

فصل ششم

محلول‌ها

هدف‌های رفتاری: پس از پایان این فصل، هنرجو باید بتواند:

- ۱- مفهوم غلظت را بیان کند.
- ۲- غلظت حجمی، غلظت جرمی و غلظت جرمی حجمی را توضیح دهد و مسائل مربوطه را حل کند.
- ۳- مفهوم مولاریته و مولالیته را بیان کند و با داشتن پارامترهای مرتبط این دو کمیت را محاسبه نماید.
- ۴- تغییر حلالیت با دما را از روی منحنی حلالیت توضیح دهد.
- ۵- درباره‌ی بلوری شدن جزئی توضیح دهد و مسائل مربوطه را حل نماید.

مقدمه

می‌دانید که محلول، مخلوطی از دو یا چند ماده است که ترکیب شیمیابی و خواص آن در همه جای محلول یکسان و به عبارت دیگر همگن است. محلول دوتایی به محلولی گفته می‌شود که از دو جزء تشکیل شده باشد. برای نمونه، محلول حاصل شده از حل کردن نمک در آب یک محلول دوتایی است. به جزئی از محلول که، نسبت به جزء دیگر، وزن بیشتری داشته باشد یا حالت فیزیکی محلول را معین می‌کند، حلال گویند؛ و به جزء دیگر که در حلال حل می‌شود جسم حل شده گفته می‌شود. محلول ممکن است غلیظ و یا رفقی باشد. در محلول غلیظ، به طور نسبی، مقدار زیادی از جسم یا جسم‌های حل شده وجود دارد. در حالی که در محلول رقیق مقدار کمی از ماده‌ی حل شده در محلول وجود دارد. برای نمونه، در محلولی که از حل کردن شکر در آب به وجود می‌آید اگر مقدار زیادی شکر در آب حل شود شیره‌ی شکر به دست می‌آید یعنی محلول غلیظ است، و اگر مقدار کمی شکر در آب حل شود، مانند فنجان چایِ شیرین شده، محلول رقیق خواهد بود.

رایج‌ترین محلول‌ها به صورت مایع هستند اما محلول‌های به صورت گاز و جامد نیز وجود

دارند. برای نمونه هوا محلولی گازی و شامل گازهای O_2 ، N_2 ، CO_2 ، H_2O و غیر آن هاست. سکه‌ی طلا محلولی جامد است.

اندازه‌ی اتمی طلا و مس (عناصر سازنده‌ی سکه‌ی طلا به گونه‌ای است که در محلول با هم جاوشین می‌شوند و در نهایت حتی زیر میکروسکوپ از هم قابل تشخیص نیستند. در جدول ۱-۶ تعدادی از محلول‌ها برای مثال آمده‌اند.

جدول ۱-۶- برخی از محلول‌های رایج

محلول	اجزای تشکیل‌دهنده
محلول‌های گازی هوای طبیعی	$O_2 + N_2$ مواد دیگر $C_2H_6 + CH_4$ مواد دیگر
محلول‌های مایع آب دریا سرکه	$NaCl + H_2O$ مواد بسیار دیگر $HC_2H_3O_2 + H_2O$ (استیک اسید)
محلول‌های جامد سکه‌ی رایج (آلیاژ مس - نیکل)	$Ni + Cu$

۱-۶- غلظت محلول‌ها

به مقدار ماده‌ی حل شده‌ی موجود در مقدار مشخص از محلول (نه حلال) غلظت گفته می‌شود. غلظت محلول‌ها را به شیوه‌های گوناگون بیان می‌کنند که در ادامه برخی از انواع آن‌ها را شرح می‌دهیم.

۱-۱-۶- درصد جرمی (غلظت جرمی): اگر ۵ گرم $NaCl$ را در ۹۵ گرم H_2O حل کنیم، ۱۰۰ گرم محلول ۵ درصد جرمی $NaCl$ به دست می‌آید.

$$\frac{5}{5+95} \times 100 = \frac{5}{100} \times 100 = 5\%$$

$$\frac{\text{مقادیر ماده‌ی حل شده بر حسب گرم}}{\text{مقادیر محلول (مقادیر حلال + مقادیر ماده‌ی حل شده) بر حسب گرم}} \times 100$$

۱-۶-۲ درصد حجمی (غلظت حجمی): غلظت برخی از محلول‌ها بر حسب درصد حجمی بیان می‌شود (مانند محلول‌های ضدیخ). برای مثال محلول ضدیخ ۲۵٪ حجمی متنال از حل کردن ۲۵ میلی‌لیتر متنال در ۷۵ میلی‌لیتر آب و رساندن حجم آن به ۱۰۰ میلی‌لیتر به دست می‌آید.

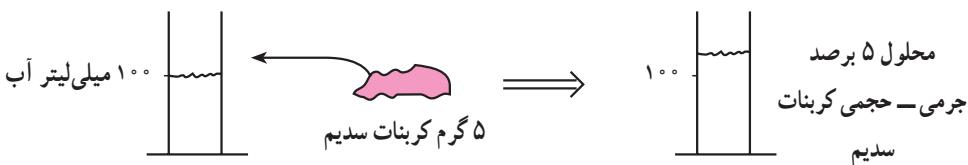
$$\text{درصد حجمی} = \frac{\text{حجم مادهٔ حل شده}}{\text{حجم محلول} (\text{حجم مادهٔ حل شده} + \text{حجم حلال})} \times 100$$

دقت کنید واحد حجم در صورت و مخرج باید یکی باشد.

$$\text{درصد حجمی مثال فوق} = \frac{25}{75+25} \times 100 = \frac{25}{100} \times 100 = 25\%$$

۱-۶-۳ غلظت جرمی حجمی: از حل کردن ۵ گرم کربنات سدیم در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب (حلال)، محلول ۵ برصد جرمی کربنات سدیم به دست می‌آید. با توجه به این که مقدار محلول در این روش بیشتر از ۱۰۰ میلی‌لیتر خواهد شد از عبارت برصد استفاده کردہ‌ایم.

$$\text{غلظت جرمی حجمی} = \frac{\text{حجم حلال بر حسب میلی‌لیتر}}{\text{حجم مادهٔ بر حسب گرم}} \times 100$$



شکل ۱-۶-۶- تهیی محلول ۵ گرم برصد جرمی حجمی کربنات کلسیم

۱-۶-۲ مولاریته

غلظت یک محلول بر حسب مولاریته با رابطه‌ی زیر تعریف می‌شود :

$$\text{مولاریته} = \frac{\text{تعداد مول‌های مادهٔ حل شونده}}{\text{حجم محلول بر حسب لیتر}} (M)$$

مثال ۱: فرض کنید ۵۳ g کربنات سدیم بدون آب در یک لیتر آب حل شده است، مولاریته‌ی

محلول را به دست آورید. (جرم مولکولی کربنات سدیم Na_2CO_3 برابر ۱۰۶ است).

$$M = \frac{106}{1} = 106$$

$$\text{مول} = \frac{53}{106} = 0.5 \quad \text{مقدار مول کربنات سدیم}$$

واحد مولاریته مول بر لیتر (mol/l) است که آن را با M نشان می‌دهند و مولار می‌خوانند.

برای مثال، به محلول بالا، محلول 0.5 مولار کربنات سدیم گفته می‌شود.

مثال ۲: از حل کردن 25 ml اسید کلریدریک $d = 1.14 \text{ g/ml}$ در مقدار کافی آب و رساندن

حجم محلول به 25.0 ml یک محلول تهیه شده است. مولاریته این محلول را محاسبه کنید.

$$d = \frac{m}{V} \quad m = d \cdot V \quad \text{جرم اسید کلریدریک} = 1.14 \times 25 = 28.5 \text{ g}$$

$$\text{مول HCl} = \frac{\text{جرم اسید کلریدریک}}{\text{جرم مولکولی آن}} = \frac{28.5}{36.5} = 0.78$$

$$M = \frac{\text{مقدار مول}}{\text{حجم محلول بر حسب لیتر}} = \frac{0.78}{0.25} = 3.12 \quad (\text{مولاریته HCl})$$

$$\text{حجم محلول بر حسب لیتر} = \frac{25.0}{100.0} = 0.25$$

۳-۶- رقیق کردن محلول ها

در آزمایشگاه های شیمی و فروشگاه های مواد شیمیایی معمولاً محلول ها را به صورت غلیظ نگهداری می کنند. محلول های غلیظ را می توان با اضافه کردن آب به آن ها، به محلول های رقیق تبدیل کرد و این بسیار ساده تر از آن است که در آزمایشگاه انواع محلول رقیق را به صورت آماده داشته باشیم.

برای محاسبات مربوط به رقیق کردن یک محلول، می توان از فرمول زیر بهره گرفت :

$$\text{حجم محلول نهایی} \times \text{مولاریته ای محلول نهایی} = \text{حجم محلول اولیه} \times \text{مولاریته ای محلول اولیه}$$

 یا

$$M_i \times V_i = M_f \times V_f$$

مثال: محلولی از کرومات پتاسیم (K_2CrO_4) به غلظت 1M مورد نیاز است. چه حجمی از محلول کرومات 25M باید برداشته شود تا 25ml محلول با غلظت 1M حاصل شود؟
حل: با کمک رابطه‌ی بالا می‌توان حجم مورد نیاز را محاسبه کرد.

$$V_f = 25\text{ml} \quad M_f = 1\text{M} \quad M_i = 25\text{M}$$

با جایگذاری در رابطه خواهیم داشت:

$$M_i \times V_i = M_f \times V_f$$

یا

$$V_i = V_f \times \frac{M_f}{M_i} = 25\text{ml} \times \frac{1\text{M}}{25\text{M}} = 1\text{ml}$$

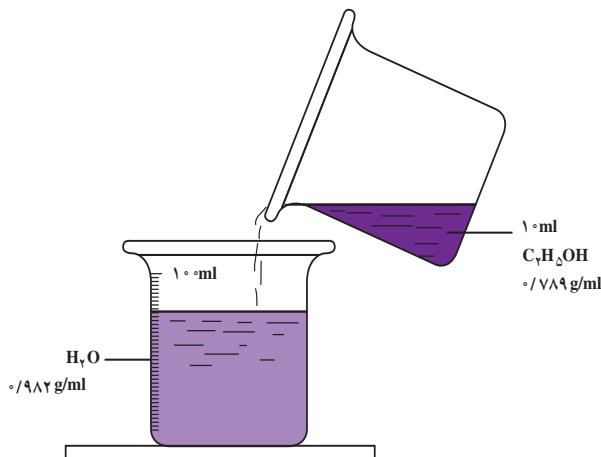
بنابراین، لازم است 1ml از محلول غلیظ را با آب رقیق کنیم و به حجم 25ml برسانیم.
دقت کنید برای رقیق کردن اسیدها همیشه باید اسید به آب اضافه شود. بهتر است با قرار دادن یک میله شیشه‌ای در آب و ریختن اسید به آرامی روی میله شیشه‌ای، اسید را به آن منتقل کرده و به حجم رساند.

۴-۶- مولالیته

مقدار ماده‌ی حل شده بحسب مول در مقدار حلال (نه محلول) بحسب کیلوگرم، مولالیته نامیده می‌شود. برای مثال، محلولی که از حل کردن یک مول اوره در یک کیلوگرم آب حاصل می‌شود محلول یک مولال نامیده می‌شود و آن را به صورت $1\text{mCO}_2(\text{NH}_4)_2$ نشان می‌دهند. مولالیته با فرمول زیر تعریف می‌شود.

$\frac{\text{تعداد مول‌های ماده‌ی حل شونده}}{\text{جرم حلال بحسب کیلوگرم}} = (m) \text{ مولالیته}$
--

مثال: از حل کردن 1ml اتانول – C_2H_5OH (d = 0.789g/ml) – در آب و رساندن حجم محلول به 100ml و دانسیته‌ی 0.982g/ml یک محلول اتانول تهیه شده است. روش عملی تهیه این محلول در شکل ۲-۶ نشان داده شده است. غلظت اتانول را در این محلول بحسب الف – درصد حجمی ب – درصد جرمی ج – مولالیته د – مولالیته حساب کنید.



شکل ۲-۶- تهییه محلول اتانول - آب

حل: الف - درصد حجمی اتانول

$$\frac{\text{اتanol}}{\text{محلول}} \times 100\% = \frac{10 \text{ ml}}{10 \text{ ml}} \times 100\% = 10\%$$

ب - درصد جرمی اتانول

$$d = \frac{m}{V} \Rightarrow m = d \cdot V$$

$$\text{اتanol} / 7.89 \text{ g} = 10 \text{ ml} \times 0.982 \text{ g/ml} = 9.82 \text{ g}$$

$$\text{محلول} / 9.82 \text{ g} = 10 \text{ ml} \times 0.982 \text{ g/ml} = 9.82 \text{ g}$$

$$\frac{\text{اتanol} / 7.89 \text{ g}}{\text{محلول} / 9.82 \text{ g}} \times 100\% = \frac{7.89}{9.82} \times 100\% = 81.3\%$$

ج - مولاریتهی اتانول

ابندا تعداد مول های اتانول را از روی جرم اتانول در قسمت ب به دست می آوریم.

$$\frac{\text{جرم اتانول}}{\text{جرم مولکولی آن}} = \frac{\text{تعداد مول های اتانول}}{\text{جرم مولکولی آن}}$$

$$\begin{aligned} ?\text{mol}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) &= 7 / 171 \text{ mol} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \times \frac{1 \text{ mol} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{46 \text{ g} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} \\ &= 0.15 \text{ mol} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \end{aligned}$$

تعداد مول‌های اتانول را بر حجم محلول برحسب لیتر تقسیم می‌کنیم.

$$\frac{0.15 \text{ mol} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{0.1 \text{ L}} = 1.5 \text{ M} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$$

د - مولالیته‌ی اتانول

ابتدا درصد آب را به کیلوگرم تبدیل می‌کنیم.

با توجه به وجود ۱۰۰ ml اتانول در کل محلول ۱۰۰ ml، مقدار حجم حلّال برابر است با:

$$100 - 10 = 90 \text{ ml}$$

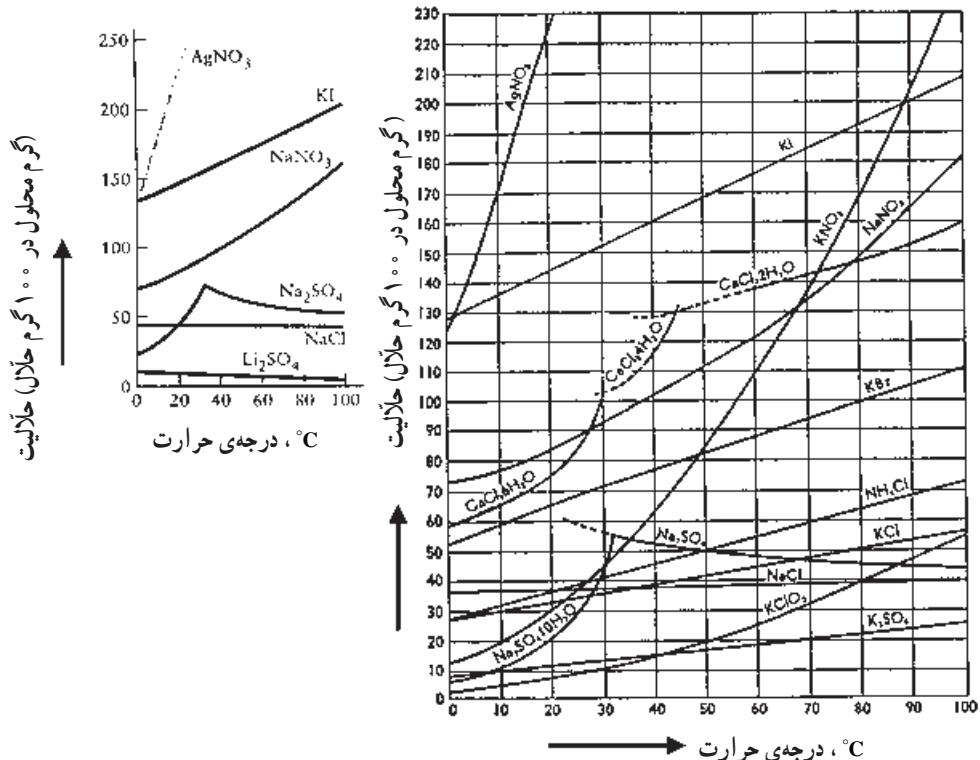
$$\text{مقدار جرم حلّال} = \frac{90}{1000} \text{ kg} = 0.09 \text{ kg}$$

$$\text{مقدار جرم حلّال} = \frac{0.15 \text{ mol} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{0.09 \text{ kg} (\text{H}_2\text{O})} = 1.67 \text{ mol} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$$

۵-۶- تشکیل محلول و تعادل

هنگامی که ماده‌ای جامد در یک مایع حل می‌شود چه اتفاقی می‌افتد؟

در بعضی موارد با اضافه کردن ماده‌ی جامد به حلّال ابتدا همه‌ی ماده‌ی حل می‌شود اما پس از مدت کوتاهی فرایند برگشت ذرات حل شده (مولکول‌ها، اتم‌ها و یا یون‌ها) به حالت جامد آغاز می‌شود و مقدار جامد افزایش می‌یابد. هنگامی که حل شدن و بلوری شدن با سرعت یکسان انجام شوند، محلول در حالت تعادل دینامیکی است. در این حالت مقدار ماده‌ی حل شده برحسب زمان ثابت می‌ماند و گفته می‌شود که محلول در حالت سیر یا اشباع است. به غلظت محلول اشباع حلّالیت ماده‌ی حل شده در حلّال داده شده گویند. میزان حلّالیت با دما تغییر می‌کند به طوری که به طور معمول با افزایش دما حلّالیت افزایش می‌یابد. نمودار ۶-۱ میزان تغییرات ماده‌ی حل شونده با تغییرات دما را نشان می‌دهد.



نمودار ۱-۶- نمودار منحنی حلایت چندین نوع نمک در آب به صورت تابعی از دما

اگر در تهیهٔ یک محلول، از مادهٔ حل شدهٔ مقداری به کار بیریم که کمتر از مقدار اشباع شده باشد، همهٔ مادهٔ حل می‌شود. به محلول حاصل شده، محلول غیراشباع گفته می‌شود. حال فرض کنید که یک محلول اشباع شده را که در دمای خاصی آن را تهیه کرده‌ایم، سرد کنیم، در این صورت در اغلب مواد مقداری از مادهٔ حل می‌شود و به صورت بلور از محلول خارج می‌گردد.

۶-۶- بلوری شدن جزئی

موادی که معمولاً در واکنش‌های شیمیایی تولید می‌شوند ناخالص‌اند. یکی از روش‌های خالص‌سازی مواد، بلوری شدن جزئی است. به طور معمول جامد ناخالص شامل مادهٔ مورد نظر است و مواد ناخواسته در آن کمتر است. فرض کنید که مادهٔ مورد نظر و ناخالص‌ها در یک حلall خاص حل می‌شوند. ابتدا محلولی با غلظت زیاد در دمای بالا تهیه می‌کنند و سپس می‌گذارند تا سرد شود. در هنگامی که دما کاهش می‌یابد غلظت مادهٔ خواسته شده به حد اشباع می‌رسد و به صورت

بلور از محلول جدا می‌گردد و تهشین می‌شود. ناخالصی‌ها در محلول می‌مانند زیرا دما بالاتر از آن است که این ناخالصی‌ها به حالت اشباع و به صورت جامد درآیند. این شیوهٔ خالص‌سازی جامد‌ها بلوری‌شدن جزئی یا بلوری‌شدن مجدد نامیده می‌شود.

مثال: از حل شدن 95g NH_4Cl در 200g آب، در دمای 6°C ، محلولی تهیه شده است.

اگر محلول تا دمای 20°C سرد شود چه جرمی از NH_4Cl به صورت بلور درمی‌آید؟

حل: از منحنی نمودار $1-6$ معلوم می‌شود که میزان حل‌لیست NH_4Cl در دمای 20°C 37g در 100g آب است. بنابراین، مقدار NH_4Cl در محلول اشباع، در دمای 20°C عبارت است از :

$$200\text{g H}_2\text{O} \times \frac{37\text{g}(\text{NH}_4\text{Cl})}{100\text{g}(\text{H}_2\text{O})} = 74\text{g} (\text{NH}_4\text{Cl})$$

پس جرم NH_4Cl ، که به صورت بلور در خواهد آمد، عبارت است از :

$$95 - 74 = 21\text{g} (\text{NH}_4\text{Cl})$$

پرسش و تمرین

- ۱- اصطلاحات محلول و محلول دو تایی را تعریف کنید.
- ۲- برخی از محلول‌های رایج را نام ببرید و اجزای تشکیل‌دهنده‌ی آن‌ها را بنویسید.
- ۳- غلظت محلول را تعریف کنید.
- ۴- درصد جرمی، درصد حجمی و درصد جرم حجمی هر کدام با چه رابطه‌ای به دست می‌آیند؟
- ۵- مولاریته را بحسب رابطه‌ی مربوطه تعریف کنید.
- ۶- مولالیته چیست؟ با ذکر یک مثال آن را تشریح کنید و فرمول آن را بنویسید.
- ۷- محلولی از اتانول (C_2H_5OH) از حل کردن ۱۲ml اتانول با چگالی (دانسیته) 0.788 g/ml در آب و رساندن حجم محلول به 100 ml و چگالی 0.984 g/ml تهیه شده است مطلوب است تعیین :

 - الف - روش عملی تهیه‌ی این محلول
 - ب - غلظت اتانول در این محلول بحسب :

درصد حرمی، درصد جرمی، درصد جرمی - حرمی، مولاریته و مولالیته

- ۸- میزان حلالیت نمک‌های Na_2SO_4 و KBr را بهترتبی در دماهای 0°C و 80°C از روی نمودار ۶ به دست آورید.
- ۹- با توجه به منحنی حلالیت نمک‌های $KClO_3$ ، K_2SO_4 و KNO_3 میزان حلالیت این نمک‌ها را هنگامی که دما از 0°C به 20°C می‌رسد، با هم مقایسه کنید.
- ۱۰- از محلول $45M$ 15 ml کبالت سولفات ($CoSO_4 \cdot 6H_2O$) را رقیق کرده و به حجم 100 ml می‌رسانیم، غلظت محلول حاصل را معین کنید.
- ۱۱- حجم یک محلول $NaCl$ به غلظت $10.5M$ ، در اثر تبخیر از 275 ml به 237 ml کاهش می‌یابد. غلظت جدید محلول را معین کنید.
- ۱۲- از استیک اسید، $(d=1.048\text{ g/ml}) H_3C_6O_2$ ، را در مقدار کافی آب حل کرده و حجم محلول را به 50 ml رساندایم. مولاریته‌ی استیک اسید را در این محلول تعیین کنید.

فصل هفتم

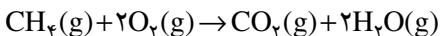
تعادل‌های شیمیایی

هدف‌های رفتاری: پس از پایان این فصل، هنرجو باید بتواند:

- ۱- واکنش‌های برگشت‌پذیر را تعریف کند.
- ۲- انواع تعادل را بیان کند و برای هر کدام مثال بزند.
- ۳- عوامل مؤثر بر تعادل را توضیح دهد.

مقدمه

اغلب واکنش‌های شیمیایی برگشت‌پذیری که تا کنون با آن‌ها آشنا شده‌ایم، به‌طور کامل پیشرفت می‌نمایند. برای مثال، سوختن مقداری بنزین و گاز طبیعی در هوای کافی به‌طور کامل صورت می‌گیرد. متان موجود در سوخت گازی که از دهانه‌ی اجاق خارج می‌شود، مطابق معادله‌ی زیر می‌سوزد و چیزی از آن باقی نمی‌ماند.

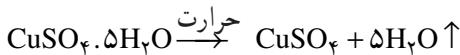


حتی واکنش‌های کندی که به‌طور خود به خودی انجام‌پذیرند، ظاهراً به‌طور کامل پیشرفت می‌کنند. مثلاً یک قطعه آهن در هوای مرطوب و در زمان‌های طولانی زنگ می‌زند و کاملاً خورده می‌شود، به‌طوری که چیزی از آن باقی نمی‌ماند. هم‌چنین گرفتن سیمان و محکم شدن آن در ساختمان برای تمام توده‌ی سیمان اتفاق می‌افتد.

حال باید با واکنش‌های فراوان دیگری آشنا شویم که رفتار متفاوتی دارند. آن‌ها تا آخر پیشرفت نمی‌کنند بلکه بعد از پیشرفت مقدماتی به مرحله‌ای می‌رسند که به ظاهر در آن متوقف می‌شوند. این گونه واکنش‌ها، واکنش‌های برگشت‌پذیر نام دارند. آشنایی با واکنش‌های برگشت‌پذیر مبنای درک واکنش‌های تعادلی است. واکنش‌های تعادلی چه نوع واکنش‌هایی هستند و چه ویژگی‌هایی دارند؟ و مهم‌ترین کاربرد آن‌ها در زندگی و در صنعت چیست؟

یک مثال از واکنش‌های تعادلی، نمک‌های آب پوشیده (متبلور) هستند. مس سولفات آب

پوشیده ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) در ساختار بلور خود تعداد معینی مولکول آب دارد، که به رنگ آبی فیروزه‌ای است. بر اثر حرارت، نمک به رنگ سفید درمی‌آید، که در این حالت مولکول‌های آب را از دست می‌دهد. می‌توان با افزودن چند قطره آب، دوباره نمک آبی رنگ درست کرد. این واکنش یک نمونه از واکنش‌های برگشت‌پذیر است.



اغلب واکنش‌های شیمیایی، که در آزمایشگاه و صنعت انجام می‌گیرند، پیشرفت کامل ندارند. به جای پیشرفت ۱۰٪ و رسیدن به محصولات خالص، به مخلوطی با نسبت ثابت از مواد می‌رسیم که در آن حالت تعادل بین مواد اولیه و محصولات واکنش برقرار شده است. می‌توان نسبت مواد را در این مخلوط تغییر داد و مثلاً به نفع پیشرفت واکنش و رسیدن سریع به محصول بیشتر اقدام نمود. برای انجام این کار باید مفهوم دقیق تعادل و عوامل مؤثر بر آن را شناخت.

شكل‌های زیر، پدیده‌هایی را، ضمن بخار شدن یک مایع در ظرف سربسته، نشان می‌دهند. با دقت به این شکل‌ها نگاه کنید و سپس به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید.



شکل ۱-۷- بخار شدن یک مایع در ظرف سربسته

- الف - در کدام شکل، تنها تبخیر انجام می‌شود؟
- ب - در کدام شکل، سرعت میان، آهسته‌تر از سرعت تبخیر است؟
- ج - در کدام شکل، سرعت تبخیر با سرعت میان برابر شده است؟
- د - آیا برای برابر شدن سرعت تبخیر و میان، وجود دریوش شیشه‌ای الزامی است؟ چرا؟
- ه - در کدام شکل، فشار بخار آب مقدار ثابتی شده است؟
- و - آیا ثابت ماندن فشار بخار به معنای توقف تبخیر و میان است؟

۱-۷- انواع تعادل‌ها

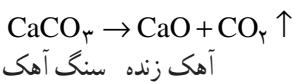
الف - تعادل فیزیکی

ب - تعادل شیمیایی

۱-۱-۱- تعادل فیزیکی: با بررسی شکل‌های صفحه‌ی قبل در مثال فوق پی بردیم که تبخیر یک مایع در محفظه‌ی بسته، پس از مدتی به وضعیت ویره‌ای می‌رسد. وضعیتی که در آن سرعت تبخیر با سرعت میان بخار می‌شود. در این حالت می‌گوییم که میان بخار و مایع آن تعادل برقرار شده است. تعادل میان یک مایع با بخار آن نمونه‌ای از تعادل فیزیکی است.

استدلال مربوط به آزمایش ترمیم بلور شکسته: یک دانه‌ی بلور درشت (مثلاً قند) را از گوشه آن می‌شکنیم و در محلول سیر شده‌ی آن برای چند روز در جای آرام و ثابت می‌گذاریم. خواهیم دید که بلور در محل شکستگی ترمیم می‌شود. نکته‌ی شگفت‌آور آن است که وزن بلور قبل از ترمیم و بعد از آن ثابت می‌ماند. مثلاً اگر وزن بلور شکسته 20 g باشد، بعد از ترمیم نیز 20 g خواهد بود. چگونه می‌توان این پدیده جالب را توجیه نمود؟ مسلمانًا نمی‌توان گفت که مولکول‌های موجود در حالت جامد، ضمن نقل مکان، به سوی محل شکستگی مهاجرت می‌کنند. چون مولکول‌ها در حالت جامد حرکت انتقالی ندارند. بنابراین، یک راه باقی می‌ماند. برخی مولکول‌های قند که در سطح بلور هستند به سبب برخورد با مولکول‌های آب حل می‌شوند. چون محلول سیر شده است و گنجایش اضافی ندارد، مولکول‌های دیگری که در تزدیکی محل شکستگی هستند روی سطح ناهموار بلور می‌نشینند و به تدریج آن را ترمیم می‌کنند^۱. این نوع ترمیم بلور الزاماً، بوسیله بودن تعادل، هم‌چنین برقراری موازنی میان دو فرایند حل شدن و تبلور در مقیاس مولکولی را تأیید می‌کند.

۱-۱-۲- تعادل شیمیایی: همان‌طور که می‌دانید، آهک یکی از مصالح مهم ساختمانی است که در کوره‌های آهک پزی تهیه می‌شود. برای این منظور سنگ آهک را در کوره‌های سرباز حرارت می‌دهند.

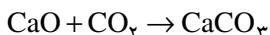


هرگاه امکان خروج گاز را از کوره تأمین کنند، این واکنش در بالاتر از 800°C درجه به طور تقریباً کامل و یک طرفه پیشرفت می‌کند و قسمت اعظم کلسیم کربنات آن به کلسیم اکسید تبدیل می‌گردد.

۱- شکست، تعادل سیستم را به هم نمی‌زند و قسمت شکسته فعال است و آمادگی به تعادل رسیدن و ترمیم شدن را دارد، سبب تعایل بلورها به ترمیم شدن، ناشی از نظمی است که در ساختار بلور وجود دارد. اتم‌ها تعایل به حفظ این نظم دارند و در محلی که به علت شکستگی بی نظمی رخداده است، تعایل دارند نظم اولیه را دوباره ایجاد کنند.

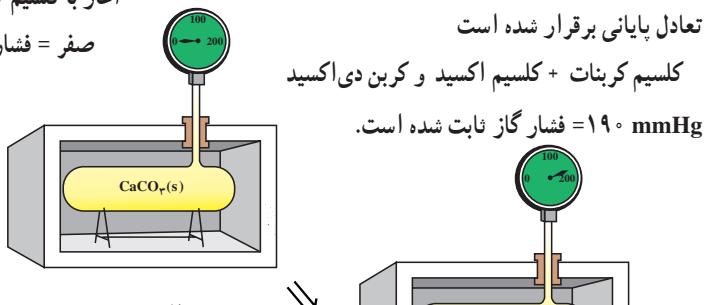
حال اگر کلسیم کربنات را در ظرف سریسته، مطابق شکل، قرار دهیم، آن‌گاه هوا را تخلیه کنیم و حرارت دهیم، واکنش تعزیزی مطابق معادله‌ی صفحه‌ی قبل آغاز می‌شود و فشار گاز، که ابتدا صفر بود، به تدریج بالا می‌رود. شکل ب نشان می‌دهد که حداکثر فشار به 19° میلی‌متر جیوه می‌رسد و از آن پس دیگر تعییری مشاهده نمی‌شود.

هرگاه در آزمایش دیگری، واکنش را در جهت عکس معادله‌ی فوق اجرا کنیم، یعنی با $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ آغاز کنیم، باز به همان نتیجه‌ی قبل می‌رسیم. به این صورت که در سیستم، هوا را تخلیه کنیم و کلسیم اکسید را با مقدار زیادی گاز کربنیک با فشار بالا مانند 400 mmHg مجاور کنیم، به تدریج و به مرور زمان فشار گاز کاهش می‌یابد و به 19° میلی‌متر جیوه خواهد رسید، که این خود نشانه‌ی مصرف مقداری گاز کربنیک و ترکیب آن با آهک است. به عبارت دیگر، نشانه‌ی پیشرفت واکنش زیر است:

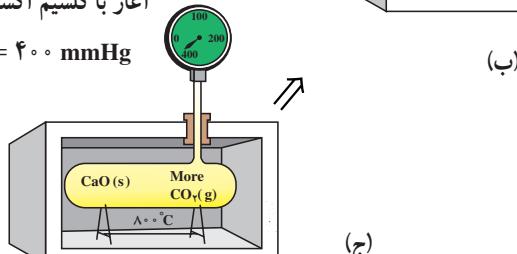


در واقع واکنش را از هر طرف که شروع کنیم به نتیجه‌ی یکسان و فشار ثابت 19° میلی‌متر جیوه می‌رسیم. یعنی به حالتی که دیگر اثری از تغییر در آن نمی‌بینیم. به همین دلیل می‌گوییم که سیستم در حال تعادل است.

آغاز با کلسیم کربنات است



آغاز با کلسیم اکسید و کربن دی اکسید

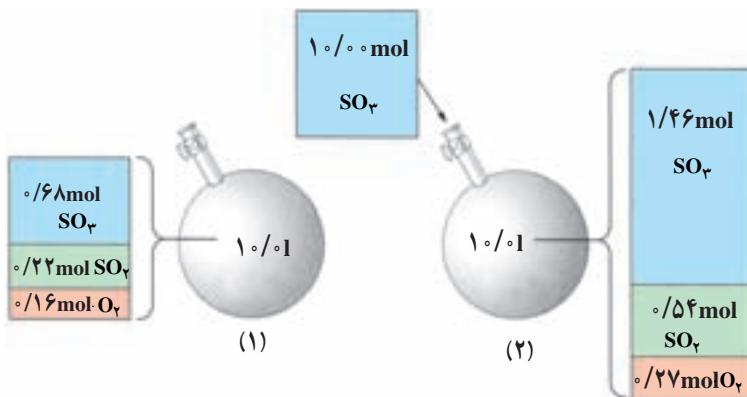
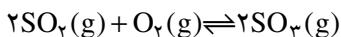


شکل ۲-۷-۲- سیستم تعادلی $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$

۷-۲-عوامل مؤثر بر تعادل

همان طور که می‌دانیم، با برقاری تعادل، سرعت واکنش‌های رفت و برگشت با هم برابر و غلظت مواد شرکت‌کننده در تعادل ثابت می‌شود. این تساوی سرعت و ثابت شدن غلظت تا زمانی که عاملی مزاحم تعادل نشود پا بر جا می‌ماند. عواملی چون تغییر غلظت، تغییر فشار و تغییر دما و اثر کاتالیزور می‌توانند موجب برهم زدن تعادل شوند.

۱-۷-۲-اثر غلظت: در ظرفی به حجم ثابت 100 ml و در دمای 727°C تعادل زیر برقرار است. به نظر شما بر اثر افزایش (g) SO_2 به این تعادل چه روى می‌دهد؟ با دقت به شکل زیر نگاه کنید.



شکل ۷-۳-سیستم تعادلی $\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$

بس از بررسی دقیق شکل یاد شده، به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید.

الف - جدول زیر را کامل کنید.

$[\text{SO}_2]$	$[\text{O}_2]$	$[\text{SO}_3]$	غلظت‌های تعادلی در حالت (۱)
			غلظت‌های تعادلی در حالت (۲)

ب - غلظت کدام گونه افزایش یافته است؟

ج - افزایش غلظت کدام یک از گونه‌ها از آن چه انتظار می‌رود، کمتر است؟ از این موضوع،

چه نتیجه‌ای می‌گیرید؟

- د – بر اثر افزوده شدن $\text{SO}_3(\text{g})$ ، تعادل به چه سمتی جابه‌جا شده است؟
- ه – سرعت واکنش‌های رفت و برگشت، ضمن افزودن $\text{SO}_3(\text{g})$ چه تغییری خواهد کرد؟ پس از برقراری تعادل جدید، سرعت واکنش‌های رفت و برگشت چگونه خواهد شد؟
- و – بر اثر افزوده شدن $\text{SO}_3(\text{g})$ ، خارج قسمت واکنش (Q) چه تغییری خواهد کرد؟ با توجه به این تغییر، جهت جابه‌جای تعادل را مشخص کنید.

همان طور که ملاحظه می‌کنیم، تعادل در برابر تغییر غلظت از خود عکس العمل نشان می‌دهد. بر طبق اصل لوشاتلیه^۱ چنان‌چه عاملی موجب برهم زدن حالت تعادل یک سامانه (سیستم) شود، سامانه در جهتی جابه‌جا می‌شود که با عامل مزاحم مقابله کند و تا آنجا که امکان دارد اثر آن را برطرف کند. به این ترتیب در سامانه یک تعادل جدید برقرار می‌شود.

بر طبق این اصل، «اضافی باید مصرف شود و کمبود باید جبران گردد».

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

الف – افزودن مقداری گاز اکسیژن

ب – خارج کردن مقداری گاز گوگردی اکسید
حل:

الف – به‌طور کلی، افزودن یک ماده، تعادل را در جهت مصرف آن جابه‌جا می‌کند. در این حالت، واکنش با پیش رفتن به سمت راست، می‌تواند مقداری از $\text{O}_2(\text{g})$ را مصرف کند. بنابراین، واکنش به سمت راست پیش می‌رود تا زمانی که مجدداً به تعادل برسد.

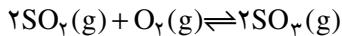
ب – به‌طور کلی، خارج کردن یک ماده، تعادل را در جهت تولید آن جابه‌جا می‌کند. در این حالت، واکنش با پیش رفتن به سمت چپ، می‌تواند مقداری از کمبود $\text{O}_2(\text{g})$ را جبران کند. بنابراین، واکنش به سمت چپ پیش می‌رود تا دوباره تعادل برقرار شود.

۲-۷-۲- اثر تغییر فشار: یکی از روش‌هایی که می‌توان به کمک آن فشار یک سامانه‌ی دارای حداقل یک عامل 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،

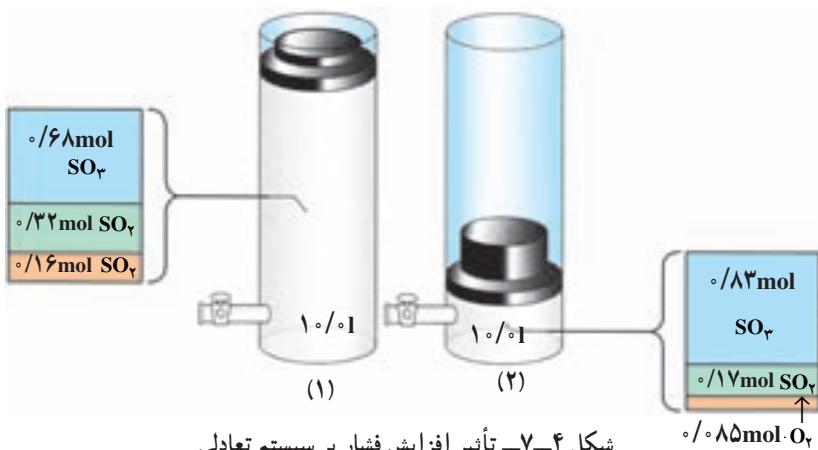
۱- هنری لویی لوشاتلیه (۱۸۵۰-۱۹۳۶م) شیمی‌فیزیک‌دان و مهندس فرانسوی. وی در سال ۱۸۸۴ یکی از مهم‌ترین مفاهیم در مبحث تعادل‌های شیمیایی را مطرح کرد. وی علاقه‌ی زیادی به برقراری ارتباط بین علم و صنعت داشت.

فشار زیاد و با افزایش حجم، فشار کم می‌شود.

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



مطابق شکل زیر، بر اثر افزایش فشار، حجم نهایی به یک دهم حجم اولیه کاهش می‌باید و تعادل تازه‌ای برقرار می‌شود. پس از بررسی دقیق شکل، به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید.

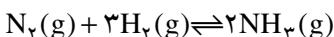


شکل ۷-۴- تأثیر افزایش فشار بر سیستم تعادلی

الف - پس از برقراری تعادل جدید، تعداد مول کدام یک از گونه‌های تعادلی زیاد و کدام یک کم شده است؟

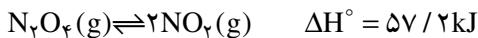
ب - بر اثر افزایش فشار، تعادل به چه سمتی جابه‌جا شده است؟

مثال: در دمای ثابت مخلوط تعادلی $\text{N}_2(\text{g})$ ، $\text{H}_2(\text{g})$ و $\text{NH}_3(\text{g})$ از یک ظرف 100 ml لیتری به یک ظرف 20 ml لیتری منتقل می‌شود. بر اثر این انتقال، واکنش تعادلی زیر به چه سمتی جابه‌جا می‌شود؟ توضیح دهید.



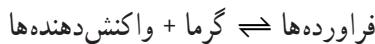
حل: وقتی مخلوط گازها به ظرف بزرگ‌تری منتقل شود، فشار کاهش می‌یابد. در نتیجه، واکنش به سمت تعداد مول گاز بیشتر جابه‌جا می‌شود. در واقع مقداری از NH_3 به N_2 و H_2 تجزیه می‌شود. به بیان دیگر، واکنش به سمت چپ پیش خواهد رفت. عامل تغییر فشار در تمام واکنش‌های تعادلی که اقلایی فاز گازی دارد مؤثر است.

۳-۲-۷- 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 پیردازیم. برای این منظور، تعادل زیر را در نظر بگیرید.

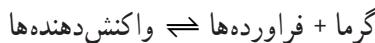


گاز نیتروژن دی اکسید، قهوه‌ای رنگ و گاز دی‌نیتروژن تتروکسید بی‌رنگ است. ΔH° واکنش نشان می‌دهد که تشکیل گاز نیتروژن دی اکسید از گاز دی‌نیتروژن تتروکسید گرماگیر است. همان طور که در شکل ۷-۵ مشاهده می‌کنید، رنگ محفظه‌ی واکنش در مخلوط آب گرم (شکل ۷-۵-ب) از رنگ محفظه‌ی واکنش در مخلوط آب و بیخ (شکل ۷-۵-الف) پررنگ‌تر است. با دقت به این دو شکل نگاه کنید. در کدام حالت، تعداد مولکول‌های $\text{NO}_2(\text{g})$ بیش‌تر است؟ در کدام حالت، تعداد مولکول‌های $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ بیش‌تر است؟ آیا با توجه به این شکل می‌توانید جهت جابه‌جایی تعادل هنگام سرد کردن یا گرم کردن مخلوط واکنش را مشخص کنید؟

با به کارگیری اصل لوشاتلیه، می‌توان اثر تغییر دما بر تعادل‌ها توضیح داد. یک روش ساده برای این کار، آن است که گرما را هم چون یک واکنشگر شیمیایی در نظر بگیریم. در واکنش‌های گرماگیر، گرما را هم چون واکنش‌دهنده و در واکنش‌های گرماده، گرما را هم چون فراورده در نظر می‌گیریم.



واکنش گرماگیر



واکنش گرماده

به طور کلی، هرگاه دما افزایش یابد، تعادل در جهتی جابه‌جا می‌شود که گرما را جذب کند. آیا



۷-۵- تعادل میان گازهای NO_2 و N_2O_4

می‌توان نتیجه گرفت که با کاهش دما، تعادل در جهتی جابه‌جا می‌شود که گرما تولید کند؟ در این صورت، سرد کردن یک واکنش گرمایگر، تعادل را به چه سمتی جابه‌جا می‌کند؟

پرسش و تمرین

۱- اثر هر یک از تغییرهای زیر را بر تعادل $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ مشخص کنید. این واکشن در ظرفی به حجم ثابت روی می‌دهد.

الف - افزودن $N_2(g)$

ب - خارج کردن $NH_3(g)$

ج - خارج کردن $H_2(g)$

۲- واکشن‌های برگشت‌پذیر، چگونه واکشن‌هایی هستند؟

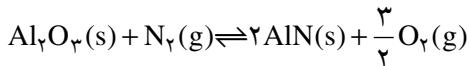
۳- انواع تعادل را نام ببرید و آن را مقایسه کنید.

۴- عوامل مؤثر بر تعادل را نام ببرید.

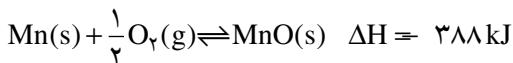
۵- اصل لوشاتلیه را بیان کنید.

۶- تغییر فشار بر کدام واکشن‌های تعادلی اثر می‌گذارد؟

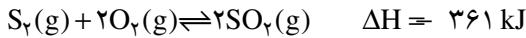
۷- افزایش حجم محفظه‌ی واکنش، چه تأثیری بر تعادل زیر دارد؟



۸- افزایش دما، بر کدام یک از واکشن‌های اکسیداسیون زیر تأثیر بیشتری می‌گذارد؟ چرا؟ این تأثیر چگونه است؟



۹- در واکنش تعادلی زیر به چند طریق می‌توان کاری کرد که واکنش به سمت تولید SO_2 پیش رود؟



۱۰- اثر هر یک از متغیرهای زیر را بر تعادل $Si(s) + O_2(g) \rightleftharpoons SiO_2(s)$ ، در ظرفی در بسته بیان کنید.

الف – افزایش دما

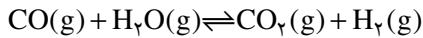
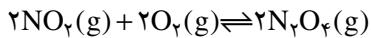
ب – افزایش فشار گاز اکسیژن

ج – کاهش غلظت Si

د – دو برابر شدن حجم محفظه‌ی واکنش

۱۱ – در کدام یک از واکنش‌های تعادلی زیر، کاهش حجم موجب افزایش غلظت

فراورده‌ها می‌شود؟ چرا؟



۱۲ – انتقال اکسیژن به وسیله‌ی خون به واکنش برگشت‌پذیر ترکیب شدن اکسیژن

با هموگلوبین (Hb) بستگی دارد. در ساختار مولکولی هموگلوبین، چهار اتم

وجود دارد که به طور میانگین با سه مولکول O₂ پیوند برقرار می‌کند.

با صعود بر ارتفاعات، این تعادل به چه سمتی جابه‌جا می‌شود؟ چرا؟

