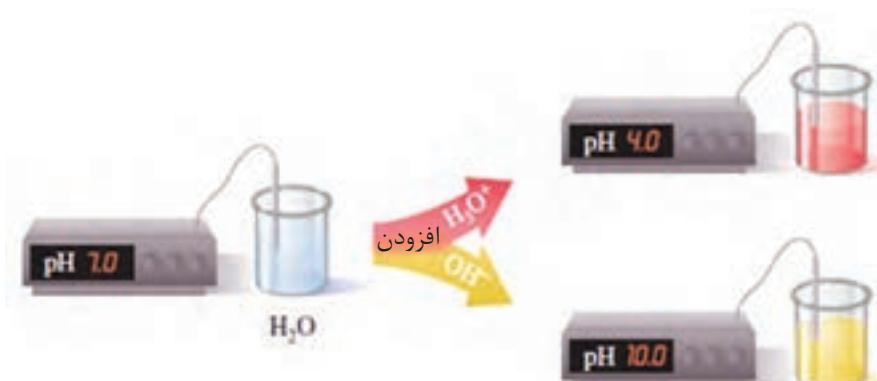
شیمی و زندگی

تعادل اسید و باز در خون

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

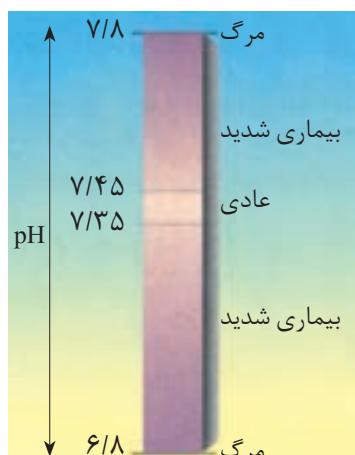


گلبول‌های قرمز در بازه کوچکی از pH کارایی دارند.



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





(الف) تغییر pH خون



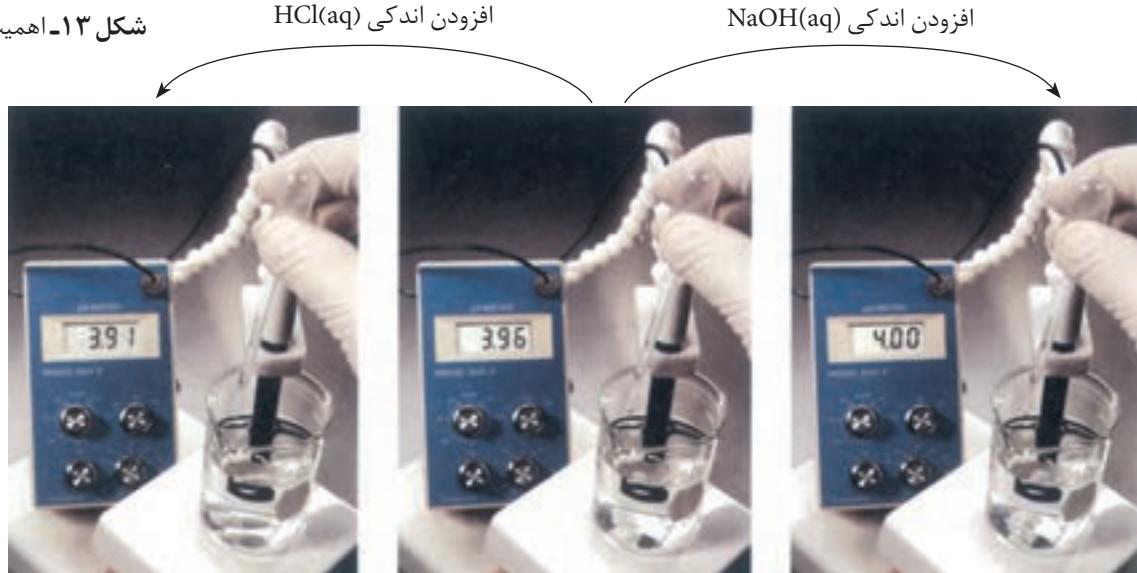
ب) خون انسان

شکل ۱۳- اهمیت pH خون انسان

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).

همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌کنید، pH خون سالمندان برازه ۷/۴۵-۷/۳۵ 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؟

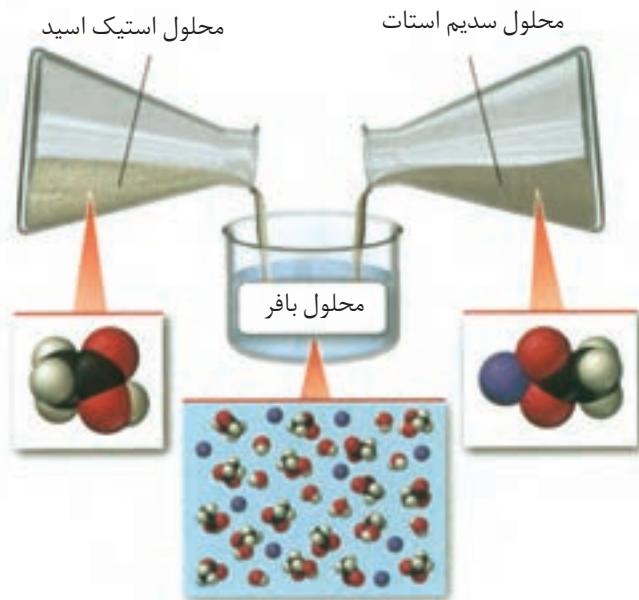
برای پاسخ به این پرسش‌ها، شیمی دان‌ها با انجام آزمایش‌های گوناگون، دریافته‌اند که در آزمایشگاه می‌توان محلول‌هایی تهیه کرد که در برابر تغییر pH مقاومت می‌کنند. به طوری که با افروden اندکی اسید قوی یا باز قوی به آنها، pH تغییر آشکاری نخواهد کرد. این نوع محلول‌ها، محلول بافر نام دارند (شکل ۱۴).



شکل ۱۴- افروden 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).

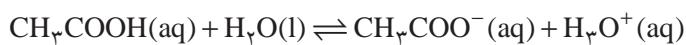




شکل ۱۵- تهیهٔ یک محلول بافر

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:

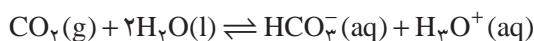


افزودن اندکی یون هیدرونیوم (اسید قوی) به این سامانه، تعادل را در جهت مصرف این یون تا حدّ امکان یعنی در جهت برگشت جابه‌جا می‌کند. به‌طوری که $[\text{H}_3\text{O}^+]$ نسبت به حالت آغازی تغییر چندانی نمی‌کند. همچنان افزودن اندکی یون هیدروکسید (باز قوی) به این سامانه تعادلی سبب می‌شود $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 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، سامانهٔ بافری نام دارد.

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

خود را بیازمایید

خون انسان دارای سامانهٔ 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

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

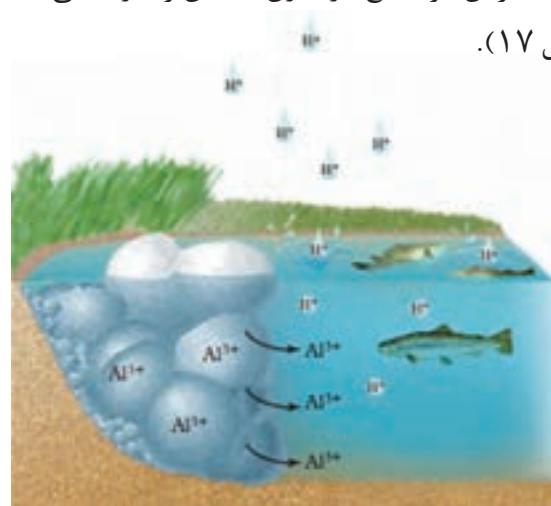
خاک‌های کشاورزی، مواد معدنی گوناگونی دارند. همچنین نوع و مقدار مواد معدنی آنها با یکدیگر تفاوت دارند. از این رو، میزان اسیدی بودن آنها نیز متفاوت است. برای نمونه، خاک‌هایی که آهک زیادی دارند، بازی هستند؛ چرا؟ pH اغلب خاک‌های کشاورزی در بازه ۶/۵ - ۷/۵ است و بیشتر گیاهان نیز در این خاک‌ها بهتر رشد می‌کنند؛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



شکل ۱۶- برخی گیاهان

افزایش کودها، بارش باران‌های اسیدی، ورود آلاینده‌های SO_x و NO_x به هوای کره 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



مطلوب گفته شده نشان می دهد که شیمی به کشاورزان کمک می کند تا بتوانند با کنترل pH خاک، فراورده های مرغوب تر و بیشتری تولید کنند. همچنین با تکیه بر این دانش می توان کودهای شیمیایی مناسبی تولید کرد تا در آمایش زمین مورد استفاده قرار گیرد.



pH>7

فکر کنید

نوعی فاضلاب صنعتی به یک زمین کشاورزی راه یافته است. بررسی ها نشان می دهد که این فاضلاب حاوی یون فلزهای واسطه و به طور عمدۀ Fe^{3+} است.

(الف) pH خاک این زمین چه تغییری می کند؟ توضیح دهید.
 (ب) برای رفع این مشکل چه پیشنهادی دارید؟ توضیح دهید.



pH<7

شکل ۱۸- اثر pH روی رنگ
گل گیاه ادریسی

بیشتر بدانید

افزودن بیش از حد کودهای حیوانی و شیمیایی به خاک های کشاورزی سبب آلودگی محیط زیست می شود، زیرا برخی مواد آنها به آب های زیرزمینی راه پیدا می کنند و در پایان به رودخانه ها و دریاها وارد می شوند. چنین پدیده ای زندگی آبزیان را به خطر می اندازد.

از سوی دیگر افزایش یون های نیترات در آب ها، سبب رشد جلبک ها می شود. جلبک ها پس از مردن در ته دریاچه ها و دریاها توسط باکتری ها تجزیه می شوند. برای انجام این کار، اکسیژن محلول در آب را مصرف کرده و باعث مرگ و میر ماهی ها خواهد شد. هنگامی که شمار جلبک های مرده بیش از اندازه باشد، باکتری ها همه اکسیژن محلول در آب را مصرف می کنند به طوری که در این شرایط مرگ دسته جمیعی آبزیان رخ می دهد.

نکته دیگر این که نیترات موجود در کودها به N_2O تبدیل شده و به تدریج وارد هوایکره می شوند. این گاز نقش مهمی در کاهش اوزون استراتوسفری و نیز گرمایش جهانی دارد. پژوهش ها نشان می دهند که کیاهان و جانوران، همه نیتروژن موجود در محیط را مصرف نمی کنند و تنها ۱۰ تا ۱۵ درصد آن به مصرف می رسد و باقی مانده به رودخانه ها وارد می شود. از این رو، مقدار نیتروژن تلف شده در مقیاس جهانی بسیار زیاد است. بر اساس یک برآورد علمی سالانه ۱۱۰ میلیارد کیلوگرم نیتروژن برای تولید فراورده های کشاورزی استفاده می شود. با توجه به اینکه هر انسان نزدیک به دو کیلوگرم نیتروژن مصرف می کند و با احتساب جمعیت ۷/۵ میلیارد کره زمین، تنها ۱۶ میلیارد کیلوگرم از نیتروژن مصرف و بقیه اتلاف می شود.

با تنظیم pH خاک باعچه می توان هم زمان گل ادریسی را به رنگ های آبی و صورتی پرورش داد.



بخش ۴

الکتروشیمی



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

انرژی الکتریکی، پر کاربردترین 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 این‌رو، همهٔ کشورهای جهان تلاش می‌کنند راه‌هایی برای تولید انرژی الکتریکی ارزان و پاک بیابند. امروزه بخش عمدهٔ 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 چالش‌کمبود 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 آبکاری اشیای فلزی بهره می‌بردند، اما امروزه انرژی الکتریکی کاربردهای بسیار گستردۀ‌ای 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 مباحثت 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 خطواتی برای موجودات زنده به دنبال خواهد داشت. روش دفع این باتری‌ها باید به گونه‌ای باشد که این مواد آب و خاک را آلوود نسازد. از این رو به جای رها کردن آنها در طبیعت باید به مراکز بازگردانی منتقل شوند.



واکنش‌های اکسایش - کاهش



شکل ۳- زنگ زدن بدنه فولادی کشتی‌های 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.

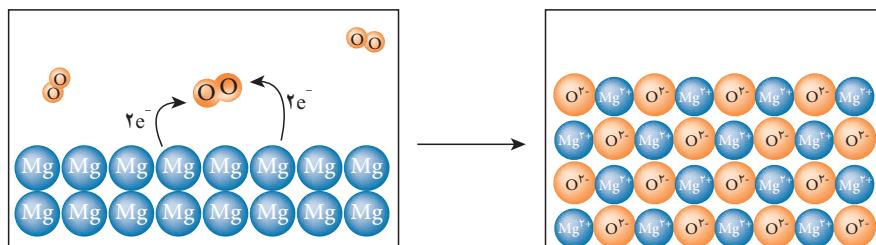
فکر کنید

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

هر نیم واکنش باید هم از نظر تعداد اتم (موازنۀ جرم) و هم از نظر بار الکتریکی موازنۀ باشد.



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

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

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



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

ت) کدام نیم‌واکنش بالا، نیم‌واکنش اکسایش و کدامیک 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 عکس های سیاه و سفید استفاده می شد، حاوی بلورهای بسیار ریز نقره برمی دهد. هنگامی که این فیلم در برابر تابش نور قرار گیرد، سیاه می شود. در این پدیده نیم واکنش های زیر هم زمان رخ می دهند.



الف) با کامل کردن هریک از نیم واکنش ها مشخص کنید کدام گونه اکسایش و کدام یک کاهش یافته است؟

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

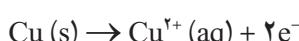
پ) معادله واکنش اکسایش-کاهش را به دست آورید.

موازنۀ واکنش های اکسایش-کاهش

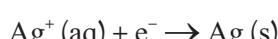
در واکنش های اکسایش-کاهش دو نیم واکنش اکسایش و کاهش، هم زمان و همواره در کنار هم رخ می دهند، به طوری که تعداد الکترون های تولید شده در نیم واکنش اکسایش باید با تعداد الکترون های مصرف شده در نیم واکنش کاهش برابر باشد. برای نمونه، واکنش بین یک تیغۀ مسی با محلول نقره نیترات را در نظر بگیرید.



دو نیم واکنش تشکیل دهنده این واکنش عبارت اند از:



نیم واکنش اکسایش:



نیم واکنش کاهش:

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

دو طرف نیم واکنش کاهش را در عدد ۲ ضرب می کنیم:



محلول نقره نیترات $\text{Ag}^+(aq)$ و $\text{NO}_3^-(aq)$ است. هنگامی که یک تیغۀ مسی درون این محلول قرار می گیرد، واکنش میان $\text{Cu}(s)$ و یون های $\text{Ag}^+(aq)$ و $\text{NO}_3^-(aq)$ بدون تغییر در محلول باقی می ماند و نقش یون تماساگر را دارد.



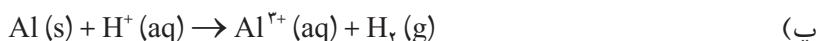
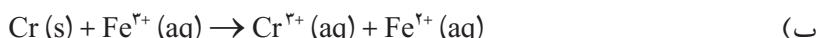


از جمع این نیم واکنش با نیم واکنش اکسایش، معادله موازنه شدهٔ واکنش اکسایش-کاهش یاد شده به دست می‌آید.



خود را بیازمایید

در هر مورد واکنش اکسایش-کاهش داده شده را موازنه کنید (یون‌های تماشاگر حذف شده‌اند).



واکنش فلز مس با محلول نقره نیтрат

انتقال الکترون و عدد اکسایش

در بسیاری از واکنش‌های اکسایش - کاهش، ردیابی مبدأ و مقصد جایه جایی الکترون‌ها و تعیین گونهٔ اکسنده و کاهنده دشوار است. برای نمونه در واکنش زیر هیچ تغییری در تعداد الکترون‌های ظرفیتی اتم‌های درگیر در واکنش مشاهده نمی‌شود. از این‌رو، نمی‌توان گونه‌ای که اکسایش یافته (کاهنده) و یا کاهش یافته (اکسنده) است را تشخیص داد.



شیمی‌دان‌ها با معرفی عدد اکسایش، راه حل مناسبی برای حل این مشکل ارائه کرده‌اند. برای این منظور آنها برای هر اتم موجود در یک گونهٔ شیمیایی، عدد اکسایش ویژه‌ای در نظر گرفته‌اند. عدد اکسایش یک اتم در یک گونهٔ شیمیایی، هم ارز با بار الکتریکی است که به اتم آن عنصر نسبت داده می‌شود، با فرض اینکه همه پیوندهای یونی هستند. برای نمونه، در آهن (II) کلرید، عدد اکسایش آهن برابر با $+2$ و عدد اکسایش کلر برابر با -1 است. با این توصیف هنگامی که یون آهن (II) (Fe^{2+}) به یون آهن (III) (Fe^{3+}) تبدیل می‌شود، اکسایش رخ می‌دهد.

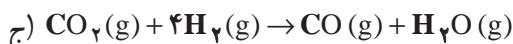
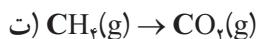
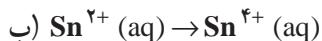
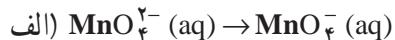


برای اکسایش، عدد اکسایش آهن از $+2$ به $+3$ و حالت اکسایش آن از (II) به (III) تغییر می‌کند. به عبارت دیگر اکسایش با افزایش در عدد اکسایش همراه است (شکل ۴).

شکل ۴. گسترده‌ای از تغییر عدد اکسایش. افزایش عدد اکسایش به معنای از دست‌دادن 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 اتم های موجود در مولکول های داده شده را مطابق نمونه حل شده، تعیین کنید.



روش پیشنهادی:

الف) ساختار الکترون نقطه ای مولکول یا یون موردنظر 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 الکترونگاتیو تر نسبت دهید.

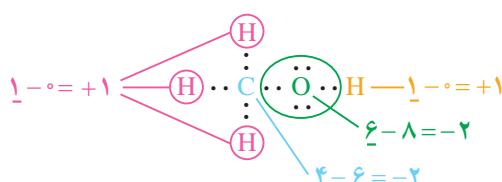
ت) همه الکترون های ناپیوندی روی هر اتم را به همان اتم نسبت دهید.

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

ج) تعداد الکترون های نسبت داده شده را از تعداد الکترون های ظرفیتی اتم یادشده کم کنید. باقی مانده عدد اکسایش اتم موردنظر است.

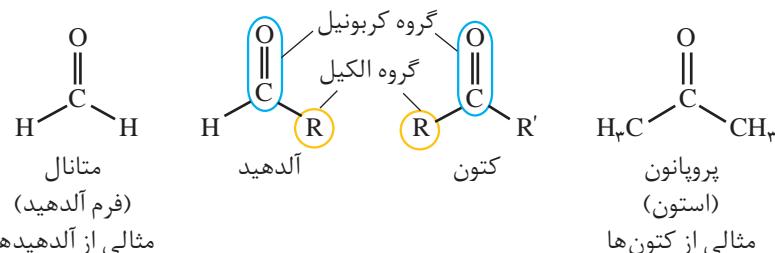
نمونه حل شده

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



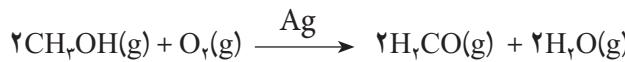
فکر کنید

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



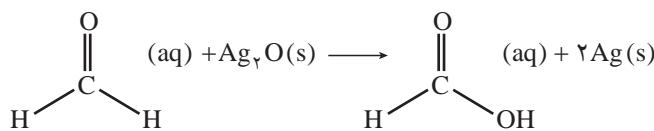
مهم‌ترین تفاوت میان آلدیدها و کتون‌ها وجود اتم هیدروژن متصل به گروه کربونیل در آلدیدهاست. وجود این اتم هیدروژن به آلدیدها خاصیت کاهنده‌گی چشمگیری می‌دهد. در حالی که کتون‌ها این خاصیت را ندارند و در برابر اکسایش مقاومت می‌کنند. با توجه به این مطالب به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید.

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



تغییر عدد اکسایش کربن را در این واکنش تعیین کنید.

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



تغییر عدد اکسایش کربن را در این واکنش تعیین کنید.

رقابت برای داد و ستد الکترون

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



تشکیل آینهٔ نقره‌ای هنگام اکسایش متانال

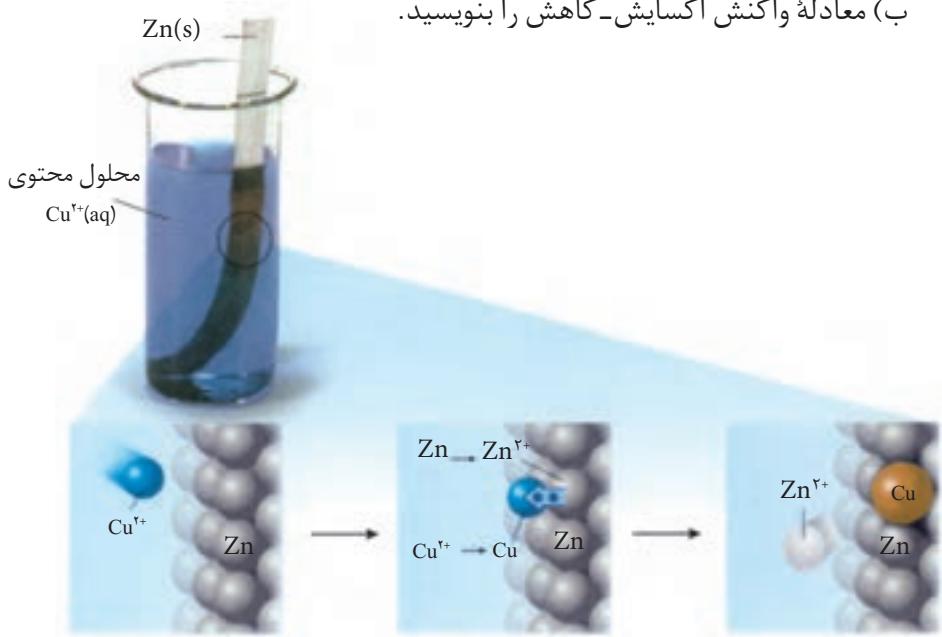
دادن الکترون یا کدام کاتیون‌ها تمایل بیشتری به گرفتن الکtron دارند؟ راهکار عملی چیست؟

فکر کنید

- ۱- 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.



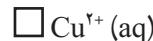
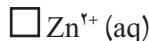
شکل ۵ - فلز نیکل با محلول آبی رنگ دارای یون‌های $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ واکنش می‌دهد. با وارد کردن یک تیغه نیکلی در چنین محلولی رسوب قهوه‌ای مایل به سرخی که همان فلز مس است، روی تیغه نیکلی می‌نشیند. هم‌زمان با آن یون‌های سبز رنگ $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ نیز وارد محلول می‌شوند. از این آزمایش درمی‌یابیم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



- ۲- هرگاه تیغه‌ای از جنس مس را حتی برای مدت طولانی، درون محلول روی سولفات‌های (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؟

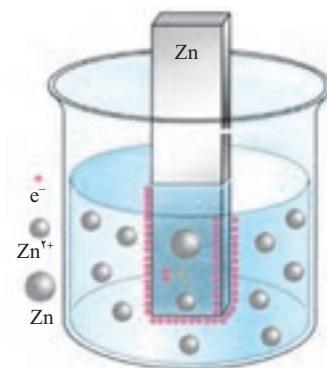


سلول الکتروشیمیایی

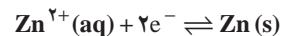
فلزها رساناهای خوبی برای جریان برق هستند. الکترون‌ها با حرکت خود این رسانایی را امکان‌پذیر می‌کنند. در حالی که در محلول‌های الکتروولیت این یون‌ها هستند که با حرکت خود جریان برق را هدایت می‌کنند. رسانای الکترونی و رسانای یونی نام‌هایی هستند که به ترتیب به این نوع رساناهای اطلاق می‌شود. هنگامی که یک رسانای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

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

دريافتيد 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 الکترود گفته می‌شود) می‌گذارند و به صورت یون‌های Zn^{2+} وارد محلول می‌شوند. در نتیجه بین تیغه روی (الکترود) و محلول (الکتروولیت)، اختلاف پتانسیل به وجود می‌آید. پتانسیل الکترودی نامی است که بر این اختلاف پتانسیل نهاده‌اند.



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



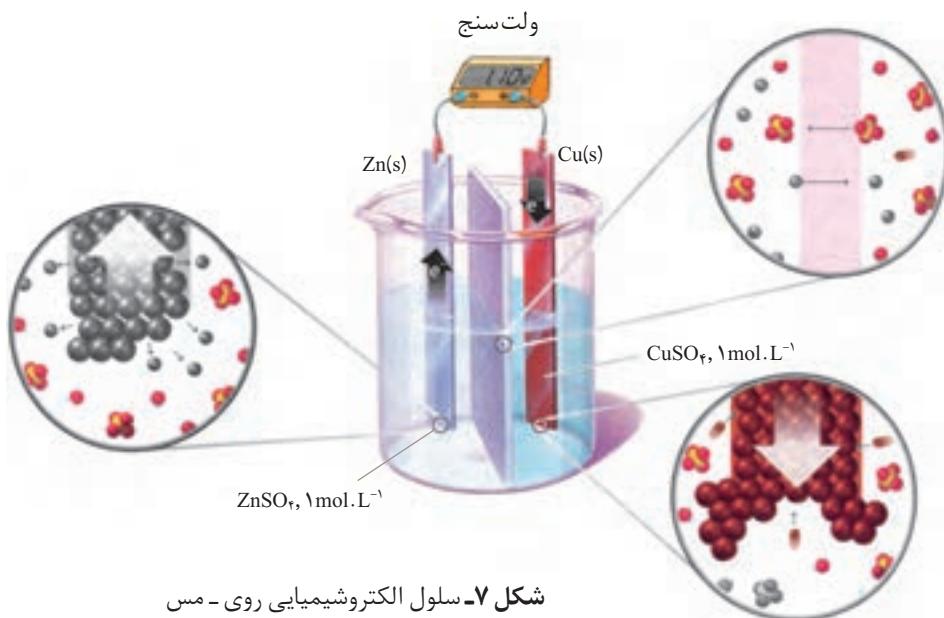
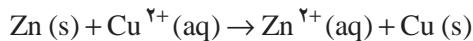
تعادل مشابهی نیز با قراردادن یک تیغه از جنس فلز مس درون محلول آبی دارای یون‌های مس (II) برقرار می‌شود. به این ترتیب با تشکیل نیم سلول مس، پتانسیل الکترودی ویژه‌ای نیز به وجود می‌آید.



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 جانشینی 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 دیواره محکم و متخلخل از یکدیگر جدا شده‌اند. دیواره متخلخل که از جنس سفال، خاک چینی (کائولن)، آزبست یا گرد فشرده شده 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 الکtrood روی به سمت الکtrood مس جریانی از الکtron ها برقرار شده است. این مشاهده نشان دهنده تمایل بیشتر کدام فلز برای از دست دادن الکtron است؟

فکر کنید

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

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



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

۳- آند، الکtroodی است که در آن اکسایش و کاتد، الکtroodی 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 $1/10^{\circ}\text{V}$ است. اگر اختلاف پتانسیل بین دو نیم‌سلول

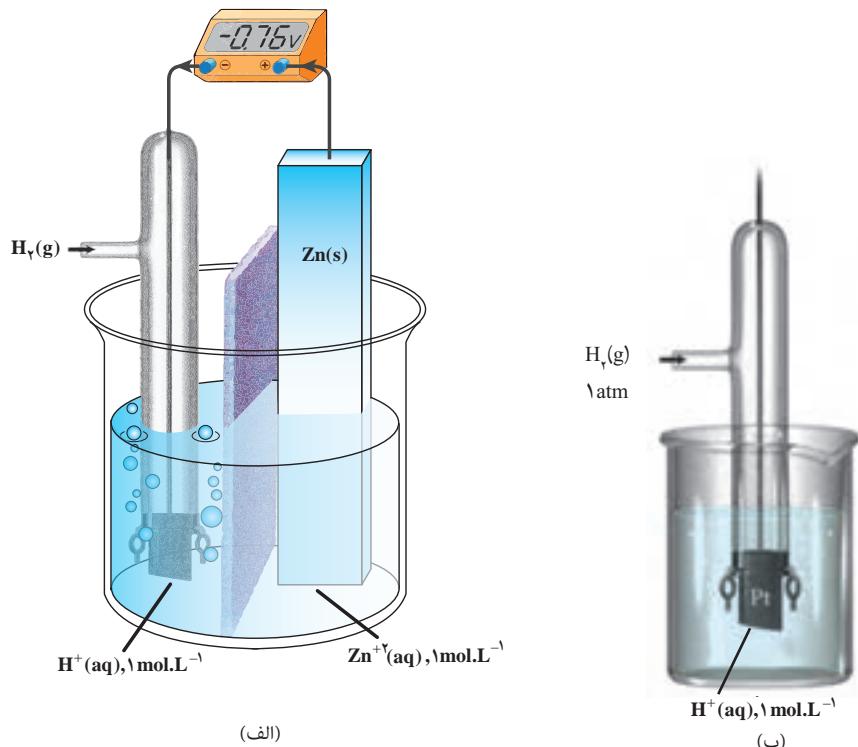


در سلول الکتروشیمیایی نیکل-مس برابر با $V/59$ باشد، قدرت کاهنگی کدام فلز (Ni) یا (Zn) بیشتر است؟ چرا؟

پتانسیل‌های الکترودی استاندارد

هنگامی که دو نیم‌سلول به شکل مناسبی به یکدیگر متصل می‌شوند، یک سلول الکتروشیمیایی به وجود می‌آید. در این سلول الکتروشیمیایی، الکترون‌ها از الکترودی با پتانسیل منفی تر به سمت الکترودی با پتانسیل مثبت‌تر جریان می‌یابند. آنچه به وسیلهٔ ولت‌سنج اندازه‌گیری می‌شود فقط اختلاف پتانسیل میان دو نیم‌سلول یاد شده است. از آنجا که اندازه‌گیری پتانسیل یک الکترود به طور جداگانه ممکن نیست و نسبت دادن یک مقدار مطلق به پتانسیل آن الکترود نیز نتیجه‌ای در برندارد، شیمی‌دان‌ها برای حل این مشکل، یک نیم‌سلول استاندارد انتخاب کردند و مقدار پتانسیل آن را برابر با صفر در نظر گرفتند. این نیم‌سلول استاندارد، الکترود استاندارد هیدروژن (SHE) است (شکل ۸، ب).

مقدار پتانسیل الکترودی استاندارد با یکای ولت (V) گزارش می‌شود. علامت منفی روی صفحهٔ نمایشگر ولت‌سنج نشان می‌دهد که قطب‌های ناهمنام سلول الکتروشیمیایی و ولت‌سنج به هم متصل شده است. از این طریق می‌توان نوع الکترودهای سلول الکتروشیمیایی (کاتد یا آند) را تشخیص داد.



شکل ۸ – (الف) یک سلول الکتروشیمیایی شامل یک الکترود استاندارد هیدروژن و یک نیم‌سلول استاندارد روی. همان‌طوری که دیده می‌شود اختلاف پتانسیل اندازه‌گیری شده، پتانسیل الکترودی استاندارد برای نیم‌واکنش کاوهشی $Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2e^-$ است. (ب) الکترود استاندارد هیدروژن شامل یک الکترود پلاتینی است که در یک محلول اسیدی با $pH = 0$ قرار دارد و گاز هیدروژن با فشار ۱ atm از روی آن عبور داده می‌شود.

در الکترود استاندارد هیدروژن تعادل زیر برقرار است:



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

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

$\text{گونه کاهنده} \rightleftharpoons n e^-$	$E^\circ (\text{V})$
$\text{Na}^+(aq) + e^- \rightleftharpoons \text{Na (s)}$	-2/71
$\text{Mg}^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg (s)}$	-2/38
$\text{Al}^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al (s)}$	-1/66
$\text{Zn}^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn (s)}$	-0/76
$\text{Fe}^{3+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe (s)}$	-0/44
$2\text{H}^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(g)$	0
$\text{Ag}^+(aq) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag (s)}$	+0/80
$\text{Pt}^{4+}(aq) + 4e^- \rightleftharpoons \text{Pt (s)}$	+1/20
$\text{Au}^+(aq) + e^- \rightleftharpoons \text{Au (s)}$	+1/68

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

فکر کنید

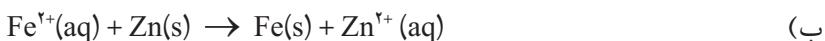
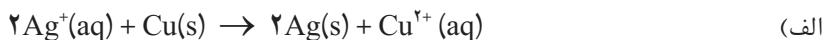
- ۱- علامت منفی یا مثبت پتانسیل کاهشی استاندارد چه معنایی دارد؟ توضیح دهید.
- ۲- با توجه به اختلاف پتانسیل مشاهده شده در سلول الکتروشیمیایی $\text{Zn}-\text{Cu}$ و پتانسیل الکترودی استاندارد Zn^{2+}/Zn , پتانسیل الکترودی استاندارد Cu^{2+}/Cu را محاسبه کنید.



خود را بیازمایید

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

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



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

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

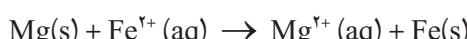
آیا همه واکنش های اکسایش - کاهش، خود به خودی انجام می شوند؟

سری الکتروشیمیایی کمک می کند تا بتوان واکنش پذیری فلزها را با هم مقایسه کرد؛ به دیگر سخن انجام پذیر بودن یا نبودن واکنش های میان آنها را پیش بینی کرد. برای این کار کافی است سلول E° را برای سلولی محاسبه کرد که واکنش اکسایش - کاهش یاد شده در آن رخ می دهد. اگر مقدار سلول E° مثبت باشد، واکنش انجام پذیر است. به عبارت دیگر، از چپ به راست خود به خودی است؛ در حالی 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 واکنش های دیگر نیز قابل تعمیم است.

نمونه حل شده

آیا فلز منیزیم می تواند آهن را از محلول آبی دارای یون های آهن (II) خارج کند؟ پاسخ

این توانایی در صورتی است که واکنش زیر انجام پذیر باشد.



۱- نخست آند و کاتد سلول الکتروشیمیایی ویژه ای را تعیین می کنیم که واکنش

یادشده می‌تواند در آن رخ دهد.

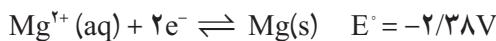


آند (واکنش اکسایش)



کاتد (واکنش کاهش)

۲- پتانسیل کاهشی استاندارد هریک از نیم‌سلول‌های این سلول‌الکتروشیمیایی را از جدول ۱ استخراج می‌کنیم.



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

$$E^\circ_{\text{سلول}} = E^\circ_{\text{آند}} - E^\circ_{\text{کاتد}} = -0/44\text{V} - (-2/38\text{V})$$

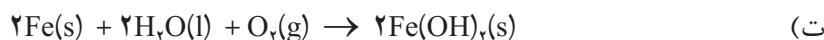
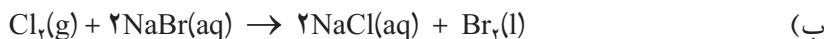
$$E^\circ_{\text{سلول}} = +1/94\text{V}$$

از آنجا که $E^\circ_{\text{سلول}}$ 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 کاهشی استاندارد، انجام پذیر بودن یا نبودن هریک از واکنش‌های زیر را در شرایط استاندارد پیش‌بینی کنید.

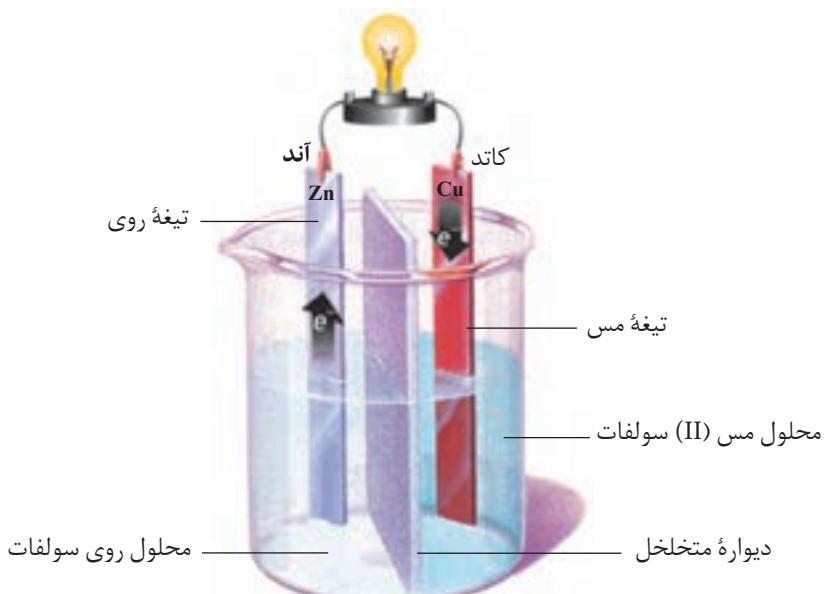


انواع سلول‌های الکتروشیمیایی

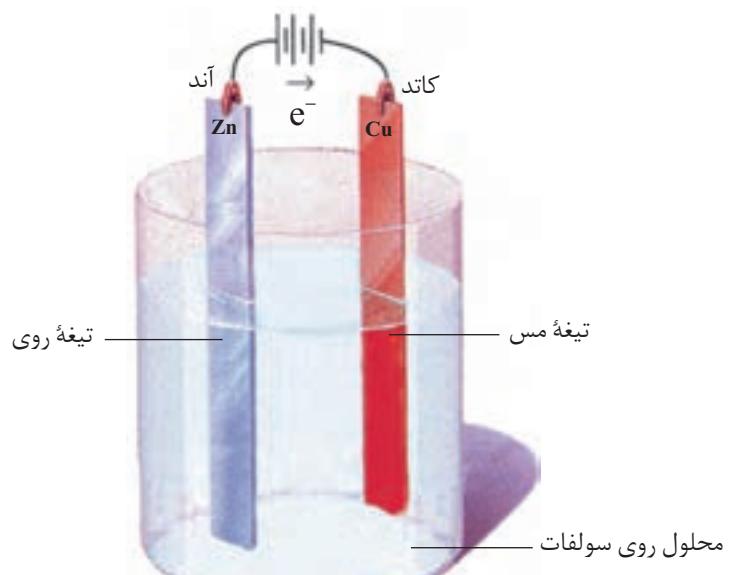
سلول‌های الکتروشیمیایی را به دو دسته طبقه‌بندی می‌کنند. دستهٔ نخست که به سلول‌های گالوانی شهرت دارند، سلول‌هایی هستند که هر دو نیم واکنش الکترودی آنها به طور خود به خود انجام می‌گیرد و بر اثر وقوع آنها انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود، (شکل ۹). در حالی که در دستهٔ دوم که سلول‌های الکتروولیتی 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 دلخواه رانده می‌شوند (شکل ۱۰).

به سلول‌های گالوانی، سلول‌های ولتاژی نیز می‌گویند.





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 الکتروولیتی. با اعمال یک ولتاژ بیرونی نیم واکنش‌های الکتروودی 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 می‌نشینند.

أنواع 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

سوختی از جمله سلول‌های نوع اول هستند. این نوع سلول‌ها با تمام شدن واکنش دهنده‌های موجود در آنها غیرفعال می‌شوند و امکان شارژ یا پر کردن دوباره آنها وجود ندارد؛ در حالی که سلول‌های نوع دوم که شامل سلول‌های انباره‌ای (مانند باتری خودرو) و باتری‌های قابل شارژ هستند را می‌توان بارها شارژ کرد و مورد استفاده قرار داد.

باتری‌های نوع دوم به هنگام شارژ شدن یک سلول الکتروولیتی هستند. در واقع حین شارژ شدن با عبور یک جریان الکتریکی واکنش‌های خودبه‌خودی انجام شده در مرحله تولید برق در جهت معکوس رانده می‌شود.

بیشتر بدانید

باتری‌های خشک: باتری لکلانشه و باتری قلیایی

باتری لکلانشه از جمله باتری‌های خشک و یکی از پرکاربردترین باتری‌های نوع اول است. همان‌طوری که در (شکل الف) ملاحظه می‌کنید، این باتری شامل یک ظرف از جنس روی است که درون آن با خمیر مرتوبی از NH_4Cl و ZnCl_2 پر شده، یک میله‌ای گرافیتی که با لایه‌ای از جنس MnO_2 پوشیده شده است در وسط این باتری و در میان خمیر مرتوب جای گرفته است.

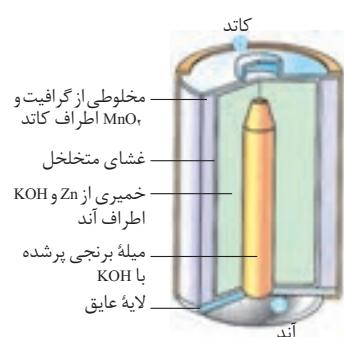
از معایب باتری لکلانشه تولید گازهای H_2 و NH_3 در اطراف الکترودها به هنگام تولید جریان است.

این گازها با همان سرعتی که تولید می‌شوند، از بین نمی‌روند. از این‌رو، با ایجاد لایه‌ای عایق روی سطح الکترودها، باتری را با کاهش ولتاژ رو به رو می‌کنند.

باتری‌های قلیایی نمونه‌دیگری از باتری‌های خشک هستند، شکل ب. خمیر KOH موجود در این نوع باتری‌ها خاصیت بازی شدیدی به الکتروولیت می‌دهد. باتری قلیایی مانند باتری لکلانشه ولتاژی معادل ۱/۵ ولت تولید می‌کند. با این تفاوت که در این باتری گازی تولید نمی‌شود و واکنش جانبی ناخواسته‌ای نیز رخ نمی‌دهد. از این‌رو، می‌توان در مدت به نسبت طولانی‌تری جریان الکتریکی زیادی از آن گرفت بدون آنکه ولتاژ باتری کاهش چشمگیری پیدا کند.



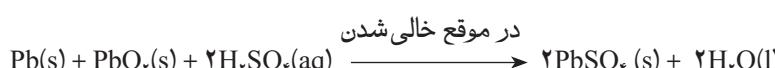
شکل (الف) یک باتری خشک از نوع قدیمی کربن - روی معروف به باتری لکلانشه



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



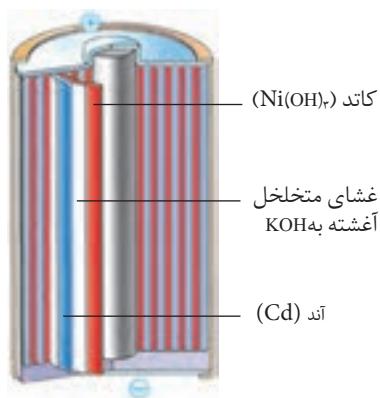
شکل (پ) باتری خودرو



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



می شود. در یک شرایط مناسب برای نگهداری، باتری سربی فرایند دو طرفه خالی و پرشدن هزارها باز انجام پذیراست.



شکل ت) یک باتری نیکل - کادمیم، این نوع، ولتاژی برابر $1/25V$ تولید می کند.

باتری های نیکل - کادمیم

باتری های نیکل - کادمیم نمونه دیگری از باتری های نوع دوم هستند، شکل ت. در این باتری ها آند از جنس کادمیم و کاتد از نیکل (III) اکسید آبدار است. در این باتری ها KOH به عنوان الکترولیت استفاده می شود. باتری های نیکل - کادمیم می توانند تا صدها بار خالی و پر شوند. از این باتری ها در ابزاری مانند تلفن های بی سیم، رایانه های قابل حمل (لپ تاپ)، تلفن همراه و ماشین های اصلاح استفاده می شود. این باتری ها برای وسایلی مانند دوربین و چراغ قوه که برای مدت طولانی بدون مصرف رها می شوند، مناسب نیستند؛ زیرا اگر مورد استفاده قرار نگیرند، روزانه یک درصد از توان آنها کم می شود.

خوردگی آهن

اکسیژن عنصر بسیار واکنش پذیری است و می تواند هر فلز به جز فلزهای نجیب (طلاء، پلاتین و پالادیم) را به طور خود به خودی اکسید کند. همین واکنش پذیری بیش از اندازه اکسیژن و تمایل طبیعی برخی فلزها مانند آهن به زنگ زدن، به مرور زمان سبب تردشدن، خرد شدن و فرو ریختن این فلزها می شود. به تُرد و خرد شدن و فرو ریختن فلزها بر اثر اکسایش خوردگی می گویند. عوامل دیگری به جز اکسیژن مانند مجاورت با آب یا یک محلول اسیدی باعث خوردگی می شوند.

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

اکسایش- کاهش رخ می دهد.



نیم واکنش اکسایش:

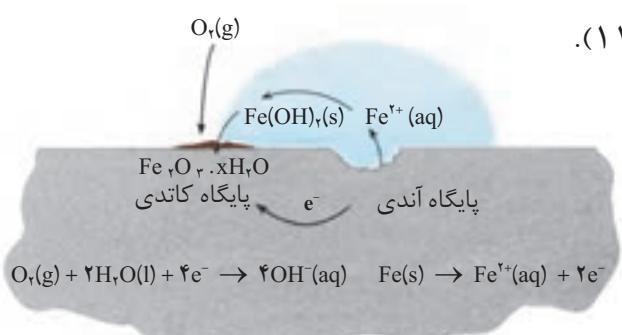
نیم واکنش کاهش:

این دو نیم واکنش در دو بخش مختلف قطعه آهن رخ می دهند. پایگاه آندی و پایگاه

کاتدی (شکل ۱۱).



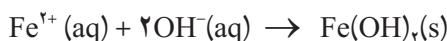
زنگ زدن یک زنجیر آهنی



شکل ۱۱- چگونگی وقوع زنگ زدن. نیم واکنش کاتدی در جایی رخ می دهد که غلظت اکسیژن زیاد باشد. در حالی که نیم واکنش آندی در جایی رخ می دهد که غلظت اکسیژن کم باشد.



الکترون‌ها از میان فلز و از پایگاه آندی به سمت پایگاه کاتدی جریان می‌یابند (مدار درونی - رسانای الکترونی). در حالی که یون‌ها در قطره آب (مدار بیرونی رسانای یونی) جریان یافته، مدار الکتریکی را کامل می‌کنند. از این‌رو، بدون آب مدار یاد شده کامل نیست و زنگ‌زدن 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 آپووشیده یا زنگ آهن تبدیل می‌شود.



فکر کنید

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

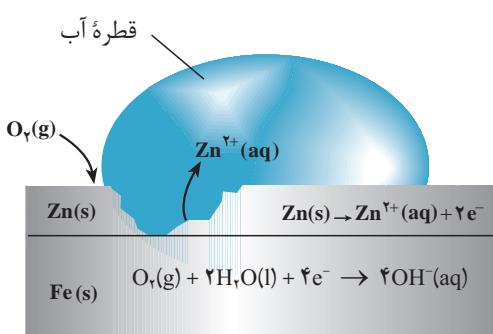
Fe(OH)_2 را به صورت $2(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ نیز نشان می‌دهند که آهن (III) اکسید آپووشیده گفته می‌شود.

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.

راه‌های جلوگیری از خوردگی آهن

امروزه روش‌های گوناگونی برای جلوگیری از خوردگی فلزها به ویژه آهن به کار می‌رود. رنگ کردن در و پنجره‌های آهنی و بدنه خودرو، قیراندوود کردن سطح لوله‌های نفتی و روکش دادن به ظروف فلزی، همگی روش‌هایی هستند که در آنها از طریق ایجاد یک پوشش محافظ اکسیرشن، آب و یون‌های 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 در حالی است 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 Zn یا Mg مجاور می‌کنند. فلزهایی



شکل ۱۳-بخشی از یک ورقه گالوانیزه



شکل ۱۲-محافظت لوله‌های نفت با میله‌هایی از جنس روی



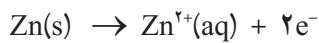
کاربردی از آهن سفید



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

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

هرگاه خراشی در سطح آهن سفید ایجاد شود، در محل خراش یک سلول گالوانی تشکیل می‌شود. در این سلول، Zn به عنوان آند اکسایش یافته و خورده می‌شود.



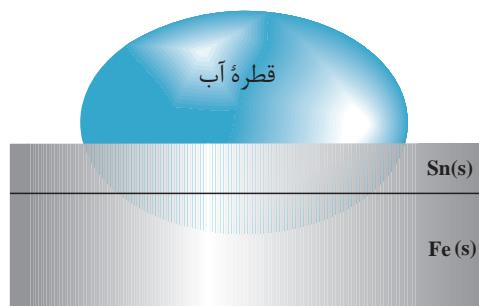
الکترون‌های حاصل از اکسایش فلز روی در سطح فلز آهن و در حضور رطوبت به اکسیژن داده می‌شود.



در نتیجه، آهن به عنوان کاتد عمل کرده و از خوردگی می‌گریزد.

خود را بیازمایید

شکل زیر بخشی از یک ورقه آهنی را نشان می‌دهد که با لایه نازکی از قلع پوشیده شده است. به این نوع آهن حلبی می‌گویند. از ورقه‌های حلبی برای ساختن قوطی‌های کنسرو و روغن نباتی استفاده می‌شود.



الف) در اثر ایجاد خراش در سطح این نوع آهن، کدام فلز نقش آند را ایفا می‌کند و خوردگی می‌شود؟ کدام فلز در برابر خوردگی محافظت می‌شود؟
ب) نیمه‌واکنش‌های اکسایش و کاهش را بنویسید.

پ) چرا برخلاف حلبی از آهن گالوانیزه نمی‌توان برای ساختن ظروف بسته‌بندی مواد غذایی استفاده کرد؟



بیشتر بدانید

در دندان‌پزشکی 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 تشکیل‌دهنده آن عبارت است از:

Sn_8Hg و Ag_3Sn , Ag_3Hg_2 . پتانسیل کاهشی استاندارد هریک از این فازها چنین است:

$$E^\circ_{\text{Hg}^{2+}/\text{Ag}_3\text{Hg}_2} = +0.85\text{V} ; \quad E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Ag}_3\text{Sn}} = -0.05\text{V} ; \quad E^\circ_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_8\text{Hg}} = -0.13\text{V}$$

اگر تکه‌ای از یک ورق آلومینیمی را با دندان پُر شده خود کاز بگیرید، به طوری که ماده پرکننده دندان

با ورق تماس پیدا کند، ناگفهان درد شدیدی را احساس خواهد کرد. در واقع، یک سلول الکتروشیمیایی در

دهان شما به وجود می‌آید که ورق آلومینیمی ($E^\circ = -0.66\text{V}$) آند، ماده پرکننده کاتد و آب دهان الکترولیت

این سلول را تشکیل می‌دهند. بر اثر تماس ورقه آلومینیمی و ماده پرکننده، 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 عبوردادن 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، الکترون‌های را از الکترولیت خارج می‌کند (الکترون‌های حاصل از فرایند اکسایش

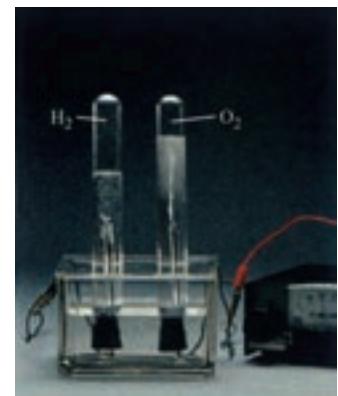
گونه‌های موجود در الکترولیت). در حالی که الکترود دیگر که به قطب منفی منبع متصل

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

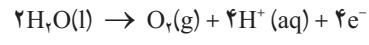
در الکترولیت). یون‌های موجود در محلول که پیش از این آزادانه در حرکت بودند، اکنون

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 سازنده اش تجزیه می‌شود.

نیم واکنش اکسایش:



قطب مثبت و منفی با ترتی را در این شکل

مشخص کنید.



۲/۷ درصد جرمی آب دریا را سدیم کلرید تشکیل می‌دهد.

یون‌های مثبت به سمت کاتد و یون‌های منفی به سمت آند مهاجرت می‌کند. از این‌رو، به این یون‌ها به ترتیب **کاتیون و آنیون** گفته می‌شود. هنگامی که این یون‌ها به سطح الکترودها می‌رسند، نیم واکنش کاهش در کاتد و نیم واکنش اکسایش در آند به وقوع می‌پیوندد. کاتیون‌ها، کاهش و آنیون‌ها، اکسایش می‌یابند. وقوع این نیم واکنش‌ها به غلظت محلول و موقعیت یون‌های یاد شده در جدول پتانسیل‌های کاهشی استاندارد بستگی دارد.

برقکافت سدیم کلرید مذاب



شکل ۱۶- سلول دانز
یک سلول الکتروولیتی است که در صنعت برای تهیه فلز سدیم به کار می‌رود. در این سلول، برقکافت سدیم کلرید مذاب انجام می‌شود.

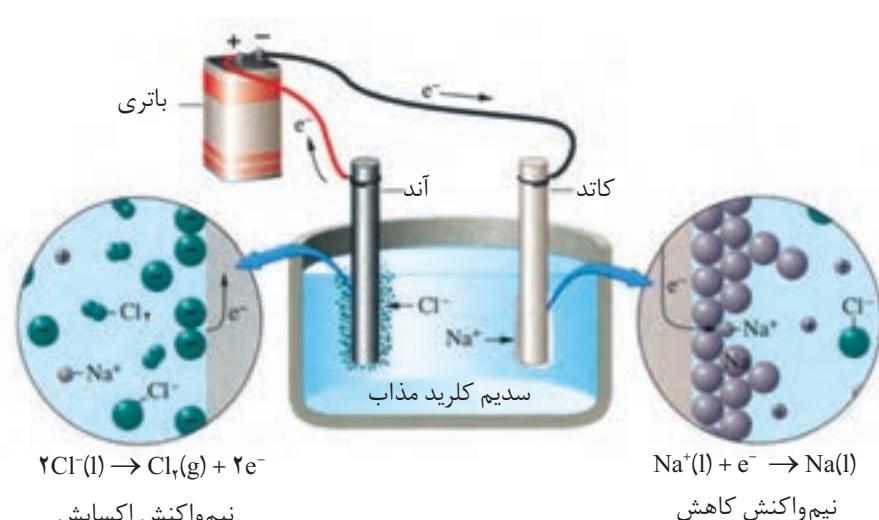
NaCl خالص در 1°C 8°C ذوب می‌شود. افزودن مقداری CaCl_2 به آن، دمای ذوب را تا حدود 587°C پایین می‌آورد. این کار از نظر اقتصادی چه مزیتی دارد؟

فلز سدیم به حالت آزاد در طبیعت وجود ندارد. اما ترکیب‌های شیمیایی گوناگونی از آن در طبیعت شناخته شده است. سدیم در این ترکیب‌ها به صورت یون سدیم (Na^+) مشاهده می‌شود. این مشاهده‌ها نشان می‌دهد که فلز سدیم بسیار واکنش‌پذیر است و طی واکنشی خود به خود به سرعت اکسایش یافته و به یون Na^+ تبدیل می‌شود. 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.



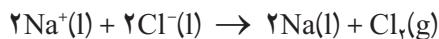
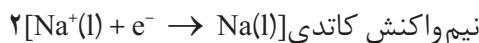
محاسبه نشان می‌دهد که برای خود به خودی انجام شدن فرایند تجزیه گرمایی NaCl به دمای بسیار بالایی حدود 4267°C (فقط کمی کمتر از دمای سطح خورشید) نیاز است. آشکار است که تأمین چنین دمایی ممکن نیست.

با این توصیف برقکافت سدیم کلرید مذاب راه حل بسیار مناسبی برای تولید سدیم است، (شکل ۱۵).



شکل ۱۵- برقکافت سدیم کلرید مذاب

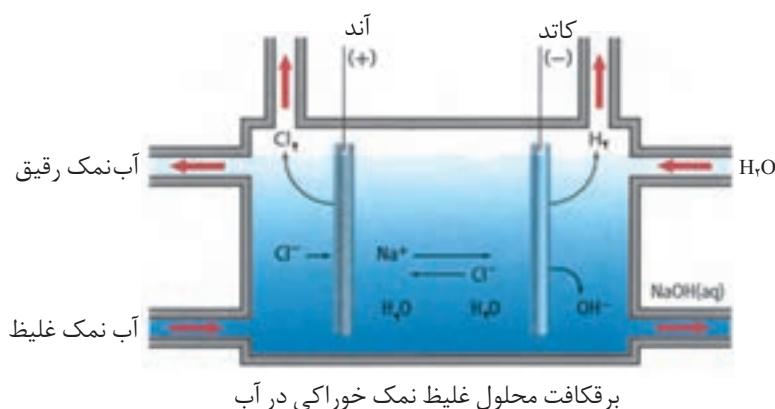
واکنش های انجام شده در سلول دانز (شکل ۱۶) به شرح زیر است:



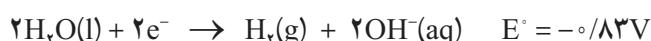
واکنش کلی

همچون دانشمندان

محلول غلیظی از نمک خوراکی در آب، مطابق شکل زیر بر قکافت شده است. با دقت به این شکل نگاه کنید و سپس به پرسش های مطرح شده پاسخ دهید.



۱- در سطح کاتد گاز هیدروژن تولید می شود. اگر این گاز فراورده واکنش زیر باشد:



با مراجعه به جدول پتانسیل های الکترودی استاندارد، علت پیروزی مولکول های

H_2O بر یون های $\text{Na}^+(aq)$ در رقابت برای کاهش یافتن در کاتد را توجیه کنید.

۲- اگر به محلول اطراف کاتد چند قطره شناساگر فنول فتالیین بیفزایید، محلول به

رنگ ارغوانی درمی آید. ایجاد این رنگ نشانگر حضور چه یونی است؟

۳- در سطح آند گاز کلر تولید می شود. تجربه نشان می دهد اگر غلظت یون های

$\text{Cl}^-(aq)$ در محلول زیاد باشد، این یون ها به جای مولکول های آب در آند اکسایش می یابند. چرا؟ در این صورت نیم واکنش آندی را بنویسید.

۴- با ادامه بر قکافت، غلظت یون های $\text{Cl}^-(aq)$ ، $\text{OH}^-(aq)$ و $\text{Na}^+(aq)$ چه تغییری می کند؟

۵- به نظر شما از بر قکافت محلول آب نمک غلیظ چه موادی را می توان تهیه کرد؟



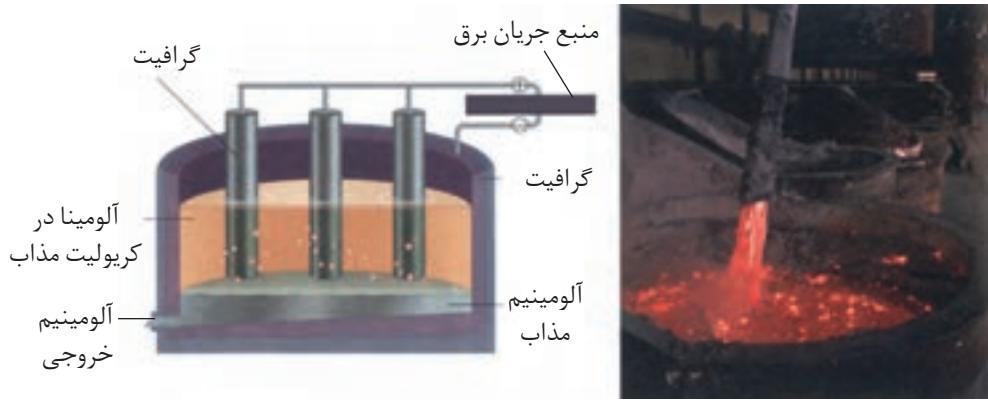
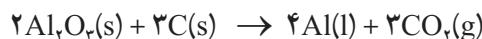
آلومینیم فراوان ترین فلز و سومین عنصر فراوان در پوسته زمین است.



چارلز مارتن هال
(۱۸۶۲-۱۹۱۴)

شیمی دان آمریکایی. او در سن ۲۳ سالگی این روش را ابداع کرد.

استخراج آلومینیم
آلومینیم یکی از ارزشمندترین و پرکاربردترین فلزها به شمار می‌آید. در صنعت، آلومینیم را از سنگ معدن بوکسیت (آلومینای ناخالص) به دست می‌آورند. نقطه ذوب آلومینای خالص 20°C است، بدیهی است تأمین این دما و برقرار کافت آن به حالت مذاب، فرایندی اقتصادی نیست. از این‌رو، آلومینای ناخالص را پس از خالص‌سازی در دمایی حدود 96°C در کریولیت (Na_3AlF_6) مذاب حل می‌کنند.
فرایند برقرار کافت محلول مذاب یاد شده در سلول الکترولیتی ویژه‌ای انجام می‌گیرد، (شکل ۱۷). واکنش کلی انجام شده در این سلول به صورت زیر است:



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 به علت 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.

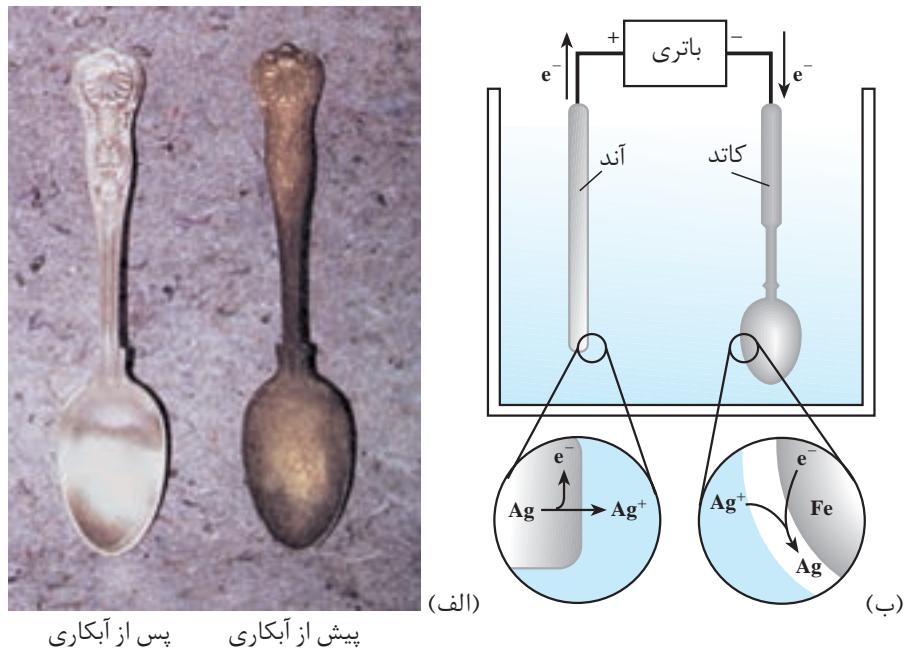
آبکاری

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.

الکتروولیت مورد استفاده برای آبکاری باید دارای یون‌های فلزی باشد که قرار است لایه‌نازکی از آن روی جسم قرار بگیرد. برای نمونه، در آبکاری با نقره محلولی از نقره نیترات به عنوان الکتروولیت به کار بردہ می‌شود.

(شکل ۱۸، ب) سلول الکتروولیتی ساده‌ای را نشان می‌دهد که از آن برای آبکاری با نقره استفاده می‌شود.



شکل ۱۸- (الف) یک قاشق آبکاری شده با نقره، ب) سلول الکتروولیتی مناسب برای آبکاری با نقره

فکر کنید

با دققت به شکل ۱۸، ب نگاه کنید. قاشق فلزی به کدام قطب باتری متصل شده است؟ این قاشق نقش کدام الکترود را دارد؟ الکترود دیگر از چه جنسی است؟ نیم واکنش‌های آندی و کاتدی در این فرایند را بنویسید.

شیمی و زندگی

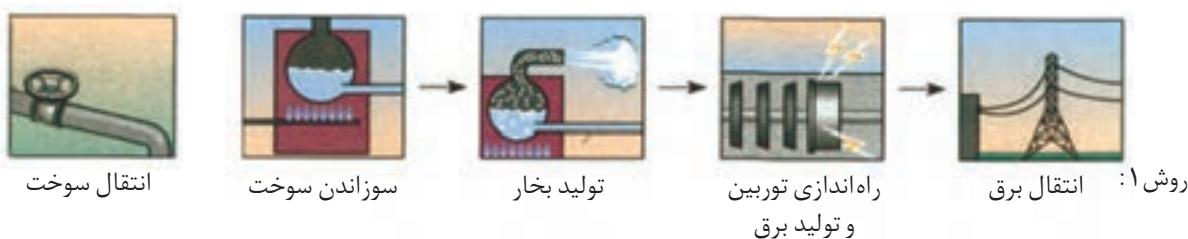
در طول سده گذشته، بنزین مناسب‌ترین سوخت برای حرکت خودروها بوده است. بنزین را از تقطیر نفت خام تهیه می‌کنند. با مصرف بی‌رویه نفت خام، اکنون ذخایر آن به



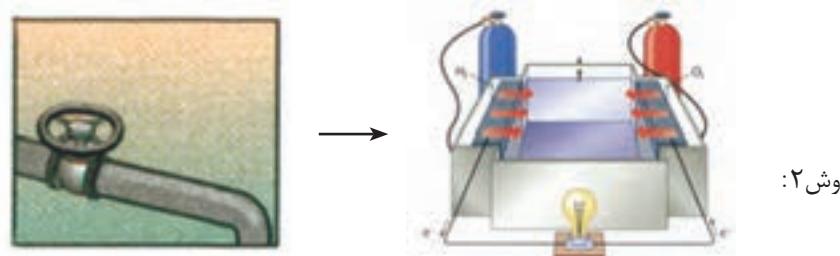
سرعت روبه کاهش است. اگرچه هنوز نفت خام زیادی در دل زمین وجود دارد؛ اما این اندوخته‌ها در مکان‌هایی قرار دارند که دسترسی به آنها بسیار دشوار است. از سوی دیگر، گسترش روزافزون آلودگی ناشی از مصرف سوخت‌های فسیلی، جهان را با یک چالش بزرگ مواجه کرده است. با این توصیف، یافتن جایگزینی مناسب برای سوخت‌های فسیلی به ویژه 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.



سوزاندن گاز هیدروژن
در موتور درونسووز بازدهی
نزدیک به 20° درصد دارد در
حالی که اکسایش آن در سلول
سوختی بازده را تا سه برابر
افزایش می‌دهد.



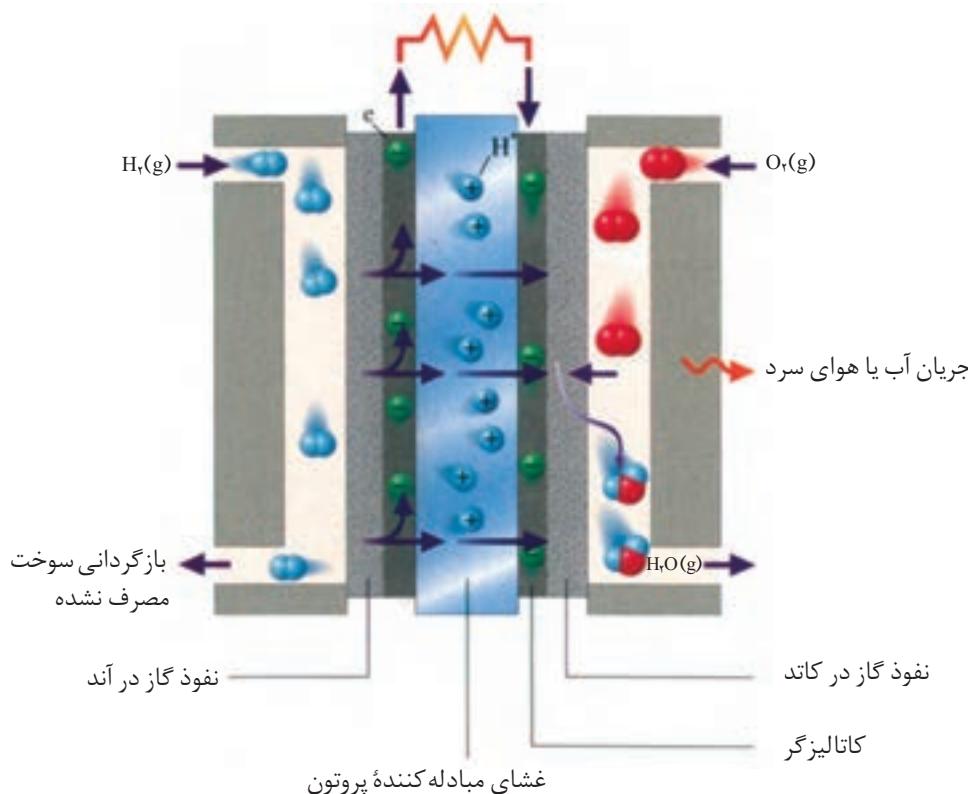
- الف) در کدام روش اتلاف انرژی به شکل گرمای کمتر است؟ چرا؟
ب) کارایی کدام روش بالاتر است؟ توضیح دهید.

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، الکترود آند و الکترود کاتد است. در واقع آند و کاتد کاتالیزگرهایی هستند که انجام نیم واکنش اکسایش و نیم واکنش کاهش را آسان‌تر می‌کنند (شکل ۱۹).



مدار الکتریکی (بازده...?)



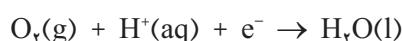
شکل ۱۹- نوعی سلول سوختی هیدروژن- اکسیژن

فکر کنید

۱- با توجه به شکل ۱۹ به پرسش‌ها پاسخ دهید.

الف) آند و کاتد را روی شکل مشخص کنید.

ب) با موازنۀ هریک از نیم واکنش‌های زیر، واکنش کلی سلول را به دست آورید.



پ) با استفاده از جدول پتانسیل‌های کاهشی استاندارد، emf سلول را حساب کنید.

ت) اگر در عمل، ولت سنج نیروی الکتروموتوری این سلول را 7 V نشان دهد، بازده این سلول چند درصد است؟

۲- همانند هر دستگاه یا فراورده‌های صنعتی، سلول‌های سوختی نیز دارای مزايا و معایبی هستند. با بررسی موارد زیر مزايا و معایب آنها را فهرست کنيد.

- کارایی و طول عمر کاتالیزگر
- اثرات زیست محیطی
- تولید و در دسترس بودن سوخت
- هزینه تولید سلول
- بازدهی سلول
- نگهداری و ایمنی سوخت

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 چارلزلنجر برمی‌گردد. از سال ۱۹۶۰ ناسا از سلول‌های سوختی در سفینه‌های جیمینی و آپولو برای تهیۀ 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 زیردریایی مجهز به سلول سوختی را ساخت. هولبیمای سلول سوختی در سال ۲۰۰۰ با نیروی محرکۀ دوگانه (باتری خورشیدی و سلول سوختی) با توان شش ماه پرواز به بهره‌برداری رسید.



خودروی سنگینی که با سلول سوختی کار می‌کند.

گاز هیدروژن کمترین
چکالی را در میان عنصرها
دارد. از این‌رو حتی یک تانکر
بسیار بزرگ نمی‌تواند مقدار
زیادی از این گاز را حمل کند!

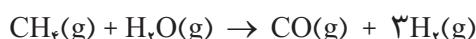
تأمین سوخت سلول

با مزايا و معایب سلول‌های سوختی آشنا شدید. بزرگ‌ترین چالش در کاربرد سلول‌های سوختی تولید گاز هیدروژن در مقیاس صنعتی است. دو روش تهیه گاز هیدروژن به صورت زیر است:

۱- برقکافت آب



۲- واکنش بخار آب با متان

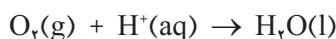
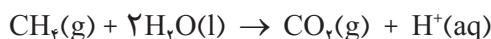


واکنش نخست با مصرف انرژي الکتریکی همراه است. اين واکنش افزون بر هزینهٔ بالا، آلايندگی محیط زیست را نیز به دنبال دارد. (چرا؟)

در حالی که واکنش دوم، صرفه اقتصادي دارد، اما برای تأمین سوخت باید گاز H_2 تولید شده را جداسازی و خالص نمود؛ زیرا وجود مقادير اندک CO می‌تواند کاتالیزگرها را در سلول سوختی مسموم کند و از کارابی آنها بکاهد. تلاش شیمیدان‌ها برای یافتن سوخت مناسب، ايمن و با صرفه اقتصادي هم‌چنان ادامه دارد.

فکر کنید

در برخی سلول‌های سوختی، گاز متان به عنوان سوخت به کار می‌رود. نیم‌واکنش‌های انجام شده در اين سلول‌ها به صورت زير است.



الف) هر يك از نيم‌واکنش‌ها را موازن‌ه کنيد و واکنش کلي سلول را به دست آوريد.

ب) اگر E° اين سلول برابر با 1106 mV باشد، نيم‌واکنش اكساييش متان را به دست آوريد.

پتانسیل‌های کاهمی استاندارد

نیم واکنش	$E^\circ (V)$
$K^+ (aq) + e^- \rightleftharpoons K(s)$	-2/92
$Ba^{r+} (aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ba(s)$	-2/90
$Ca^{r+} (aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s)$	-2/87
$Na^+ (aq) + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	-2/71
$Mg^{r+} (aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$	-2/38
$Al^{r+} (aq) + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	-1/66
$V^{r+} (aq) + 2e^- \rightleftharpoons V(s)$	-1/20
$Mn^{r+} (aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mn(s)$	-1/18
$\gamma H_r O(l) + 2e^- \rightleftharpoons H_r(g) + \gamma OH^-(aq)$	-0/83
$Zn^{r+} (aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	-0/76
$Cr^{r+} (aq) + 3e^- \rightleftharpoons Cr(s)$	-0/74
$Fe^{r+} (aq) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	-0/44
$Cr^{r+} (aq) + e^- \rightleftharpoons Cr^{r+}(aq)$	-0/42
$Cd^{r+} (aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	-0/40
$Co^{r+} (aq) + 2e^- \rightleftharpoons Co(s)$	-0/28
$V^{r+} (aq) + e^- \rightleftharpoons V^{r+}(aq)$	-0/26
$Ni^{r+} (aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	-0/25
$Sn^{r+} (aq) + 2e^- \rightleftharpoons Sn(s)$	-0/14
$Pb^{r+} (aq) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$	-0/13
$Fe^{r+} (aq) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	-0/04
$\gamma H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_r(g)$	0/00
$Sn^{r+} (aq) + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{r+}(aq)$	+0/15
$Cu^{r+} (aq) + e^- \rightleftharpoons Cu^+(aq)$	+0/16
$Cu^{r+} (aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0/34
$O_r(g) + \gamma H_r O(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^-(aq)$	+0/40
$Cu^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0/52
$I_r(s) + 2e^- \rightleftharpoons I^-(aq)$	+0/54



$\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{4-} (\text{aq})$	+ ∘ / ΔΦ
$\text{O}_2 (\text{g}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq})$	+ ∘ / ΔΛ
$\text{Fe}^{3+} (\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} (\text{aq})$	+ ∘ / ΔΥ
$\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} (\text{s})$	+ ∘ / ΔΛ
$\text{Hg}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg} (\text{l})$	+ ∘ / ΔΛ
$\text{Br}_2 (\text{l}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^- (\text{aq})$	+ 1/ΔΥ
$\text{Pt}^{4+} (\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt} (\text{s})$	+ 1/ΔΛ
$\text{O}_2 (\text{g}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	+ 1/ΔΔ
$\text{Cl}_2 (\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^- (\text{aq})$	+ 1/ΔΔ
$\text{MnO}_4^- (\text{aq}) + \Delta\text{H}^+ (\text{aq}) + \Delta\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} (\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	+ 1/ΔΔ
$\text{Au}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au} (\text{s})$	+ 1/ΔΛ
$\text{Co}^{3+} (\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} (\text{aq})$	+ 1/ΔΛ
$\text{O}_2 (\text{g}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	+ Δ/ΔΥ
$\text{F}_2 (\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^- (\text{aq})$	+ Δ/ΔΥ



واژه‌نامه

<p>۱۱۳ پوشاندن سطح یک جسم با لایهٔ نازکی از یک فلز به کمک یک سلول الکترولیتی.</p> <p>۸۴ هرگونه واکنش شیمیایی که در آن آب، یکی از واکنش‌دهنده‌هاست.</p> <p>۶۱ ماده‌ای که می‌تواند در برخی واکنش‌ها مانند اسید و در برخی دیگر شبیه باز رفتار کند.</p> <p>۱۰۰ الکترودی که در سطح آن عمل اکسایش رخ می‌دهد.</p> <p>۶۰ ماده‌ای که مزهٔ ترش داشته باشد و در واکنش با بازها نمک تولید کند.</p> <p>۶۱ ماده‌ای که با حل شدن در آب غلظت یون هیدرونیوم (H_3O^+) را افزایش می‌دهد.</p> <p>۶۷ اسید لوری-برونستدی که پس از حل شدن در آب یک پروتون آزاد کند.</p> <p>۸۵ کربوکسیلیک اسیدی که شامل زنجیرهای ۱۴ تا ۱۸ کربنی سیر شده یا سیر نشده بدون شاخه است.</p> <p>۶۷ اسید لوری-برونستدی که پس از حل شدن در آب بتواند بیش از یک پروتون آزاد کند.</p> <p>۶۲ ماده‌ای که می‌تواند پروتون از دست بدهد.</p> <p>۶۲ گونه‌ای است که در فرایندی برگشت‌پذیر با دادن پروتون به باز به دست می‌آید.</p> <p>۴۸ اگر عاملی حالت تعادلی یک سامانه را برهم بزند، سامانه برای رسیدن دوباره به تعادل در جهتی جایه‌جا می‌شود که تأثیر عامل یادشده را به کمترین میزان خود برساند.</p> <p>۹۳ فرایندی که طی آن اتم‌ها، یون‌ها یا مولکول‌ها الکترون از دست می‌دهند.</p> <p>۹۳ گونه‌ای است که در یک واکنش اکسایش-کاهش گونهٔ دیگر را اکسید می‌کند.</p>	<p>آبکاری</p> <p>آبکافت</p> <p>آمفوتر</p> <p>آند</p> <p>اسید</p> <p>اسید آرنیوس</p> <p>اسید تک‌پروتون‌دار</p> <p>اسید چوب</p> <p>اسید چند‌پروتون‌دار</p> <p>اسید لوری-برونستد</p> <p>اسید مزدوج یک باز</p> <p>اصل لوشاچیله</p> <p>اکسایش</p> <p>اکسنده</p>
---	--



الکترود	۹۹ electrode رسانای الکترونی در یک سلول الکتروشیمیایی که جریان برق را به الکترولیت وارد با از آن خارج می کند.
الکتروود استاندارد هیدروژن	۱۰۱ standard hydrogen electrode 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	۹۲ electrochemistry علم استفاده از انرژی الکتریکی برای انجام تغییر شیمیایی یا تولید انرژی الکتریکی از انجام واکنش شیمیایی است.
انرژی فعال سازی باز	۱۶ activation energy حداقل انرژی لازم برای شروع یک واکنش شیمیایی باز ماده ای تلخ مزه که براثر واکنش با اسیدها، نمک تولید می کند.
باز آرنیوس	۶۱ Arrhenius base ماده ای که با حل شدن در آب غلظت یون هیدروکسید (OH^-) را افزایش می دهد.
باز لوری-برونستد	۶۲ Lowry and Brönsted base ماده ای که پروتون (H^+) می پذیرد.
باز مزدوج یک اسید	۶۲ conjugate base گونه ای است که در فرایندی برگشت پذیر با گرفتن یک پروتون از اسید به دست می آید.
برقکافت	۱۱۰ electrolysis تجزیه مواد شیمیایی بر اثر عبور دادن جریان الکتریکی از محلول یا مذاب آنها.
پتانسیل الکترودی	۹۹ electrode potential اختلاف پتانسیلی که بین تیغه فلزی (الکترود) و محلول آبی دارای یون فلزی (الکترولیت) به وجود می آید.
پتانسیل الکترودی استاندارد	۱۰۱ standard electrode potential اختلاف پتانسیلی است که میان تیغه فلزی (الکترود) و محلول آبی دارای یون فلزی (الکترولیت) با غلظت یک مولار در دمای $25^\circ C$ (شرایط استاندارد) وجود دارد و نسبت به نیم سلول استاندارد هیدروژن سنجیده می شود.
پتانسیل کاهشی استاندارد	۱۰۲ standard reduction potential پتانسیل کاهشی استاندارد که برای فرایند کاهش $(\text{گونه کاهنده} \rightleftharpoons +\text{گونه اکسنده})$ گزارش می شود.
تعادل	۳۱ equilibrium حالتی در فرایندهای برگشت پذیر که سرعت فرایندهای رفت و برگشت با هم برابر است.
تعادل شیمیایی	۳۲ chemical equilibrium حالتی در یک واکنش شیمیایی برگشت پذیر که در دمای ثابت سرعت واکنش های رفت و برگشت با یکدیگر برابر می شود.
تعادل فیزیکی	۳۱ physical equilibrium حالتی در یک فرایند فیزیکی برگشت پذیر که سرعت فرایند رفت و برگشت با یکدیگر برابر می شود.
تعادل ناهمگن	۳۷ heterogeneous equilibrium تعادلی که همه اجزای شرکت کننده در یک فاز قرار ندارند.

تعادل همگن ۳۷ homogeneous equilibrium تعادلی که همه اجزای شرکت کننده در یک فاز قرار دارند.

ثابت تعادل ۳۵ equilibrium constant عددهای است که از جایگزین کردن غلظت‌های تعادل مواد شرکت کننده در واکنش، در عبارت ثابت تعادل به دست می‌آید.

ثابت سرعت واکنش ۱۳ rate constant به سرعت واکنش شیمیایی در شرایط استاندارد گفته می‌شود. در این شرایط غلظت مولی مواد شرکت کننده در واکنش یک مول بر لیتر است.

ثابت یونش آب ۶۸ water ionization حاصل ضرب غلظت یون‌های H_3O^+ و OH^- حاصل از خود-یونش آب در دمای معین است.

ثابت یونش اسیدی ۶۶ acid ionization مقدار ثابت تعادل برای یونش یک اسید در محلول آبی در دمای معین است.

ثابت یونش باز ۷۹ base ionization مقدار ثابت تعادل برای یونش یک باز در محلول آبی در دمای معین است.

حالت گذار ۱۷ transition state پیچیده‌فعال، ساختار بسیار ناپایداری که در یک واکنش بنیادی از برخورد ذره‌های واکنش دهنده پدید می‌آید.

حفظاًت کاتدی ۱۰۸ cathodic protection حفاظت یک فلز در برابر خوردگی از راه اتصال فلز به یک قطعه فلز واکنش پذیرتر.

خارج قسمت واکنش ۴۴ reaction quotient 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 ۶۳ autoionization of water فرایند انتقال پروتون (H^+) میان دو مولکول آب که به ایجاد یون‌های هیدروژنیوم (H_3O^+) و هیدروکسید (OH^-) می‌انجامد.

خوردگی ۱۰۷ corrosion فرایندی است که در آن یک فلز بر اثر یک واکنش اکسایش - کاهش تخریب می‌شود.

رسانای الکترونی ۹۹ electronic conductor ماده‌ای که جریان برق را به کمک جریان الکترون‌ها از خود عبور می‌دهد.

رسانای بونی ۹۹ ionic conductor ماده‌ای که جریان برق را به کمک حرکت یون‌ها از خود عبور می‌دهد.

سرعت واکنش ۸ reaction rate 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 ۱۰۲ electrochemical series فهرستی که در آن فلزها به ترتیب افزایش پتانسیل کاهشی استاندارد مرتب شده‌اند.

سلول الکتروشیمیایی ۹۹ electrochemical cell دونیم سلول که به وسیله رسانای الکترونی و یک دیواره متخالخیل به هم متصل هستند.

سلول الکترولیتی	۱۰۴ نوعی سلول الکتروشیمیایی است که با عبور جریان برق (انرژی الکتریکی) از آن یک تغییر شیمیایی روی می دهد.
سلول سوختی	۱۱۵ fuel cell نوعی سلول گالوانی نوع اول است که انرژی الکتریکی از اکسایش یک سوخت گازی شکل مانند هیدروژن یا متان به دست می آید.
سلول گالوانی	۱۰۴ galvanic cell نوعی سلول الکتروشیمیایی که طی یک واکنش شیمیایی انرژی الکتریکی تولید می کند.
سینتیک شیمیایی	۳ chemical kinetics مبحثی از شیمی که درباره سرعت واکنش های شیمیایی، عوامل مؤثر بر سرعت و نحوه انجام آنها گفت و گویی می کند.
شناساگر	۷۳ indicator ماده ای شیمیایی است که بر اثر تغییر pH در یک محلول آبی دچار تغییر رنگ می شود.
صابون	۸۵ soap نمک اسید چرب حاصل از آبکافت روغن یا چربی با بازهای قوی.
عبارت ثابت تعادل	۳۵ equilibrium constant expression 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 می دهد.
قانون سرعت	۱۲ rate law معادله تجربی است که ارتباط سرعت واکنش شیمیایی با غلظت مولی مواد واکنش دهنده را نشان می دهد.
کاتالیزگر	۱۹ catalyst ماده ای که بر سرعت واکنش های شیمیایی می افزاید.
کاتد	۱۰۰ cathode الکترودی که در سطح آن عمل کاهش رخ می دهد.
کاهش	۹۳ reduction فرایندی که طی آن اتم ها، یون ها یا مولکول ها الکترون دریافت می کنند.
کاهنده	۹۳ reductant گونه ای است که در یک واکنش اکسایش - کاهش گونه دیگر را کاهش می دهد.
محلول بافر	۸۷ buffer solution محلولی که علی رغم افزایش یون های هیدرونیوم و هیدروکسید به آن، در برابر تغییر pH مقاومت می کند.
نظریه بروخورد	۱۴ collision theory بر طبق این نظریه یک واکنش بنیادی هنگامی رخ می دهد که بین ذره های واکنش دهنده بروخوردی مؤثر صورت گیرد.
نمک خنثی	۸۴ neutral salt نمکی که pH محلول آبی آن ۷ است.
نیروی الکتروموتوری	۱۰۳ electromotive force اختلاف پتانسیل الکترودی استاندارد دونیم سلول یک سلول الکتروشیمیایی
نیم سلول	۹۹ half-cell نیمی از یک سلول الکتروشیمیایی که الکترود و الکترولیت را شامل می شود.

نیم واکنش	۹۳ half-reaction
واکنش اکسایش - کاهش	۹۳ واکنشی است که در آن یک یا چند الکترون از گونه ای به گونه دیگر منتقل می شود.
واکنش الکترودی	۹۹ واکنش اکسایش یا کاهش که در مرز میان رسانای الکترونی و رسانای یونی رخ می دهد.
واکنش برگشت پذیر	۱۸ واکنشی است که می تواند در دو جهت (رفت و برگشت) پیشرفت کند.
واکنش برگشت ناپذیر	۳۰ واکنشی است که تنها در یک جهت پیش می رود.
واکنش بنیادی	۱۴ واکنشی که در آن فراورده از برخورد مستقیم واکنش دهنده ها به دست می آید.
واکنش کامل	۴۲ واکنشی که در آن ثابت تعادل بسیار بزرگ است و بیشتر واکنش دهنده (ها) به فراورده (ها) تبدیل می شود.
واکنش گرمایی	۱۸ واکنشی که طی آن گرما جذب شود.

فهرست کتاب های کمک آموزشی و مجلات مناسب

- شیمی و آزمایشگاه؛ شیمی را در آزمایشگاه بیاموزیم.
- محمد رضا ملاردی، سید رضا آقاپور مقدم، انتشارات مدرسه، ۱۳۹۲.



منابع و مأخذ

١ – Ebbing, D.D. Gammon, S.D., General Chemistry, 2009, Brooks/cole.

٢ – Tro, N.J., Principles of Chemistry, A Molecular Approach, 2010, Pearson.

٣ – Phillips, J.S.; Strozak, V.S.; Wistrom, C.; Zike, D. Chemistry, Concepts and Applications, 2009, Glencoe McGraw– will.

٤ – Ryan L. , Advanced chemistry for you, 2000, nelson Thornes.

٥ – Gilbert, T.R.; kirss, R.V., Foster, N.; Davies, Chemistry, the science context, 2009, W. W. Norton & Company.



