

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

برنامه‌ریزی محتوا و نظارت بر تألیف : دفتر برنامه‌ریزی و تألیف کتاب‌های درسی

نام کتاب : شیمی - ۲۸۹/۱

مؤلفان : سیف‌الله جلیلی، علی عز‌آبادی، دوست‌محمد سمیعی و نعمت‌الله ارشدی

شورای برنامه‌ریزی : نعمت‌الله ارشدی، سیف‌الله جلیلی، حسن خزرخانی، احمد روح‌الله و دوست‌محمد سمیعی
ویراستار علمی : نعمت‌الله ارشدی

آماده‌سازی و نظارت بر چاپ و توزیع : اداره کل چاپ و توزیع کتاب‌های درسی

تهران: خیابان ایرانشهر شمالی - ساختمان شماره ۴۰ آموزش و پرورش (شهید موسوی)

تلفن: ۰۹۱۶۳۳۸۸۳۱، دورنگار: ۰۹۲۶۳۸۸۳۰، کد پستی: ۱۵۸۴۷۴۷۳۵۹

وبسایت: www.chap.sch.ir

مدیر امور فنی و چاپ : سید احمد حسینی

رسام : هدیه بندار

طرح جلد : طاهره حسن‌زاده

صفحه‌آرا : شهرزاد قنبری

مصحح : علی نجمی، رعنا فرج زاده دروئی

امور آماده‌سازی خبر : فاطمه پزشکی

امور فنی رایانه‌ای : حمید ثابت کلاچاهی، سیده شیوا شیخ‌الاسلامی

ناشر : شرکت چاپ و نشر کتاب‌های درسی ایران: تهران - کیلومتر ۱۷ جاده مخصوص کرج - خیابان ۶۱ (داروبخش)

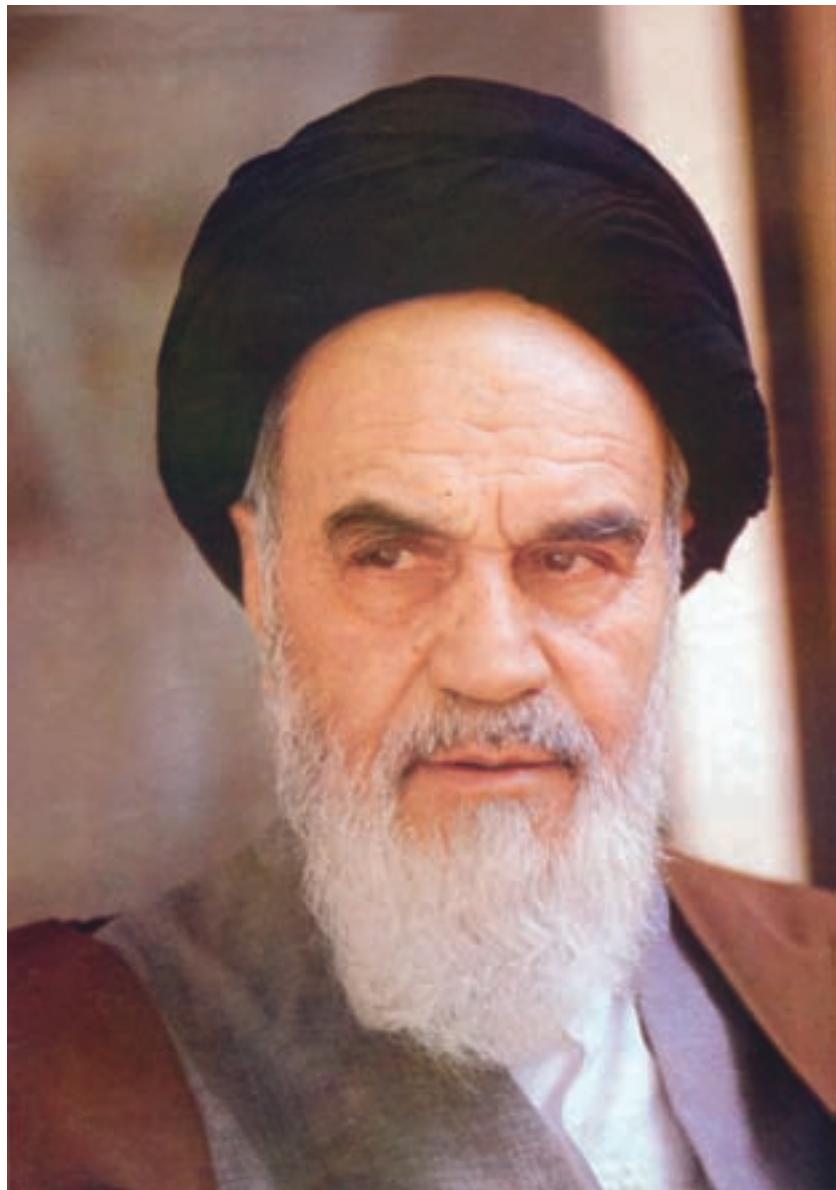
تلفن: ۰۹۱۳۹-۳۷۵۱۵۰-۴۴۹۸۵۱۶۱، دورنگار: ۰۹۱۳۹-۴۴۹۸۵۱۶۰، صندوق پستی: ۳۷۵۱۵۰-۱۳۹

چاپخانه : شرکت چاپ و نشر کتاب‌های درسی ایران «سهامی خاص»

سال انتشار و نوبت چاپ : چاپ نهم ۱۳۹۱

حق چاپ محفوظ است.

شابک X-1442-05-964 ISBN 964-05-1442-X



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

امام خمینی (ره)

فهرست

بخش ۱

۱



سینتیک شیمیایی

بخش ۲

۲۳



تعادل شیمیایی

بخش ۳

۴۸



اسیدها و بازها

بخش ۴

۷۹



الكتروشیمی

صلمان محترم، صاحب نظران، دانش آموزان عزیز و اولیایی آسمان می توانند نظر اصلاحی خود را درباره مطلب
این کتاب از طریق نامه به شناخت تبران - صندوق پستی ۲۶۲ - ۱۵۸۵۵ - گروه درس مربوط و پیامبر نکار (Email:
talif@talif.sch.ir) ارسال نمایند.
و خبرنامه زیرنی و تایپ کتاب های از تبران

سخنی با شما دانش آموز عزیز

کتابی که پیش روی شماست، مجموعه‌ای شامل چهار بخش سینتیک شیمیایی، تعادل شیمیایی، اسیدها و بازها و الکتروشیمی است. چهار بخش که با عنوان کلی فرایندهای شیمیایی تلاش دارد تا شما را با سازوکار، ویژگی‌های برجسته و کاربرد واکنش‌های شیمیایی آشنا سازد و دو مورد اساسی و بسیار مهم از فرایندهای شیمیایی یعنی واکنش اسید و باز و واکنش‌های اکسایش - کاهش را بررسی کند. ساختار هر بخش به گونه‌ای طراحی شده است که یادگیری مفاهیم ارایه شده بدون مشارکت فعال شما در فرایند یاددهی - یادگیری آن هم از طریق درگیر شدن در فعالیت‌های کلاسی بویژه بحث‌های گروهی پیرامون برخی مفاهیم چالش‌برانگیز و حل مسایل 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 یادآور می‌شود که همراه داشتن ماشین حساب ساده، جدول تناوبی عنصرها و جدول پتانسیل‌های کاهشی استاندارد در جلسه‌ی امتحان مانع ندارد. امید است ساختار و محتوای این کتاب در علاقه‌مند کردن شما به درس شیمی گامی به جلو برداشته باشد.

گروه شیمی دفتر برنامه‌ریزی و تألیف کتاب‌های درسی

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

چشم‌انتظار ارایه آن‌ها می‌ماند.

بخش ۱

سینتیک شیمیایی



برنده‌ی مسابقه خودرویی است که با بالاترین سرعت متوسط رانده می‌شود.

بی‌تردید برای شما سرعت واژه‌ای آشناست. واژه‌ای که یادآور شور و هیجان زندگی است. اما اگر نیک بنگرید آن را تداعی کننده‌ی مرگ و نیستی نیز خواهید یافت(!) از این روست که میزان لذت از سرعت را هم ارز مقدار آشنایی با شیوه‌های مهار سرعت می‌دانند. زیرا گاهی لازم است که آهستگی یا شاید توقف را نیز تجربه کرد.

شیمی دان‌ها نیز به سرعت علاقه‌مندند. برخی در پی سرعت بخشیدن به واکنش‌ها یا یافتن واکنش‌هایی پربازده برای تولید یک فراورده‌ی شیمیایی هستند. واکنشی که در مدتی کوتاه مقدار چشم‌گیری فراورده تولید کند. فراورده‌ای خالص که تولید آن صرفه‌ی اقتصادی داشته باشد. برخی دیگر نیز در پی یافتن راهی برای کاهش سرعت یا متوقف کردن واکنش‌های ناخواسته‌اند، تا شاید از این طریق شرایط مناسبی برای نگاهداری و افزایش طول عمر فراورده‌های

شیمیایی بیابند و امکان استفاده از آن‌ها را برای مدت بیشتری تضمین کنند.

آشکار است که این توانایی به دست نخواهد آمد مگر شیمی‌دان‌ها دربارهٔ شرایط و چگونگی وقوع انواع واکنش‌های شیمیایی، ساختار و ویژگی‌های گونه یا گونه‌هایی که در هر مرحله از واکنش تولید یا مصرف می‌شوند و در واقع عوامل مؤثر بر سرعت، آگاهی لازم را داشته باشند. از این طریق است که می‌توان سرعت واکنش‌ها را به کنترل درآورد و هر جا که لازم بود با اعمال تغییری مناسب آن را افزایش یا کاهش داد یا حتی متوقف کرد. سینتیک شیمیایی شاخه‌ای از شیمی است که چنین اطلاعاتی را در اختیار می‌گذارد.

روزانه میلیاردها واکنش شیمیایی در اطراف و درون بدن ما به وقوع می‌پیوندد. برخی مانند واکنش سوختن بنزین در سیلندر یک خودرو بسیار سریع، برخی مانند زنگ زدن وسایل آهنی آهسته و برخی مانند پوسیده شدن و سرانجام خرد شدن ورقه‌های یک کتاب بسیار آهسته‌تر هستند، شکل ۱.



شکل ۱ زمان لازم برای وقوع کامل واکنش‌های شیمیایی گستره‌ای کمتر از چند صدم ثانیه تا چند سده را در بر می‌گیرد. (آ) کتاب‌های دست نویس یا چاپی قدیمی که دستاوردهای ارزشمند تمدن بشري طی سده‌های گذشته به شمار می‌آیند، با گذشت زمان و بر اثر تجزیهٔ سلولوز (ماده‌ی سازنده‌ی کاغذ) به تلی از خرد کاغذ تبدیل می‌شوند. سالانه مبالغ هنگفتی برای جلوگیری از وقوع این واکنش و نابودی این آثار گرانبهای هزینه می‌شود. (ب) اشیای آهنی در معرض هوا و رطوبت به آرامی زنگ می‌زنند و زنگاری بر چهره‌ی آن‌ها می‌نشینند پوششی که با گذشت زمان ضخیم‌تر شده، به دلیل تردی فرومی‌ریزدو سرانجام از فلزی چون آهن، نمکی بیش باقی نمی‌گذارد.

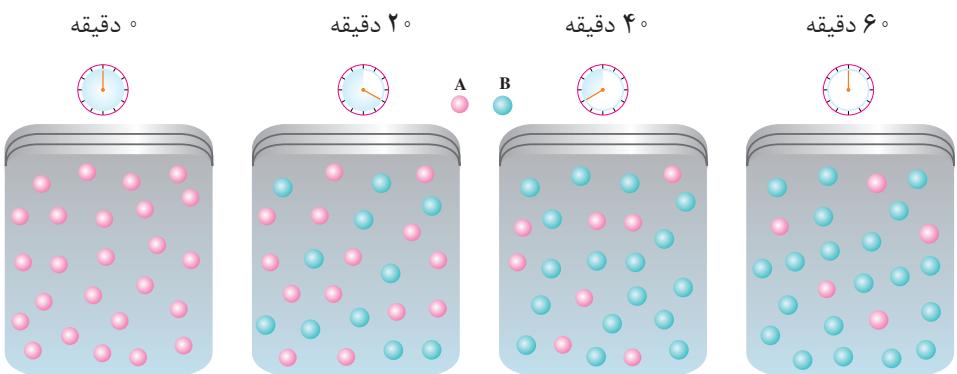
خود به خودی بودن یک واکنش از دید ترمودینامیک به این معنا نیست که واکنش یاد شده بایستی با سرعت انجام شود. واکنش‌های بسیاری وجود دارد که ترمودینامیک امکان وقوع آن را پیش‌بینی می‌کند اما از دید سینتیک شیمیایی راه مناسبی برای وقوع آن‌ها وجود ندارد. سینتیک شیمیایی و ترمودینامیک شیمیایی را می‌توان مکمل یک دیگر دانست. زیرا ترمودینامیک با تعیین سطح انرژی واکنش دهنده‌ها و فوارده‌ها و تغییر آنتروپی، امکان وقوع واکنش را بررسی می‌کند در حالی که سینتیک دربارهٔ چگونگی تبدیل آن‌ها به یک دیگر و شرایط بهینه برای انجام شدن واکنش گفت‌وگو می‌کند.

مفهوم سرعت چیست؟

فرض کنید که شما با یک خودرو در آزاد راهی به سمت تهران در حرکت هستید. ساعت ۸:۱۵ از مقابل تابلوی «تهران ۲۵km» عبور می‌کنید و در ساعت ۸:۳۵ از برابر تابلوی «تهران ۵km» می‌گذرید. همان‌طوری که می‌دانید سرعت برابر مسافت طی شده تقسیم بر

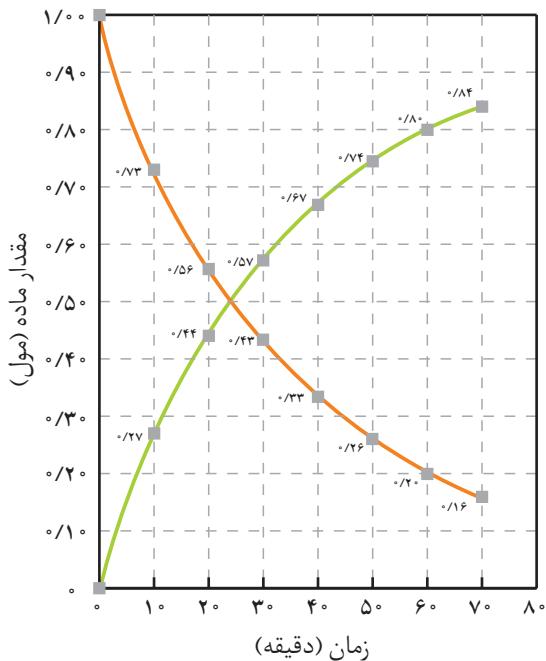
زمان طی مسیر است. بنابراین با محاسبه‌ای ساده درمی‌یابید که سرعت حرکت شما 60 km.h^{-1} است. این عدد سرعت متوسط حرکت را معین می‌کند. زیرا این امکان وجود دارد که در طول راه به دلیل نزدیک شدن به یک خودرو ناگزیر به کاهش سرعت شده باشید یا برای زدن بنزین یا رفع یک ایراد فنی، اندکی توقف کرده باشید. به واقع در طول مسیر، سرعت حرکت شما تغییر کرده است. با نگاهی به سرعت سنج خودرو می‌توان در هر لحظه سرعت حرکت را معین کرد. این سرعت لحظه‌ای از تقسیم مسافت طی شده در زمان کوتاهی به دست می‌آید که با آن سرعت در آزادراه حرکت کرده‌اید. به همین روش سرعت لحظه‌ای و سرعت متوسط برای هر تغییر دیگری هم چون سرعت یک واکنش شیمیایی قابل محاسبه است. سرعت واکنش به ما می‌گوید که واکنش یاد شده تا چه اندازه سریع روی می‌دهد. سرعت واکنش کمیتی تجربی است و با اندازه‌گیری سرعت مصرف واکنش دهنده (ها) یا سرعت تولید فراورده (ها) معین می‌شود. از این‌رو، بسته به ویژگی‌های قابل اندازه‌گیری واکنش دهنده (ها) یا فراورده (ها) از جمله جرم، حجم، فشار، غلظت یا رنگ و با توجه به دما می‌توان سرعت یک واکنش شیمیایی را تعیین کرد.

با دقت به شکل ۲ نگاه کنید. در این شکل گوی‌های سرخ ماده‌ی A و گوی‌های آبی ماده‌ی B را نشان می‌دهند. فرض کنید که هر گوی سرخ نشان دهنده 40° مول از ماده‌ی A باشد. بنابراین در لحظه‌ی شروع واکنش ($t = 0$) فقط یک مول A (۲۵ گوی سرخ) در ظرف واکنش وجود دارد. هر لحظه که واکنش به پیش می‌رود مقداری از A به B تبدیل شده، رفته رفته بر مقدار B (گوی‌های آبی) افزوده می‌شود.



شکل ۲ بررسی پیشرفت واکنش فرضی $B \rightarrow A$ در فاز گازی در ظرفی به حجم یک لیتر. این واکنش با یک مول A شروع می‌شود. هر گوی را هم ارز 40° مول از هر ماده در نظر بگیرید.

در شکل صفحه‌ی بعد نمودار تغییر تعداد مول‌های مواد شرکت کننده در واکنش به عنوان تابعی از زمان نشان داده شده است.



شکل ۳ پیشرفت واکنش فرضی
در یک ظرف یک لیتری؛
کدام نمودار تغییر تعداد مول A
کدام یک تغییر تعداد مول B را در حین
پیشرفت واکنش با گذشت زمان نشان
می‌دهد؟

همان‌طوری که مشاهده می‌شود تعداد مول‌های ماده‌ی A در دقیقه‌ی بیست‌ام 56 mol و بیست‌دقيقة‌پس از آن 33 mol است. بنابراین تغییر تعداد مول‌های آن (Δn_A) در این بیست دقیقه برابر است با:

$$\Delta n_A = n_2 - n_1 = 33\text{ mol} - 56\text{ mol} = -23\text{ mol}$$

علامت منفی نشان‌دهنده‌ی کاهش مقدار A طی واکنش است. به عبارت دیگر با گذشت زمان از مقدار A کم می‌شود. با تقسیم Δn_A بر زمان وقوع این کاهش، سرعت متوسط واکنش به دست می‌آید.

$$\begin{aligned} \text{سرعت متوسط مصرف A} &= \frac{\text{تغییر تعداد مول‌های A}}{\text{زمان وقوع این تغییر}} \\ &= \frac{-23\text{ mol}}{20\text{ min}} \\ &= 1.15 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \end{aligned}$$

از آن‌جا که سرعت کمیتی مثبت است با قراردادن علامت منفی در کنار این رابطه ضمن تأکید بر مصرف ماده‌ی A و در واقع کاهش تعداد مول‌های آن، عدد محاسبه شده نیز مثبت به دست خواهد آمد.

از آن‌جا که واکنش $A \rightarrow B$ در فاز گازی و در ظرفی به حجم یک لیتر روی می‌دهد، برای محاسبه‌ی سرعت متوسط واکنش باایستی از تغییر غلظت مولی هریک از مواد شرکت‌کننده در واکنش استفاده کرد.

$$[A]_1 = 56\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{غلظت مولی A در دقیقه‌ی بیست‌ام}$$

$$[A]_2 = 33\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{غلظت مولی A در دقیقه‌ی چهل‌ام}$$

$$\Delta[A] = [A]_2 - [A]_1 = -23\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{Tغییر در غلظت مولی A}$$

غلظت مولی یک ماده را با قراردادن فرمول شیمیایی ماده‌ی یادشده در داخل کروشه مشخص می‌کنند.
 $[A] \equiv A$ غلظت مولی

$$\text{سرعت متوسط مصرف A} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

$$= -\frac{-0.23 \text{ mol.L}^{-1}}{2.0 \text{ min}} = 1.15 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

سرعت تولید B نیز به شیوه‌ای مشابه و از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید.

$$\text{سرعت متوسط تولید B} = +\frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

در این رابطه علامت مثبت نشان‌دهنده‌ی افزایش مقدار B طی واکنش است. به عبارت دیگر با گذشت زمان بر مقدار B افزوده می‌شود.

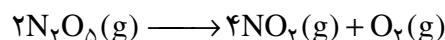
خود را بیازمایید

با توجه به شکل ۳ جدول زیر را کامل کنید. درباره‌ی علامت عده‌های به دست آمده در کلاس گفت و گو کنید.

گستره‌ی زمانی ۲۰ دقیقه	تغییر غلظت A $\Delta[A]$	سرعت متوسط مصرف A	تغییر غلظت B $\Delta[B]$	سرعت متوسط تولید B
از آغاز تا دقیقه‌ی ۲۰				
از دقیقه‌ی ۲۰ تا دقیقه‌ی ۴۰				
از دقیقه‌ی ۴۰ تا دقیقه‌ی ۶۰				

همچون دانشمندان

واکنش تجزیه‌ی دی‌نیتروژن پنتوکسید را در نظر بگیرید:



۱- در دو جدول زیر به ترتیب غلظت مولی $\text{NO}_2(\text{g})$ و $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ در زمان‌های مختلف پس از شروع واکنش داده شده است. هر دو جدول را کامل کنید.

($+ \frac{\Delta[\text{NO}_2(\text{g})]}{\Delta t}$) *	$\Delta[\text{NO}_2(\text{g})]$	[$\text{NO}_2(\text{g})$]	زمان (s)
.....	۰	۰
.....	۰.۰۰۶۳	۱۰۰
.....	۰.۰۱۱۵	۲۰۰
.....	۰.۰۱۶۰	۳۰۰
.....	۰.۰۱۹۷	۴۰۰
.....	۰.۰۲۲۹	۵۰۰
.....	۰.۰۲۵۶	۶۰۰

* سرعت متوسط تشکیل $\text{NO}_2(\text{g})$

$(-\frac{\Delta[N_2O_5(g)]}{\Delta t})^*$	$\Delta[N_2O_5(g)]$	$[N_2O_5(g)]$	زمان (s)
.....	۰/۰۲۰۰	۰
.....	۰/۰۱۶۹	۱۰۰
.....	۰/۰۱۴۲	۲۰۰
.....	۰/۰۱۲۰	۳۰۰
.....	۰/۰۱۰۱	۴۰۰
.....	۰/۰۰۸۶	۵۰۰
.....	۰/۰۰۷۲	۶۰۰

* سرعت متوسط مصرف $N_2O_5(g)$

۲- با توجه به داده های این دو جدول، روی یک کاغذ میلی متری نمودار تغییر غلظت $N_2O_5(g)$ و $NO_2(g)$ را نسبت به زمان رسم کنید و سپس به پرسش های مطرح شده پاسخ دهید.

آ. با گذشت زمان سرعت متوسط مصرف $N_2O_5(g)$ چه تغییری کرده است؟

ب. با گذشت زمان سرعت متوسط تشکیل $NO_2(g)$ چه تغییری کرده است؟

پ. در یک گستره‌ی زمانی معین سرعت متوسط تشکیل $NO_2(g)$ با سرعت متوسط مصرف $N_2O_5(g)$ چه رابطه‌ای دارد؟ کمتر، بیشتر یا برابر است؟ چرا؟ با توجه به ضرایب استوکیومتری این دو ماده در معادله‌ی واکنش، پاسخ خود را شرح دهید.
ت. سرعت متوسط تشکیل گاز اکسیژن در این واکنش بر حسب $s^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot L$ چه قدر است؟

راهنمایی: مطابق معادله‌ی موازنۀ شده‌ی واکنش در گستره‌ی زمانی معین همواره طی

این واکنش تعداد مول‌های $NO_2(g)$ تولید شده چهار برابر تعداد مول‌های $O_2(g)$ است.

ث. با تقسیم سرعت متوسط تشکیل یا مصرف یک ماده‌ی شرکت‌کننده در واکنش بر ضریب استوکیومتری آن در معادله‌ی موازنۀ شده، سرعت واکنش به دست می‌آید. برای واکنش یاد شده این سرعت را با استفاده از سرعت متوسط تشکیل یا مصرف همه‌ی مواد شرکت‌کننده در واکنش به دست آورید و داده‌های به دست آمده را با هم مقایسه کنید. چه نتیجه‌ای می‌گیرید؟

خود را بیازمایید

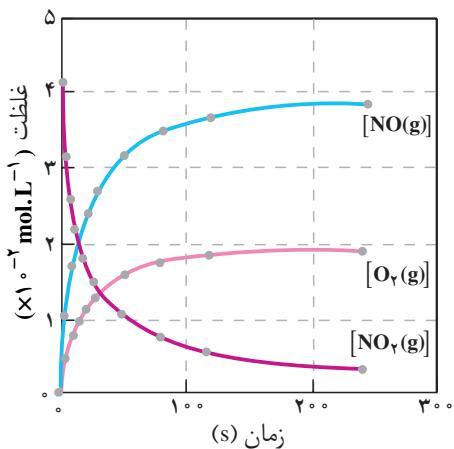
۱- پتانسیم نیترات در ظرفی به حجم ۲۱۰ لیتر و دمایی بالاتر از $۵۰^{\circ}C$ مطابق واکنش زیر تجزیه می‌شود.



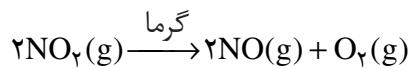
در صورتی که سرعت متوسط تولید گاز اکسیژن $4mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ باشد، سرعت متوسط تشکیل $N_2(g)$ را بر حسب $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ محاسبه کنید.

۲- در شکل زیر داده‌های تجربی مربوط به واکنش تجزیه‌ی $\text{NO}_2(g)$ بر اثر گرمای داده

شده است:



غلظت $(\times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$												زمان (s)
$[\text{NO}_2(g)]$												$[\text{NO}(g)]$
$[\text{NO}(g)]$												$[\text{O}_2(g)]$
۴/۰	۳/۰	۲/۰	۱/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰
۳/۸	۳/۶	۳/۴	۳/۱	۲/۷	۲/۳	۲/۰	۱/۶	۱/۰	۰/۸	۰/۵	۰/۰	۵
۱/۹	۱/۸	۱/۷	۱/۶	۱/۳	۱/۱	۱/۰	۰/۸	۰/۵	۰/۰	۰/۰	۰	۱۰
۲/۴	۱/۲	۰/۸	۰/۵	۰/۴	۰/۳	۰/۲	۰/۱	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۱۵
۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۲۰
۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۲۵
۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۳۰
۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۳۵



آ. سرعت متوسط تولید $\text{O}_2(g)$ و سرعت متوسط مصرف $\text{NO}_2(g)$ را در ده ثانیه‌ی دوم

واکنش محاسبه کنید.

ب. با توجه به پاسخ قسمت (آ) چه رابطه‌ای میان سرعت متوسط تولید $\text{O}_2(g)$ و سرعت

متوسط مصرف $\text{NO}_2(g)$ وجود دارد؟

پ. چرا شبی نمودار تولید $\text{NO}(g)$ تندتر از شبی نمودار تولید $\text{O}_2(g)$ است؟

ت. در جدول زیر غلظت $\text{NO}(g)$ و $\text{NO}_2(g)$ در زمان‌های مختلف پس از شروع واکنش

داده شده است. این جدول را کامل کنید. از مقایسه‌ی داده‌های به دست آمده در دو ستون

آخر، چه نتیجه‌ای می‌گیرید؟

$\frac{+\Delta[\text{NO}(g)]/\Delta t}{\text{NO}(g)}$ ضریب استوکیومتری	$-\Delta[\text{NO}_2(g)]/\Delta t$ ضریب استوکیومتری	$\frac{\Delta[\text{NO}(g)]}{\Delta t}$	$-\frac{\Delta[\text{NO}_2(g)]}{\Delta t}$	$[\text{NO}(g)]$ $(\times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$	$[\text{NO}_2(g)]$ $(\times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$	زمان (s)
1×10^{-3}	1×10^{-3}	$+ \frac{1/00 \times 10^{-3}}{5}$	$- \frac{-1/00 \times 10^{-3}}{5}$	۰/۰۰	۴/۱۰	۰
				۱/۰۰	۳/۱۰	۵
				۱/۶۰	۲/۵۰	۱۰
				۲/۱۰	۲/۱۰	۱۵
				۲/۳۰	۱/۸۰	۲۰
				۲/۷۰	۱/۴۰	۳۰
				۳/۱۰	۱/۰۰	۵۰
				۳/۴۰	۰/۷۰	۸۰
				۳/۶۰	۰/۵۰	۱۱۰
				۳/۸۰	۰/۳۰	۲۴۰

شمار اندکی از واکنش‌های شیمیایی همواره با سرعت ثابتی پیشرفت می‌کنند. بیشتر واکنش‌ها در آغاز یعنی هنگامی که غلظت واکنش دهنده‌ها زیاد است، سریع هستند ولی با گذشت زمان و با مصرف واکنش دهنده‌ها سرعت آن‌ها رفته کاهش می‌یابد. این کاهش ادامه می‌یابد تا این که سرانجام به صفر برسد. در این هنگام می‌گویند که واکنش به طور کامل انجام شده است. واکنش‌هایی هم وجود دارد که سرعت آن‌ها پس از مدتی نه به صفر بلکه به مقدار ثابتی می‌رسد. با این‌گونه واکنش‌ها در بخش بعد آشنا خواهید شد.



پتاسیم در آب

عوامل مؤثر بر سرعت واکنش

می‌دانید که عوامل گوناگونی بر سرعت واکنش‌های شیمیایی اثر می‌گذارند. ماهیت واکنش دهنده‌ها، حالت فیزیکی، غلظت، دما و کاتالیزگر. ماهیت (نوع یا جنس) واکنش دهنده‌ها اگرچه به عنوان یک متغیر برای بهبود سرعت یک واکنش مطرح نیست ولی از چهار عامل دیگر مهم‌تر است. برای مثال زدن جرقه در مخلوطی از $H_2(g)$ و $O_2(g)$ وقوع واکنشی را سبب می‌شود که بسیار سریع و به حالتی انفجاری روی می‌دهد. این در حالی است که با ایجاد همین جرقه در مخلوطی از $H_2(g)$ و $N_2(g)$ پدیده‌ای روی نمی‌دهد. واکنش آهن و پتاسیم با آب نیز به اهمیت اثر این عامل بر سرعت واکنش اشاره دارد، شکل ۴.



آهن در آب

شکل ۴ پتاسیم به سرعت با آب واکنش می‌دهد. آهن نیز با آب واکنش می‌دهد اما سرعت واکنش آن بسیار آهسته‌تر از واکنش پتاسیم با آب است. چرا؟

حالت فیزیکی

می‌دانید که ماده می‌تواند به سه حالت جامد، مایع و گاز وجود داشته باشد. از آن‌جا که برای انجام واکنش باید واکنش دهنده‌ها مخلوط شوند تا در مجاورت یک دیگر قرار گیرند، بنابراین واکنش میان مواد گوناگون در فازهایی که چنین امکانی را برای آن‌ها فراهم کند، سریع‌تر خواهد بود. از این‌رو اگر واکنش دهنده‌ها در یک فاز قرار داشته باشند، مثلاً همگی گاز یا محلول در آب باشند، واکنش با سرعت بیش‌تری روی می‌دهد. این در حالی است که مجاورت دو فاز مختلف برای مثال مجاورت یک گاز با یک ماده‌ی جامد یا دو مایع مخلوط نشدنی در کنار هم، چنین شرایطی را برای وقوع واکنش فراهم نمی‌آورد. زیرا مجاورت واکنش دهنده‌های یاد شده تنها به مرز میان دو فاز وابسته است. از این‌رو تنها با خرد کردن ماده‌ی جامد می‌توان این سطح تماس را افزایش داد. به این ترتیب انتظار می‌رود که سرعت واکنش، افزایش چشم‌گیری پیدا کند، شکل ۵.



شکل ۵ چوب در کدام حالت بهتر می‌سوزد؟ چرا؟

۱- هنگامی که مقادیر معینی از پتاسیم یدید ($KI(s)$) و سرب (II) نیترات ($Pb(NO_3)_2(s)$) را در یک هاون چینی بریزیم و برای مدتی این دو جامد سفید رنگ را ضمن ساییدن مخلوط کنیم، جامد زردرنگی به آرامی تشکیل می‌شود. این ماده چیست؟ و تشکیل آن را چگونه توجیه می‌کنید؟

راهنمایی: بلورها توانایی زیادی برای جذب سطحی مواد گازی شکل موجود در هوا دارند.

۲- در یک کارخانه‌ی تولیدکننده‌ی نشاسته از آرد گندم، انفجار مهیبی روی داده است.

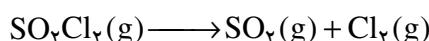
در کدام مکان احتمال وقوع چنین انفجاری بیشتر است؟ انبار گندم یا انبار آرد. چرا؟

غلظت

به شکل ۶ نگاه کنید. در شکل ۶-آ الیاف آهن در مجاورت هوا روی شعله قرار گرفته است. همان‌طوری که مشاهده می‌کنید الیاف آهن داغ و سرخ شده است ولی نمی‌سوزد. در شکل ۶-ب همان مقدار الیاف آهن داغ و سرخ شده در یک ارلن پر از اکسیژن خالص وارد شده است، همان‌طوری که مشاهده می‌کنید الیاف آهن به شدت در اکسیژن خالص می‌سوزد. تفاوت چشم‌گیر مشاهده شده در سرعت این واکنش را چگونه می‌توان توجیه کرد؟

حال به مثال دیگری توجه کنید. در جدول زیر اطلاعاتی درباره‌ی واکنش تجزیه

سولفوریل کلرید (SO_2Cl_2) بر اثر گرمای در دمای معین داده شده است:



(آ)



(ب)

شکل ۶ (آ) بررسی سوختن الیاف آهن در هوا (ب) در اکسیژن خالص

سرعت واکنش پس از گذشت مدت کوتاهی از آغاز واکنش ($mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$)	غله (g) در آغاز واکنش ($mol \cdot L^{-1}$)	شماره‌ی آزمایش
$2/2 \times 10^{-6}$	0.100	۱
$4/4 \times 10^{-6}$	0.200	۲
$6/6 \times 10^{-6}$	0.300	۳

همان‌طوری که دیده می‌شود سرعت واکنش در این سه آزمایش با هم تفاوت می‌کند.

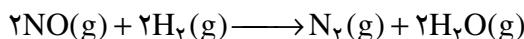
در آزمایش‌های ۲ و ۳ افزایش غله واکنش دهنده سبب افزایش سرعت واکنش شده است.

به طوری که در آزمایش ۲، با دو برابر شدن غله سولفوریل کلرید، سرعت واکنش دو برابر شده است. آیا می‌توانید میان غله ($SO_2Cl_2(g)$) و سرعت واکنش رابطه‌ای پیدا کنید که

افزایش مشاهده شده در سرعت را توجیه کند؟

خود را بیازمایید

گازهای NO(g) و $\text{H}_2\text{(g)}$ به صورت زیر واکنش می‌دهند:



سرعت واکنش پس از گذشت مدت کوتاهی از آغاز واکنش (mol.L⁻¹.s⁻¹)	غلظت واکنش دهنده‌ها		شماره‌ی آزمایش
	در آغاز واکنش (mol.L⁻¹)	[NO(g)]	
$1/23 \times 10^{-3}$	۰/۱	۰/۱	۱
$2/46 \times 10^{-3}$	۰/۱	۰/۲	۲
$4/92 \times 10^{-3}$	۰/۲	۰/۱	۳

با توجه به داده‌های جدول به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید.

- سرعت واکنش چه رابطه‌ای با $[\text{H}_2]$ دارد؟ چرا؟
- در رابطه‌ی زیر، مقدار m را بیابید.

$$[\text{H}_2] \times [\text{NO}]^m \propto \text{سرعت واکنش}$$

از مطالعه‌ی سرعت بسیاری از واکنش‌های شیمیایی آشکار شده است که همواره می‌توان رابطه‌ای میان سرعت واکنش و غلظت واکنش دهنده‌ها برقرار کرد. برای مثال واکنش زیر را در نظر بگیرید:

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

برای این واکنش می‌توان نوشت: $n = k[A]^m \cdot [B]^n$ این رابطه را قانون سرعت می‌گویند.

در این رابطه n و m به ترتیب مرتبه‌ی واکنش را نسبت به واکنش دهنده‌های A و B مشخص می‌کنند. این مقادیر که می‌توانند عددهایی درست یا اعشاری باشند، به طور تجربی به دست می‌آینند. k نیز کمیتی تجربی است و ثابت سرعت واکنش گفته می‌شود.

دما

دما یکی از مهم‌ترین عوامل مؤثر بر سرعت واکنش‌های شیمیایی است. معمولاً افزایش دما سرعت واکنش‌های شیمیایی را افزایش می‌دهد. در یک لوله‌ی آزمایش مقداری آب سرد و در لوله‌ی آزمایش دیگری مقداری آب جوش وجود دارد. اگر در هر دو لوله‌ی آزمایش مقدار مساوی منیزیم (صیقل داده شده) اضافه شود، ملاحظه می‌شود که واکنش منیزیم با آب سرد بسیار کند ولی واکنش آن با آب جوش سریع‌تر روی می‌دهد. در هر دو حالت واکنش انجام شده به صورت زیر است:



تجربیات روزانه نیز نشان می‌دهند که با افزایش دما سرعت واکنش‌های شیمیایی زیاد می‌شود. به عنوان مثال، با نگاه داری مواد غذایی در یخچال سرعت فرایندهای شیمیایی منجر به فساد کند می‌شود، در حالی که گرمای شعله‌ی احاق گاز سرعت فرایندهای شیمیایی منجر به پختن غذا را افزایش می‌دهد.



شکل ۷ منیزیم در آب سرد (آ) به کندی واکنش می کند، در حالی که در آب داغ (ب) با سرعت بیشتری با آب واکنش می دهد.

نظریه های سینتیک شیمیایی

تا به حال سرعت واکنش های شیمیایی را به صورت تجربی بررسی کردیم و بیشتر به جنبه های ماکروسکوپی آن ها پرداختیم ولی برای یافتن پاسخ بسیاری از پرسش های مطرح شده در ذهن شما باید واکنش ها را در سطح مولکولی بررسی کرد. برای این منظور دو نظریه هی مهم و اساسی مطرح شده است که واکنش های شیمیایی را در سطح مولکولی بررسی می کند.

آ - نظریه هی برخورد

ب - نظریه هی حالت گذار

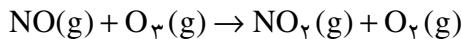
گرچه اساس هر دو نظریه، برخورد بین ذره های واکنش دهنده است ولی میان آن ها تفاوت هایی بنیادی وجود دارد.

نظریه هی برخورد

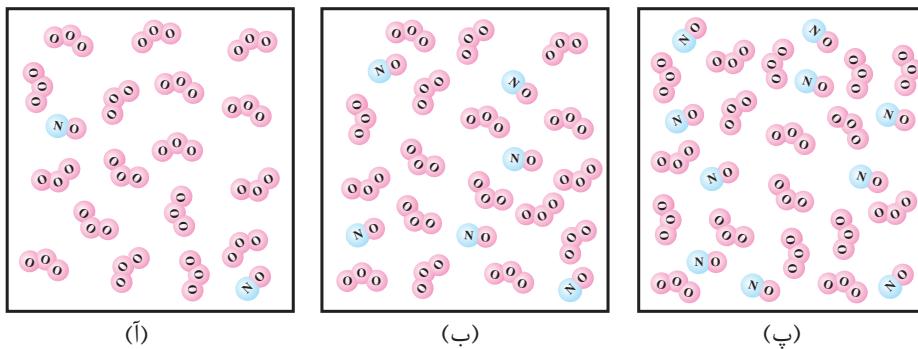
مطابق با این نظریه یک واکنش شیمیایی هنگامی روی می دهد که بین ذره های واکنش دهنده برخورده م مؤثر صورت گیرد. برخورد هنگامی مؤثر است و به تولید فراورده می انجامد که طی آن ذره های برخورده کننده جهت گیری مناسب و انرژی کافی داشته باشند. البته افزایش تعداد برخورد میان ذره ها نیز احتمال وقوع برخوردهای مؤثر را افزایش می دهد. (چرا)؟

تعداد برخوردها

واکنش نیتروژن مونوکسید با اوزون را در نظر بگیرید.



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



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

فکر کنید

- ۱- با کمی دقت در شکل ۸ مشخص کنید که احتمال برخورد مولکول‌های NO با مولکول‌های O_3 از (آ) به (پ) چه تغییری کرده است؟
- ۲- اگر بتوان نتیجه گرفت که افزایش غلظت باعث افزایش تعداد برخوردها و در نتیجه افزایش سرعت واکنش می‌شود، با این وصف سرعت واکنش در کدام ظرف بیشتر است؟

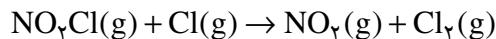
بنابراین بر طبق نظریه‌ی برخورد باید بین ذره‌های واکنش دهنده که به صورت گوی‌های سخت در نظر گرفته می‌شوند، برخورد صورت گیرد. بر طبق این نظریه سرعت واکنش به تعداد برخوردهای بین ذره‌های واکنش دهنده (در واحد حجم و در واحد زمان) بستگی دارد.

جهت‌گیری مناسب ذره‌های برخوردکننده

برای این که برخورد بین ذره‌های واکنش دهنده به واکنش و تولید فراورده بینجامد، باید این ذره‌ها در جهت مناسبی به یک دیگر نزدیک شده، برخورد کنند.

فکر کنید

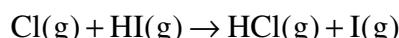
۱- واکنش زیر را در نظر بگیرید:



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

کدام جهت برای برخورد، به تولید فراورده می‌انجامد؟ چرا؟

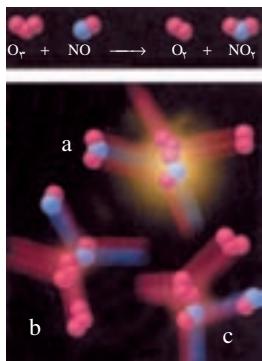
۲- واکنش (Cl(g) با HI(g) را در فاز گازی در نظر بگیرید:



بر طبق نظریه‌ی برخورد برای انجام این واکنش باید بین Cl(g) و HI(g) برخوردی

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

انرژی کافی ذره‌ها هنگام برخورد

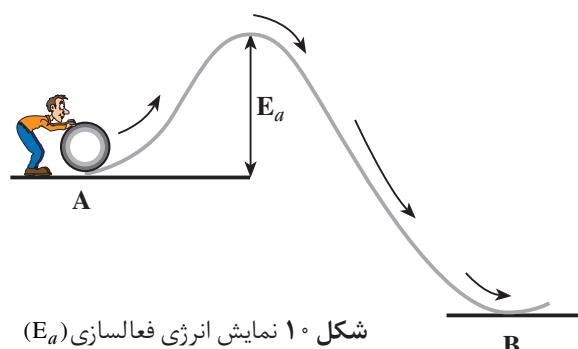


شکل ۹ انرژی برخورد و سرعت واکنش. اگر چه تعداد زیادی برخورد به وقوع می‌پیوندد اما تنها شمار اندکی که دارای انرژی کافی و جهت‌گیری مناسب هستند به تولید فراورده می‌انجامند.

از میان همه برخوردها فقط تعداد محدودی منجر به انجام واکنش می‌شود. این تعداد افزون بر داشتن جهت‌گیری مناسب باید دارای انرژی کافی نیز باشند. برای درک اثر این عامل بر سرعت واکنش‌های شیمیایی، واکنش (NO(g) با O₂(g) را دوباره در نظر بگیرید. در شکل ۹ برخورد بین مولکول‌های واکنش‌دهنده از سه جهت مختلف نشان داده شده است.

مولکول‌های O₂ و NO دارای انرژی جنبشی هستند و در ظرف واکنش پیوسته با یکدیگر برخورد می‌کنند. ولی همه برخوردهای بین مولکول‌های واکنش‌دهنده به واکنش نمی‌انجامد، زیرا همه آن‌ها دارای انرژی کافی نیستند. همان‌طوری که در شکل ۹ دیده می‌شود، فقط برخوردهای a به واکنش می‌انجامد و فراورده را تولید می‌کند ولی برخوردهای b و c فراورده‌ای تولید نمی‌کنند. (چرا؟)

به یک مثال توجه کنید. قطعه سنگی در نقطه‌ی A قرار دارد و شخصی می‌خواهد آن را به نقطه‌ی B منتقل کند ولی بین این دو نقطه یک قله وجود دارد، شکل ۱. برای منتقل کردن قطعه سنگ از نقطه‌ی A به نقطه‌ی B باید از این قله بگذرد. برای این منظور دست کم باید انرژی لازم برای رساندن سنگ به بالای قله فراهم باشد. زیرا از آن



شکل ۱۰ نمایش انرژی فعالسازی (E_a)

به بعد قطعه سنگ بر اثر نیروی گرانش روی سطح شیب دار به پایین سرازیر می شود. هم چون این مثال، در واکنش های شیمیایی نیز برای تبدیل واکنش دهنده ها به فراورده ها (حرکت از نقطه A به نقطه B) مقداری انرژی لازم است. این مقدار انرژی حداقل مقدار لازم برای شروع یک واکنش شیمیایی است و از آن با عنوان **انرژی فعالسازی** یاد می شود. به نظر شما انرژی فعالسازی صرف چه عملی می شود؟ در واکنش های شیمیایی تعداد اندکی از برخوردها که جهت گیری مناسبی نیز دارند، دارای حداقل انرژی لازم برای انجام واکنش هستند.

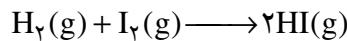
بیشتر بدانید

نظریه بروخورد، مدلی ساده برای توجیه واکنش های شیمیایی است. این نظریه دارای نارسانی هایی است که برخی از آن ها عبارتند از:

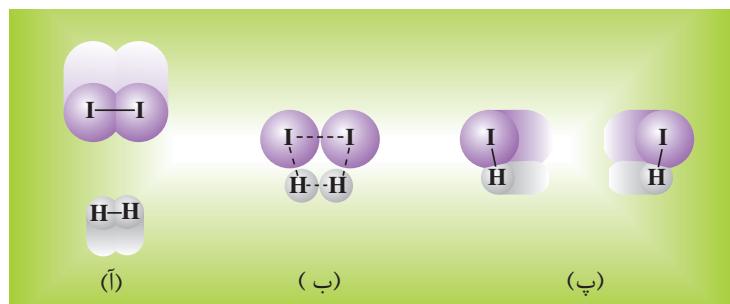
- ۱- نظریه بروخورد برای واکنش های ساده در فاز گازی به کار می رود. از این نظریه نمی توان برای توجیه واکنش هایی استفاده کرد که در حالت محلول انجام می شوند. زیرا در حالت محلول فاصله بین ذره های واکنش دهنده کم است و نمی توان مانند فاز گازی ذره ها را جدا از یکدیگر و مستقل در نظر گرفت.
- ۲- در نظریه بروخورد، ذره های واکنش دهنده به صورت گوی هایی سخت در نظر گرفته می شوند که برخوردی کثیسان دارند، در صورتی که می دانیم ذره های واکنش دهنده ضمن مبادله ای انرژی بر یکدیگر نیز اثر می گذارند.
- ۳- در نظریه بروخورد، فقط حرکت های انتقالی ذره های واکنش دهنده در نظر گرفته می شود. در صورتی که حرکت های چرخشی و ارتعاشی ذره های واکنش دهنده نیز در نحوه ای انجام واکنش نقش دارند.
- ۴- با استفاده از نظریه بروخورد فقط می توان گفت که انرژی فعالسازی وجود دارد ولی نمی توان مقدار آن را محاسبه کرد.

نظریهی حالت گذار

در نظریهی حالت گذار برخی از نارسانی های نظریهی بروخورد بر طرف شده است. از جمله آن که این مدل افزون بر واکنش در فاز گازی برای فاز محلول نیز قابل استفاده است. واکنش (g) $H_2(g)$ با (g) $I_2(g)$ را در نظر بگیرید:



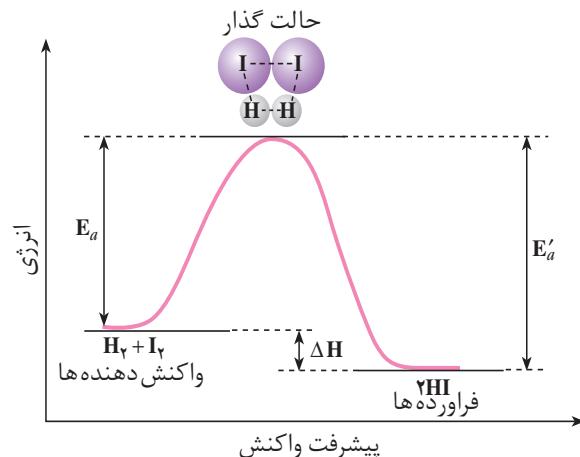
وقتی مولکول های واکنش دهنده یعنی H_2 و I_2 با هم برخورد کنند، مدت زمانی در کنار یکدیگر قرار می گیرند. در این هنگام (یعنی هنگام برخورد) پیوندهای موجود در ذره های واکنش دهنده دچار دگرگونی می شوند. به واقع پیوندهای اولیه ای آن ها تا حدودی سُست شده، تشکیل پیوندهای تازه ای خودنمایی می کند، شکل ۱۱.



شکل ۱۱ تشکیل پیچیده‌ی فعال در واکنش $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$. خط چین‌ها پیوندهای شیمیایی در حال گسستن یا در حال تشکیل را نشان می‌دهد.

همان‌طوری که ملاحظه می‌کنید برای تشکیل مولکول‌های HI پیوندهای $H - H$ و $I - I$ به تدریج شکسته و پیوند $I - H$ به تدریج تشکیل می‌شود. حالت‌های (آ) تا (پ) مراحل تشکیل HI را نشان می‌دهند. به حالت (ب) که در آن همزمان پیوندهای اولیه در حال شکستن و پیوندهای جدید در حال تشکیل هستند حالت گذار یا پیچیده‌ی فعال می‌گویند. به همین دلیل این نظریه به نظریه‌ی حالت گذار یا نظریه‌ی پیچیده‌ی فعال شهرت یافته است. پیچیده‌ی فعال گونه‌ی بسیار ناپایداری است. از این‌رو نمی‌توان آن را حین واکنش‌ها جداسازی و شناسایی کرد.

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



شکل ۱۲ نمودار انرژی برحسب پیشرفت واکنش برای واکنش $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$. این را E_a نمایش دهنده‌ی این واکنش است. اگر این واکنش را واکنش برگشت بنامیم، کدام واکنش، رفت یا برگشت، سریع‌تر است؟ چرا؟

مولکول‌های فراورده‌ی این واکنش نیز ممکن است بتوانند با هم واکنش داده، مواد واکنش‌دهنده را دوباره تولید کنند. چنین واکنش‌هایی برگشت‌پذیر نامیده می‌شوند.

همان طوری که برای واکنش یاد شده در نمودار شکل ۱۲ دیده می‌شود، مقدار انرژی فعالسازی واکنش برگشت بیشتر از انرژی فعالسازی واکنش رفت است. از این رو سرعت واکنش برگشت کمتر از سرعت واکنش رفت است (چرا؟) تفاوت دو انرژی فعالسازی رفت و برگشت مقدار آنتالپی واکنش، ΔH ، را معین می‌کند.

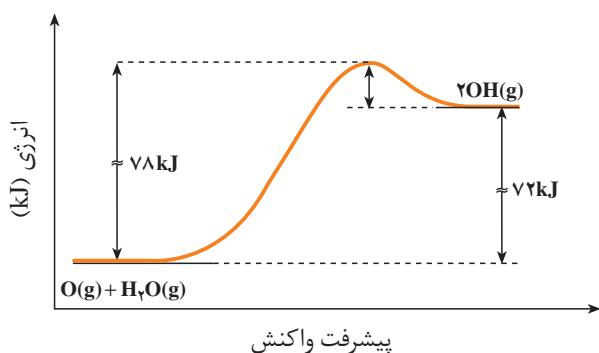
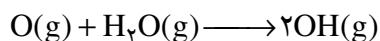
بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که هر چه E_a برای یک واکنش کمتر باشد سرعت آن واکنش بیشتر است. در ضمن اگر (برگشت) $E_a <$ (رفت) E_a واکنش گرماده و اگر (برگشت) $E_a >$ (رفت) E_a واکنش گرمگیر خواهد بود.

فکر کنید

مخلوط هیدروژن-اکسیژن به شدت انفجاری و خطرناک است. اما می‌توان این مخلوط را برای مدتی طولانی (شاید هزارها سال!) نگاه داشت، بدون این که واکنشی میان این دو گاز رخ دهد. این تناقض ظاهری را چگونه توجیه می‌کنید؟

خود را بیازمایید

۱- با توجه به نمودار داده شده مقدار E_a و ΔH را برای واکنش زیر معین کنید.



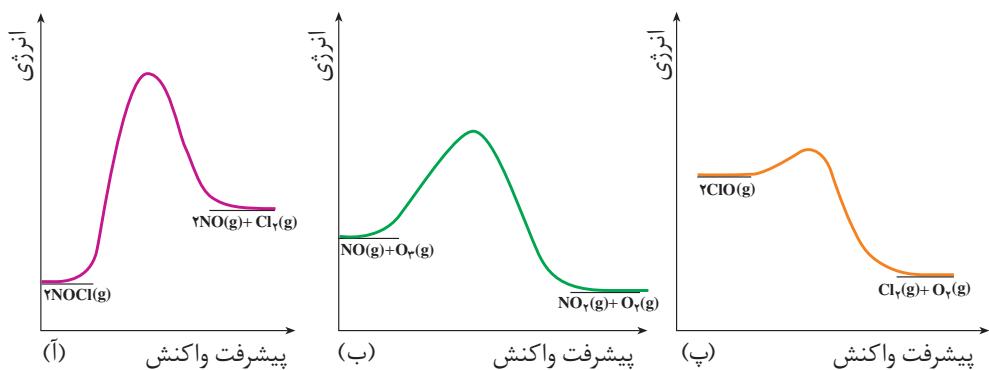
آ. آیا واکنش گرماده یا گرمگیر است؟

ب. چه رابطه‌ای میان ΔH و انرژی فعالسازی واکنش‌های رفت و برگشت وجود دارد؟

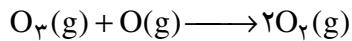
۲- هر یک از شکل‌های صفحه‌ی بعد به یک واکنش خاص تعلق دارد.

آ. انرژی فعالسازی و ΔH هر واکنش را روی شکل مشخص کنید.

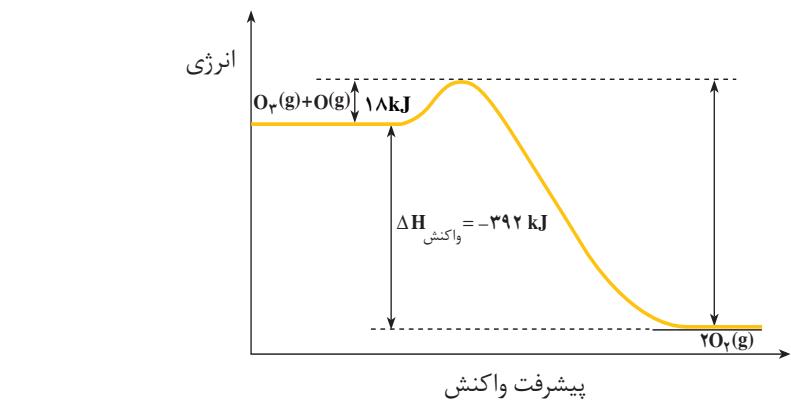
ب. سرعت کدام واکنش در شرایط یکسان بیشتر است؟ چرا؟



۳- واکنش زیر را در نظر بگیرید:

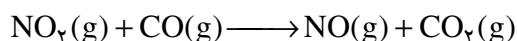


نمودار انرژی این واکنش به صورت زیر است. انرژی فعالسازی واکنش برگشت را محاسبه کنید.



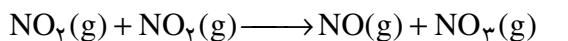
ساز و کار واکنش‌های شیمیایی

یکی از هدف‌های سینتیک شیمیایی آشنایی با چگونگی انجام یک واکنش در سطح ذره‌ای است. برای این منظور باید به آن چه طی واکنش بر ذره‌های سازنده‌ی واکنش دهنده‌ها یا فراورده‌ها می‌آید و چگونگی تبدیل واکنش دهنده‌ها به فراورده‌ها توجه کرد. بسیاری از واکنش‌های شیمیایی طی چند مرحله انجام می‌شود. بررسی جزء به جزء مراحل انجام شدن یک واکنش یا بررسی فرایند انجام شده در مقیاس میکروسکوپی ساز و کار واکنش نامیده می‌شود. به عنوان مثال، واکنش زیر را در نظر بگیرید:



شواهد تجربی نشان می‌دهند که این واکنش از طریق ساز و کار دو مرحله‌ای

زیر انجام می‌شود:



مرحله‌ی ۱: آهسته



مرحله‌ی ۲: سریع

معادله‌ی واکنش کلی از جمع کردن معادله‌های مراحل تشکیل دهنده‌ی سازوکار به دست می‌آید. این معادله را به دست آورید.

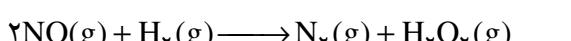
واکنش بنیادی واکنشی است یک مرحله‌ای که طی آن فراورده از برخورد مستقیم واکنش دهنده‌ها به دست می‌آید.

در این گونه واکنش‌ها ضریب استوکیومتری هر واکنش دهنده مرتبه‌ی واکنش نسبت به آن را مشخص می‌کند.

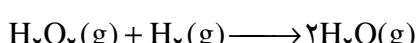
یک واکنش کلی اغلب از چند واکنش بنیادی تشکیل شده است. از این رو مرتبه‌ی واکنش‌های چند مرحله‌ای را باید به طور تجربی اندازه‌گیری کرد.

دواکنش‌های چند مرحله‌ای آهسته‌ترین مرحله، سرعت واکنش را در کنترل خود دارد. به این مرحله تعیین کننده‌ی سرعت می‌گویند.

سازوکار زیر برای یک واکنش پیشنهاد شده است:

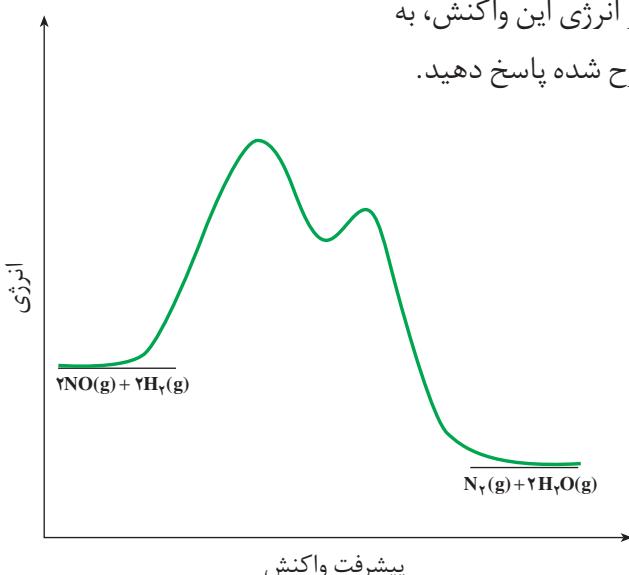


مرحله‌ی ۱



مرحله‌ی ۲

با توجه به نمودار انرژی این واکنش، به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید.



آ. با استفاده از واکنش‌های ۱ و ۲ واکنش کلی را به دست آورید.

ب. انرژی فعالسازی هر مرحله را روی شکل نشان دهید.

پ. آیا جمله‌ی زیر درست است:

«برای هر مرحله از یک واکنش، یک حالت گذار وجود دارد».

ت. کدام یک از این مراحل کندرتر است؟ چرا؟

ث. کدام مرحله نقش مهم‌تری در تعیین سرعت واکنش کلی دارد؟ چرا؟

ج. اگر گونه‌ای را که طی یک مرحله تولید طی مرحله‌ی پس از آن به مصرف می‌رسد،

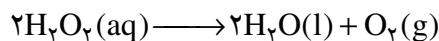
واسطه بنامیم، در این صورت گونه‌ی واسطه در این واکنش کدام است؟ در ضمن جای آن

روی نمودار کجاست؟

پاسخ خود را شرح دهید.

کاتالیزگرها

آموختید که می‌توان با تغییر غلظت واکنش‌دهنده‌ها و دما سرعت واکنش‌های شیمیایی را تغییر داد. اکنون با عامل دیگری آشنا می‌شوید که می‌تواند سرعت واکنش‌های شیمیایی را تغییر دهد. برای درک اثر این عامل واکنش تجزیه‌ی محلول هیدروژن پراکسید (آب اکسیژن) را در نظر بگیرید:

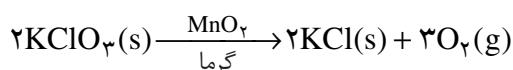


آب اکسیژن در دمای اتاق با سرعت بسیار کمی تجزیه می‌شود، شکل ۱۳-آ. در صورتی که اگر به محلول واکنش اندکی آهن (II) سولفات جامد افزوده شود، واکنش با سرعتی چشم‌گیر به وقوع می‌پیوندد، شکل ۱۳-ب.

سرعت تجزیه‌ی محلول آب اکسیژن را می‌توان با جمع آوری گاز اکسیژن آزاد شده در مدت زمان معین بررسی کرد. در غیاب کاتالیزگر در مدت چند دقیقه مقدار کمی اکسیژن آزاد می‌شود در صورتی که در حضور کاتالیزگر در همین مدت زمان، مقدار زیادی گاز اکسیژن تولید می‌شود.

در این واکنش یون Fe^{2+} یک کاتالیزگر ماده‌ای است که سرعت واکنش‌های شیمیایی را افزایش می‌دهد ولی در واکنش مصرف نمی‌شود. به طور کلی در بسیاری از واکنش‌های شیمیایی صنعتی لازم است که سرعت واکنش به طریقی افزایش داده شود تا تولید فرآورده‌های حاصل از آن از نظر اقتصادی مقرر باشد. اگر چه می‌توان با افزایش دما سرعت واکنش را به مقدار قابل توجهی افزایش داد ولی از آن جا که افزایش دما با مصرف انرژی همراه است، چنین اقدامی صرفه‌ی اقتصادی نخواهد داشت. از سوی دیگر بسیاری از مواد نسبت به گرمای حساس هستند و به سادگی در اثر گرمای تجزیه می‌شوند. به همین دلیل اغلب مناسب‌تر است که برای افزایش سرعت واکنش‌های شیمیایی از کاتالیزگرها استفاده کرد.

واکنش تجزیه‌ی پتاسیم کلرات بر اثر گرمای را در نظر بگیرید. این واکنش با منگنز‌دی اکسید کاتالیز می‌شود.



در غیاب کاتالیزگر، این واکنش بسیار آهسته انجام می‌شود. فرض کنید که نمودار انرژی این واکنش در حضور و در غیاب کاتالیزگر به صورت نشان داده شده در شکل ۱۴ باشد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود کاتالیزگر از طریق کاهش انرژی فعالسازی سرعت واکنش را افزایش می‌دهد.



(ا)



(ب)

شکل ۱۳ واکنش

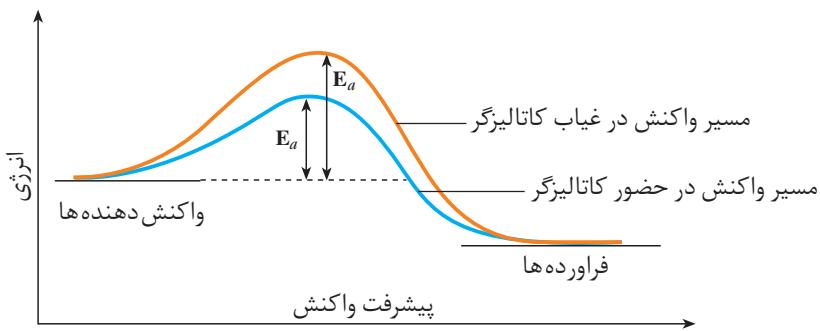
تجزیه‌ی هیدروژن پراکسید در حضور محلول آبی دارای بیون Fe^{2+} (aq) به

عنوان کاتالیزگر. (ا) پیش از

افزایش محلول FeSO_4 (aq)

(ب) پس از افزایش

محلول FeSO_4 (aq).



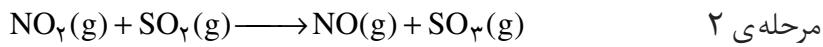
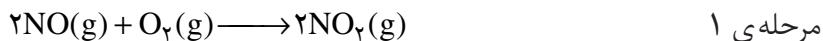
شکل ۱۴ اثر کاتالیزگر بر مسیر انجام شدن یک واکنش

انواع واکنش‌های کاتالیز شده

با توجه به نوع فاز کاتالیزگر و مواد واکنش دهنده، واکنش‌های کاتالیز شده به دو گروه همگن و ناهمگن تقسیم می‌شوند.

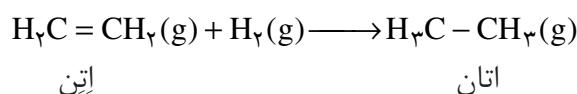
فکر کنید

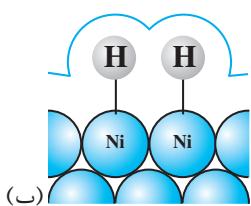
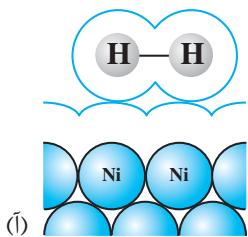
سازوکار دو مرحله‌ای زیر را در نظر بگیرید.



معادله‌ی واکنش مرحله‌ی ۲ را در عدد ۲ ضرب کرده با معادله‌ی واکنش مرحله‌ی ۱ جمع کنید. با توجه به معادله‌ی کلی واکنش، هدف از انجام این واکنش تولید کدام ماده بوده است؟ کدام ماده نقش کاتالیزگر دارد؟ اگر در واکنشی کاتالیزگر و واکنش دهنده‌ها همگی در یک فاز باشند، به آن، واکنش کاتالیز شده‌ی همگن گفته می‌شود. آیا این واکنش، کاتالیز شده‌ی همگن است؟

یکی از واکنش‌های کاتالیز شده‌ی ناهمگن که در آن کاتالیزگر و واکنش دهنده‌ها در دو فاز گوناگون قرار دارند، واکنش افزایش مولکول H_2 به پیوند دوگانه در ترکیب‌های آلی سیرنشده (مانند آلکن‌ها) و تبدیل آن‌ها به یک ترکیب سیرنشده (مانند آلکان‌ها) است. برای این منظور از فلزهایی مانند نیکل (Ni)، پلاتین (Pt) و پالادیم (Pd) استفاده می‌شود. به این واکنش هیدروژن دار شدن می‌گویند. واکنش هیدروژن دار شدن از جمله واکنش‌های مهم در صنعت نفت و به‌ویژه در صنایع غذایی (تهیه روغن‌های گیاهی جامد) به شمار می‌آید. ساده‌ترین مثال واکنش‌های هیدروژن دار کردن، تبدیل اتان به اتان است.





شکل ۱۵ انواع جذب سطحی.
(آ) جذب فیزیکی و
(ب) جذب شیمیایی

این واکنش در غیاب کاتالیزگر بسیار آهسته انجام می‌شود ولی در حضور گرد ریز نیکل، پالادیم یا پلاتین به عنوان کاتالیزگر، چه در فشارهای بالای گاز هیدروژن و چه در دمای اتاق، سریع انجام می‌شود. این فلزها با جذب مواد واکنش دهنده روی سطح خود واکنش هیدروژن دار شدن را کاتالیز می‌کنند.

جذب سطحی در سطح جامدها به دو صورت فیزیکی و شیمیایی انجام می‌شود، شکل ۱۵. در جذب فیزیکی ماده‌ی جذب شونده با سطح جاذب هیچ گونه پیوند شیمیایی تشکیل نمی‌دهد و تنها جاذبه‌هایی از نوع وان دروالسی ایجاد می‌شود، شکل ۱۵. آ. در صورتی که در جذب شیمیایی ماده‌ی جذب شونده با سطح جاذب پیوند شیمیایی تشکیل می‌دهد، شکل ۱۵. ب. آشکار است که جذب شیمیایی قوی‌تر از جذب فیزیکی است.

در فرایند هیدروژن دارشدن این، جذب شیمیایی گاز هیدروژن روی سطح نیکل به واکنش سرعت می‌بخشد.

خود را بیازمایید

در هر مورد نمودار انرژی برحسب پیشرفت واکنش راروی یک کاغذ میلی متری رسم کنید.

۱- یک واکنش گرماییر تک مرحله‌ای که آنتالپی آن 10 kJ/mol است.

۲- یک واکنش دوم مرحله‌ای که در آن یک ترکیب واسطه تشکیل می‌شود و مرحله‌ی نخست آن گرماییر و کل واکنش گرماده است.

۳- یک واکنش تک مرحله‌ای که انرژی فعالسازی واکنش رفت و برگشت آن به ترتیب

۲۶ و 43 کیلوژول بر مول است.

اگر این واکنش در حضور کاتالیزگر انجام شود که انرژی فعالسازی واکنش رفت را

به اندازه 15 kJ/mol کاهش دهد، آنتالپی واکنش چه تغییری خواهد کرد؟ چرا؟

بیش تر بدانید

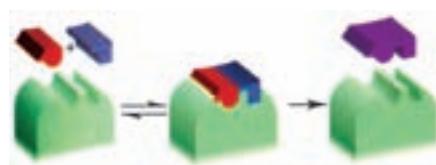
طبیعت طراح و استفاده، کننده از انواع کاتالیزگرهای است. حتی ساده‌ترین باکتری‌ها هم صدها نوع از کاتالیزگرهای زیستی را مورد استفاده قرار می‌دهند که آنزیم نامیده می‌شوند. آنزیم‌ها واکنش‌های شیمیایی گوناگونی را سرعت می‌بخشند که در سلول‌ها انجام می‌شود. به طوری که می‌توان گفت که زندگی هر موجود زنده‌ای بدون وجود آنزیم‌ها ممکن نیست.

در بدن انسان مجموعه‌ای از واکنش‌های پیچیده انجام می‌شود. همه‌ی 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. نکته‌ی جالب این است که برخی آنزیم‌ها فقط تولید یک ماده‌ی 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. یک مدل ساده که به مدل قفل و کلید مشهور است می‌توان ویژه بودن عمل کاتالیزی آنزیم‌ها را نشان داد. در شکل زیر سویسترا به صورتی که نشان داده است در جایگاه خاصی از آنزیم قرار می‌گیرد و واکنش مورد نظر به وقوع می‌پیوندد. این جایگاه خاص **جایگاه فعل** نامیده می‌شود.



نمایش ساده‌ای از شیوه‌ی عمل آنزیم‌ها به عنوان کاتالیزگرهای زیستی

بخش ۲

تعادل شیمیایی



گاز شهری که به طور
عمده از گاز متان تشکیل
شده است در بخاری ها و
اجاق ها با گاز اکسیژن
ترکیب می شود و ضمن
تولید گاز کربن دی اکسید و
بخار آب، گرما آزاد می کند.
آیا می توان این واکنش را در
جهت برگشت یعنی تبدیل
کربن دی اکسید و آب به
هیدروکربنی چون متان
انجام داد؟ شیمی دان ها به
واکنش هایی که نمی توانند
در جهت برگشت پیش روند،
واکنش های برگشت ناپذیر
می گویند.

گاهی در طبیعت با چشم اندازهایی رو به رو می شوید که به ظاهر ایستا ولی در باطن پویا هستند.

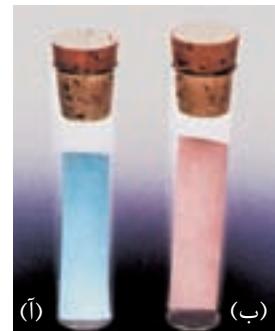
بی تردید شما نیز از دیدن مناظر زیبای طبیعت لذت می بردید اما آیا تا به حال به آن
چه دیده اید، اندیشیده اید؟ برای نمونه، آیا از خود پرسیده اید که چرا علی رغم وجود جریان
آب رودخانه حجم آب درون حوضچه های آبی ثابت باقی می ماند؟ این ثبات را چگونه می توان
توجیه کرد؟

واکنش های شیمیایی بسیاری نیز در طبیعت روی می دهند که در کنار مسیر رفت
(حرکت از واکنش دهنده ها به فراورده ها) مسیر دیگری نیز طی می شود و آن تبدیل فراورده ها
به واکنش دهنده ها است. چنین واکنش هایی را برگشت پذیر می گویند. آشنایی با واکنش های
برگشت پذیر، مبنای درک عنوان این بخش یعنی تعادل شیمیایی است. تعادل شیمیایی

چیست؟ و واکنش‌های تعادلی چه نوع واکنش‌هایی هستند؟ چه ویژگی‌هایی دارند؟ و کاربردهای آن‌ها در زندگی و صنعت چیست؟ همگی پرسش‌هایی هستند که در این بخش به آن‌ها پاسخ می‌دهیم.

مفهوم برگشت‌پذیری

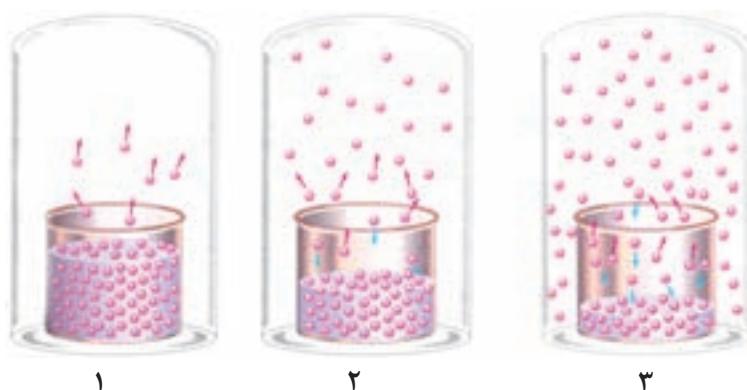
در سال‌های پیش، با نمک‌های آبپوشیده آشنا شدید. می‌دانید که در این نمک‌ها، تعداد معینی مولکول آب در ساختار بلور جای گرفته است. یکی از نمک‌های آبپوشیده، کبالت (II) کلرید ۶ آبه ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) است. این ترکیب صورتی رنگ بر اثر گرم شدن و از دستدادن مولکول‌های آب، آبی رنگ می‌شود. اگر این نمک آبی رنگ در هوای مرطوب قرار بگیرد، چه اتفاقی خواهد افتاد؟ آیا واکنش آب‌گیری از کبالت (II) کلرید ۶ آبه، برگشت‌پذیر است؟



کاغذ آغشته به محلول کبالت (II) کلرید ۶ آبه را پس از خشک کردن در دو لوله‌ی آزمایش قرار داده‌اند. در کدام لوله‌ی آزمایش رطوبت وجود دارد؟

فکر کنید

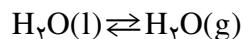
شکل‌های زیر، بخار شدن آب در دمای ثابت در ظرفی سربسته را نشان می‌دهد. با دقت به این شکل‌ها نگاه کنید و سپس به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید.



- آ. در کدام شکل، تنها تبخیر انجام می‌شود؟
- ب. در کدام شکل، سرعت میان آهسته‌تر از سرعت تبخیر است؟
- پ. در کدام شکل، سرعت تبخیر با سرعت میان برابر شده است؟
- ت. آیا برای برابر شدن سرعت تبخیر و میان، وجود درپوش شیشه‌ای الزامی است؟ چرا؟
- ث. در کدام شکل، فشار بخار آب به مقدار ثابتی رسیده است؟
- ج. آیا ثابت ماندن فشار بخار آب به معنای توقف تبخیر و میان است؟

تعادل‌های شیمیایی

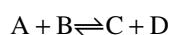
با بررسی شکل‌های فکر کنید صفحه‌ی پیش‌پی‌بردیم که تبخیر یک مایع در محفظه‌ی بسته پس از مدتی به وضعیت ویژه‌ای می‌رسد؛ وضعیتی که در آن سرعت تبخیر با سرعت میان برابر می‌شود. در این حالت، می‌گوییم که میان مایع و بخار آن تعادل برقرار شده است. تعادل میان یک مایع با بخار آن نمونه‌ای از تعادل فیزیکی است.



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 تری اکسید است.

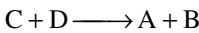
در تعادل شیمیایی



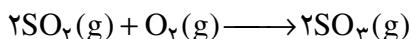
به واکنش



واکنش رفت و به واکنش



واکنش برگشت می‌گویند.



واکنش رفت:



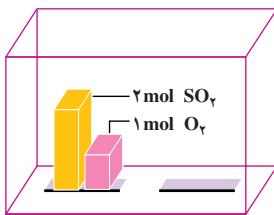
واکنش برگشت:

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 ۱.آ. 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 این که واکنش برگشت انجام شود، باید دو مولکول گوگرد تری اکسید با هم برخورد کنند، اما در زمان شروع واکنش، غلظت گوگرد تری اکسید صفر است، بنابراین، سرعت واکنش برگشت صفر خواهد بود، شکل ۱.آ.

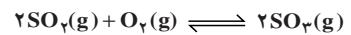
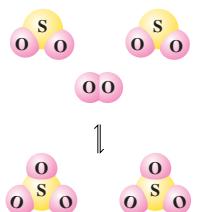
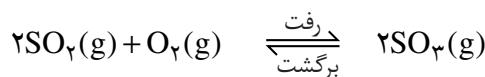
با گذشت زمان، به طور مرتب تعدادی از مولکول‌های واکنش دهنده (SO_2 و O_2) با هم واکنش می‌دهند که این موجب می‌شود غلظت واکنش دهنده‌ها به تدریج کاهش و غلظت فراورده (SO_3) به تدریج افزایش یابد. کاهش تدریجی غلظت واکنش دهنده‌ها منجر به کاهش تدریجی سرعت واکنش رفت و افزایش تدریجی غلظت فراورده، منجر به افزایش تدریجی سرعت واکنش برگشت می‌شود، شکل ۱.ب.

واکنش گاز گوگرد دی‌اکسید با گاز اکسیژن و تشکیل گاز گوگرد تری اکسید مرحله‌ی مهم در فرایند مجاورت برای تولید صنعتی ماده‌ی پر ارزش سولفوریک اسید (H_2SO_4) است. واکنش یادشده در مجاور کاتالیزگر پلاتین یا وانادیم پنتوکسید، (V_2O_5)، انجام می‌شود. آیا می‌دانید که این اسید نخستین بار توسط چه کسی و چگونه تهیه شد؟ با جست‌وجو در شبکه‌ی جهانی وب پاسخ این پرسش را باید و نتیجه را در کلاس ارایه دهید.

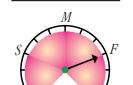
سرانجام، زمانی فرا می‌رسد که سرعت واکنش رفت با سرعت واکنش برگشت برابر می‌شود. در این حالت، می‌گویند که در سامانه‌ی $\text{SO}_2 - \text{O}_2 - \text{SO}_3$ تعادل برقرار شده است، شکل ۱.پ.



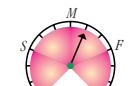
در زمان شروع، تنها واکنش میان مولکول‌های SO_2 و O_2 روی می‌دهد.



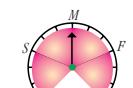
واکنش رفت



در آغاز واکنش

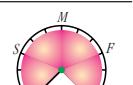


پس از مدتی

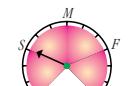


در هنگام تعادل

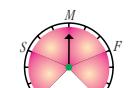
واکنش برگشت



در آغاز واکنش



پس از مدتی



در هنگام تعادل

(آ)

(ب)

(پ)

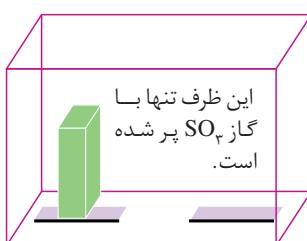
در این مثال برای یافتن درک روشن تری از چگونگی فرارسانیدن تعادل از یک دستگاه فرضی به نام «سرعت سنج» استفاده می‌شود. این سرعت سنج می‌تواند سرعت واکنش‌های رفت و برگشت را به صورت «صفر، آهسته (S)، متوسط (M)، یا سریع (F)» نشان دهد.

شکل ۱ بررسی سرعت واکنش تعادلی تشکیل گاز SO_3

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

در برخی از کتاب‌ها برای نمایش تعادل به جای نماد \rightleftharpoons از نماد \rightleftharpoons استفاده می‌شود.

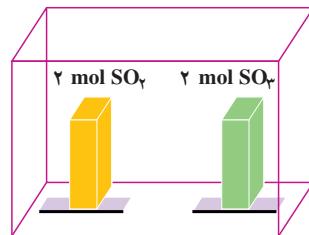
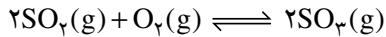
خود را بیازمایید



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

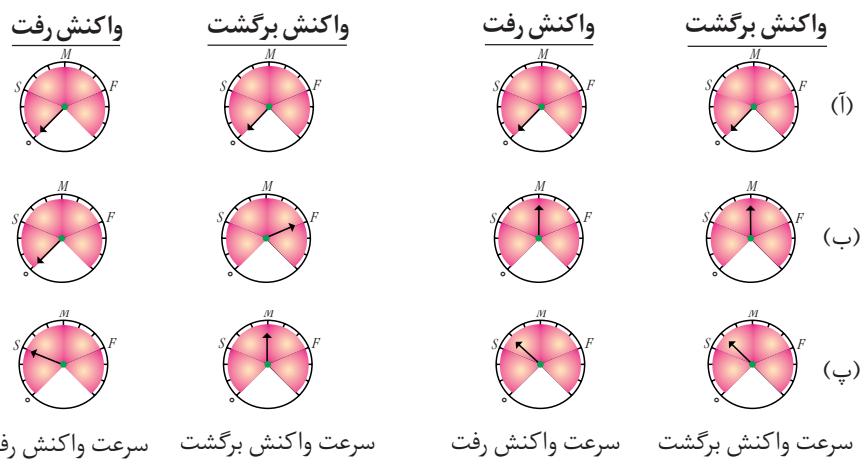
۲. مطابق شکل زیر، ظرف واکنش دارای دو مول گاز SO_2 و دو مول گاز SO_3 است.

کدام مجموعه از «سرعت سنجها» به درستی وضعیت واکنش زیر را در زمان شروع و زمان برقراری تعادل نشان می‌دهد؟ دلیل انتخاب خود و دلیل نادرست بودن دیگر گزینه‌ها را توضیح دهید.

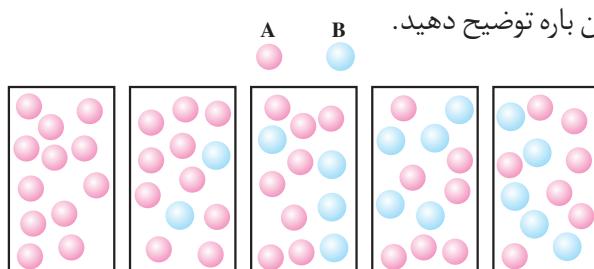


در آغاز واکنش

در هنگام تعادل



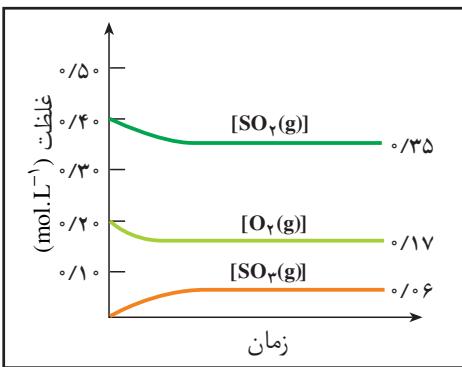
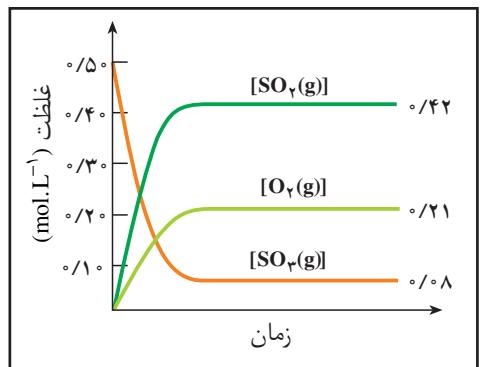
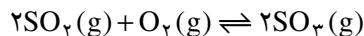
۳. شکل‌های زیر، واکنش فرضی $\text{A}(\text{g}) \rightarrow \text{B}(\text{g})$ را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهند. آیا با توجه به ترتیب شکل‌ها از چپ به راست، میان گونه‌های A و B تعادل برقرار شده است؟ در این باره توضیح دهید.



فکر کنید

دو نمودار صفحه‌ی بعد، تغییر غلظت هریک از گونه‌های شرکت‌کننده در واکنش را حین برقراری تعادل میان گازهای SO_2 ، O_2 و SO_3 در دمای 1227°C نشان می‌دهد. با

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



آ. در کدام نمودار، غلظت اولیه‌ی $\text{SO}_2(\text{g})$ و $\text{O}_2(\text{g})$ صفر است؟

ب. در کدام نمودار، غلظت اولیه‌ی $\text{SO}_3(\text{g})$ صفر است؟

پ. آیا گونه‌ای وجود دارد که به طور کامل مصرف شده باشد؟

ت. روی دو نمودار، زمان شروع برقراری تعادل را نشان دهید.

ث. جدول زیر را کامل کنید (توجه: در ستون انتهایی، غلظت‌های تعادلی را قرار دهید).

نمودار	گونه‌های شرکت‌کننده در واکنش	غلظت اولیه (mol.L^{-1})	غلظت تعادلی (mol.L^{-1})	$\frac{[\text{SO}_2(\text{g})]^x}{[\text{SO}_2(\text{g})]^y [\text{O}_2(\text{g})]} = \frac{\text{مقداری ثابت}}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$
۱	$\text{SO}_2(\text{g})$ $\text{O}_2(\text{g})$ $\text{SO}_3(\text{g})$	۰/۳۵	۰/۰۶	$\frac{0.35^x}{0.35^y \cdot 0.17} = \text{مقداری ثابت}$
۲	$\text{SO}_2(\text{g})$ $\text{O}_2(\text{g})$ $\text{SO}_3(\text{g})$	۰/۴۲	۰/۰۸	$\frac{0.42^x}{0.42^y \cdot 0.21} = \text{مقداری ثابت}$

ج. آیا می‌توانید رابطه‌ی معناداری میان غلظت‌های تعادلی واکنش دهنده‌ها و فراورده

در سامانه‌ی $\text{SO}_2 - \text{O}_2 - \text{SO}_3$ پیشنهاد کنید؟

ج. آیامی توان نتیجه‌گرفت که برای واکنش تعادلی $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$ در یک دمای

معین نسبت حاصل ضرب غلظت فراورده‌ها هریک به توان ضریب استوکیومتری، به حاصل ضرب

غلظت واکنش دهنده‌ها هر یک به توان ضریب استوکیومتری همواره مقدار ثابتی است؟

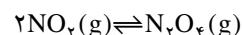
$$\frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} = \text{مقداری ثابت}$$

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 همه‌ی واکنش‌ها یکسان است؟

بیش تر بدانید

به کمک اصول سینتیک شیمیایی که دربخش اول آموخته‌اید، می‌توان ثابت تعادل یک واکنش تعادلی را به دست آورد. برای این منظور، واکنش زیر را درنظر 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:

$$\begin{aligned} 2\text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) & \quad \text{سرعت} = k_{\text{رفت}} [\text{NO}_2(\text{g})]^2 \\ \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g}) & \quad \text{سرعت} = k_{\text{برگشت}} [\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})] \end{aligned}$$

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.

$$\text{سرعت واکنش برگشت} = \text{سرعت واکنش رفت}$$

بنابراین، می‌توان نوشت:

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

این برابری را می‌توان به شکل زیر نیز نشان داد.

$$\frac{[\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})]}{[\text{NO}_2(\text{g})]} = \frac{k_{\text{رفت}}}{k_{\text{برگشت}}}$$

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

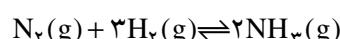
مقدار ثابت، همان ثابت تعادل (K) است.

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

$$\frac{[\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})]}{[\text{NO}_2(\text{g})]} = K$$

فکر کنید

واکنش تشکیل آمونیاک را درنظر بگیرید. ثابت تعادل این واکنش در دمای اتاق 30°C است.



آ. عبارت ثابت تعادل را برای این واکنش بنویسید.

ب. چه رابطه‌ای میان ثابت تعادل این واکنش و ثابت تعادل واکنش زیر وجود دارد؟



پ. مقدار عددی ثابت تعادل را برای واکنش تجزیه‌ی آمونیاک به دست آورید.

تعادل‌های همگن و ناهمگن

تا اینجا، تعادل‌هایی مورد بررسی قرار گرفت که تنها شامل مواد در حالت گازی بودند. اما این بدان معنی نیست که در تعادل‌ها، ماده به حالت‌های دیگر مشاهده نمی‌شود. در تعادل **همگن** همه‌ی مواد شرکت کننده در تعادل، در یک فاز هستند. برای نمونه، در تعادل $\text{2SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{2SO}_3(\text{g})$ همه‌ی مواد شرکت کننده در تعادل، در یک فاز یعنی فاز گازی هستند. از این‌رو، این واکنش تعادلی جزو تعادل‌های همگن به شمار می‌رود. در تعادل **ناهمگن**، مواد شرکت کننده در تعادل در فازهای متفاوتی قرار دارند. برای نمونه، هرگاه کلسیم کربنات جامد در محفظه‌ی بسته‌ای گرم شود، تعادل زیر میان این ترکیب و فراورده‌های حاصل از تجزیه‌ی گرمایی آن برقرار می‌شود.



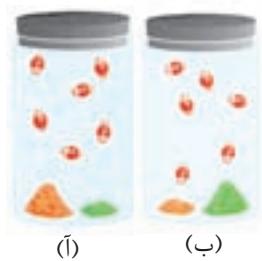
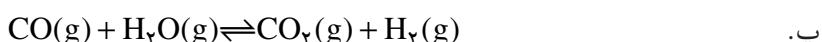
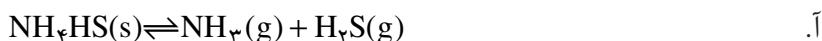
این تعادل، نمونه‌ای از یک تعادل ناهمگن سه‌فازی است. (این فازها کدامند؟) اکنون عبارت ثابت تعادل را برای تعادل یاد شده بنویسید. در هنگام نوشتن عبارت ثابت تعادل با مسئله‌ی تازه‌ای روبه‌رو می‌شویم. به طور کلی، موقع نوشتن عبارت ثابت تعادل از نوشتن غلظت مواد جامد یا مایع خالص صرف نظر می‌کنیم. از این‌رو، عبارت ثابت تعادل به شکل زیر نوشته می‌شود.

$$K = [\text{CO}_2(\text{g})] \quad \text{mol.L}^{-1}$$

توجه به این نکته ضروری است که اگرچه مقدار ثابت تعادل به مقدار $\text{CaCO}_3(\text{s})$ و $\text{CaO}(\text{s})$ موجود بستگی ندارد اما حضور آن‌ها برای برقراری تعادل الزامی است، شکل ۲.

خود را بیازماید

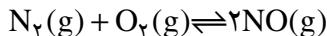
همگن یا ناهمگن بودن هریک از تعادل‌های زیر را مشخص کنید و سپس عبارت ثابت تعادل را برای آن‌ها بنویسید.



شکل ۲ اگرچه

McGill University
در حالت (آ) و (ب) متفاوت است، اما تازمانی که دمای در دو حالت یکسان باشد، فشار تعادلی $\text{CO}_2(\text{g})$ در آن‌ها برابر خواهد بود.

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

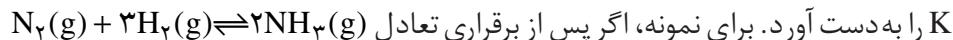


ت.

ث.

محاسبه‌ی ثابت تعادل

پیش از این دیدید که با قراردادن غلظت‌های تعادلی در عبارت ثابت تعادل، می‌توان



K را به دست آورد. برای نمونه، اگر پس از برقراری تعادل $(N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g))$ در دمای $25^\circ C$ ، غلظت $N_2(g)$ و $H_2(g)$ به ترتیب برابر 0.11 و 0.06 mol.L⁻¹ باشند، ثابت تعادل برابر 27 mol⁻².L² خواهد شد، زیرا:

$$K = \frac{[NH_3(g)]^2}{[N_2(g)][H_2(g)]^3} = \frac{(0.11\text{ mol.L}^{-1})^2}{(0.06\text{ mol.L}^{-1})(0.042\text{ mol.L}^{-1})^3} = 27\text{ mol}^{-2}\text{.L}^2$$

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

نمونه‌ی حل شده

در محفظه‌ای به حجم L $100^\circ C$ و بادمای $25^\circ C$ ، 0.30 مول PCl₅ وارد می‌شود.

پس از برقراری تعادل $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ در محفظه وجود دارد. ثابت تعادل را در این دما حساب کنید.

پاسخ

نخست، غلظت اولیه‌ی هرسه گاز را حساب می‌کنیم.

$$[PCl_5(g)] = \frac{0.30\text{ mol}}{100\text{ L}} = 0.003\text{ mol.L}^{-1}$$

با توجه به اطلاعات مسئله، می‌توانیم غلظت تعادلی PCl₃ را حساب کنیم.

$$[PCl_3(g)] = \frac{0.26\text{ mol}}{100\text{ L}} = 0.0026\text{ mol.L}^{-1}$$

با توجه به این داده‌ها جدول زیر را رسم می‌کنیم.



0.30	0	0	غلظت اولیه
؟	؟	؟	تغییر غلظت
؟	0.26	؟	غلظت تعادلی

چون در آغاز واکنش غلظت PCl₃ برابر صفر و در تعادل غلظت آن برابر

۱۰۶ mol.L⁻¹ است، تغییری که در غلظت PCl_۳(g) به وجود آمده، همان ۱۰۶ mol.L⁻¹ + است. از آن جا که مطابق معادله واکنش، به ازای تشکیل ۱ مول PCl_۳(g)، ۱ مول Cl_۲(g) نیز تشکیل می شود، نتیجه می گیریم که غلظت Cl_۲(g) تولید شده با غلظت PCl_۳ تولید شده برابر است. آشکار است که تغییر غلظت Cl_۲(g) برابر ۱۰۶ mol.L⁻¹ + خواهد شد. از سوی دیگر با توجه به معادله مواده شده می توان گفت که برای تولید ۱ مول PCl_۳(g) باید ۱ مول PCl_۵(g) مصرف شود، از این رو، تغییر غلظت PCl_۵(g) برابر ۱۰۶ mol.L⁻¹ - خواهد شد. بنابراین، غلظت تعادلی PCl_۵(g) برابر ۱۰۴ mol.L⁻¹ می شود.

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



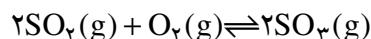
۱۰۴	۱۰۶	۱۰۶	غلظت تعادلی
۱۰۶	۱۰۶	۱۰۶	تغییر غلظت
۱۰۳	۱۰۶	۱۰۶	غلظت اولیه

سرانجام، با قراردادن غلظت های تعادلی در عبارت ثابت تعادل، مقدار ثابت تعادل به دست می آید.

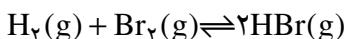
$$K = \frac{[PCl_3(g)][Cl_2(g)]}{[PCl_5(g)]} = \frac{(106 \text{ mol.L}^{-1})(106 \text{ mol.L}^{-1})}{(104 \text{ mol.L}^{-1})} = 169 \text{ mol.L}^{-1}$$

خود را بیازمایید

۱- در محفظه ای به حجم ۱۰۰ L در یک دمای معین ۲۵ °C مول SO_۲(g) و ۲۰ °C مول O_۲(g) باهم واکنش می دهند. پس از برقراری تعادل، ۱۶ °C مول SO_۳(g) در محفظه وجود دارد. در این دما، ثابت تعادل را حساب کنید. معادله واکنش انجام شده عبارت است از:



۲- مخلوطی دارای ۱۳۷ گرم H_۲(g) و ۷۳۱ گرم Br_۲(g) در محفظه ای به حجم ۲۰۰ L و با دمای ۴۲۷ °C باهم واکنش می دهند. پس از برقراری تعادل، ۵۷ گرم H_۲(g) در محفظه وجود دارد. در این دما، ثابت تعادل را حساب کنید. معادله واکنش انجام شده به صورت رو به رو است:



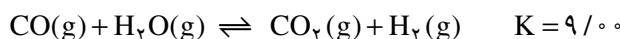
محاسبه غلظت های تعادلی

در قسمت قبل چگونگی محاسبه ثابت تعادل یک واکنش را با بهره گیری از

غلظت‌های تعادلی فراگرفتید. در این قسمت می‌خواهیم با بهره‌گیری از ثابت تعادل، غلظت‌های تعادلی را حساب کنیم.

نمونه‌ی حل شده

واکنش زیر را در نظر بگیرید:



چنان‌چه در محفظه‌ای به حجم L ۱/۰۰ درجه C ۴۲۵ مقدار ۱/۰۰ مول گاز کربن مونوکسید با ۱/۰۰ مول بخار آب واکنش دهد، غلظت‌های تعادلی همه‌ی گونه‌های شرکت کننده در تعادل را حساب کنید.

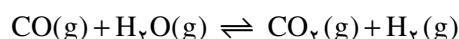
پاسخ

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

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

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

مطابق معادله‌ی موازنه شده‌ی واکنش، به ازای مصرف ۱/۰۰ مول از هر واکنش دهنده، ۱/۰۰ 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 CO₂ و H₂ برای رسیدن به تعادل x + خواهد شد. این اطلاعات را در جدولی وارد می‌کنیم.



۱/۰۰	۱/۰۰	۰	۰	غلظت اولیه
-x	-x	+x	+x	تغییر غلظت
۱/۰۰-x	۱/۰۰-x	x	x	غلظت تعادلی

غلظت‌های تعادلی را در عبارت ثابت تعادل قرار می‌دهیم:

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

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

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

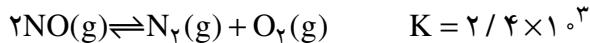
با مشخص شدن x ، غلظت‌های تعادلی را حساب می‌کنیم:

$$[\text{CO}_\gamma(\text{g})] = [\text{H}_\gamma(\text{g})] = \frac{1}{75} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{CO}(\text{g})] = [\text{H}_\gamma\text{O}(\text{g})] = \frac{1}{25} \text{ mol.L}^{-1}$$

خود را بیازمایید

۱- واکنش زیر را در نظر بگیرید.



چنان‌چه در محفظه‌ای به حجم L در دمای 100°C 2000 مولار $\text{NO}(\text{g})$

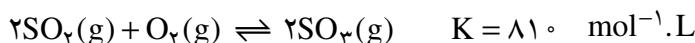
وارد شود، غلظت تعادلی همه‌ی گونه‌های شرکت کننده در تعادل را حساب کنید.

۲- در دمای 150°C ، ثابت تعادل واکنش $\text{I}_\gamma(\text{g}) + \text{Br}_\gamma(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{IBr}(\text{g})$ برابر 28

است. اگر $103/4$ گرم IBr در محفظه‌ای به حجم L وارد شود، چند مول از هریک از گونه‌های شرکت کننده در تعادل وجود خواهد داشت؟

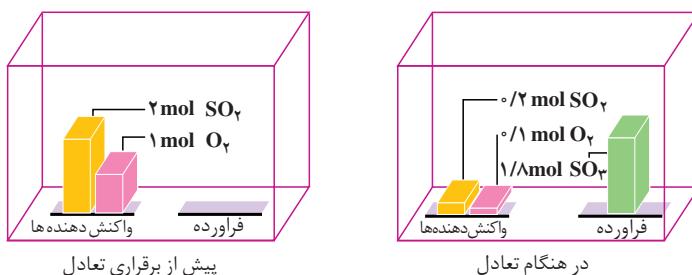
تفسیر ثابت تعادل

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، سامانه‌ی $\text{SO}_2 - \text{O}_2 - \text{SO}_3$ را در نظر بگیرید. مقدار عددی ثابت تعادل این واکنش در یک دمای مشخص برابر 81° است.

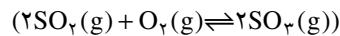


چنان‌چه در ظرفی به حجم L مقدار 2100 مول گاز گوگردی اکسید و 100 مول

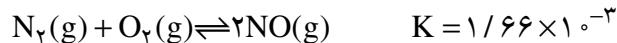
گاز اکسیژن باهم مخلوط شوند، پس از برقراری تعادل، مقدار گاز SO_3 از مقدار دو گاز دیگر بیشتر خواهد بود. به بیان دیگر، مقدار قابل توجهی از واکنش دهنده‌ها به فراورده تبدیل شده‌اند. در این حالت، می‌گوییم تعادل در سمت راست یا سمت فراورده‌ها قرار دارد، شکل ۳.



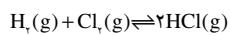
شکل ۳ برقراری تعادل در سامانه‌ی $\text{SO}_2 - \text{O}_2 - \text{SO}_3$



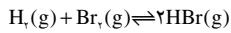
مقدار عددی ثابت تعادل برای واکنش گاز نیتروژن با گاز اکسیژن و تشکیل گاز نیتروژن مونواکسید در دمای 27°C برابر 1.66×10^{-3} است.



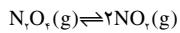
واکنش‌های مختلف، ثابت‌های تعادل مختلف دارند. برای نمونه، به موارد زیر توجه کنید.



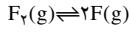
$$K = 4.0 \times 10^{-3} \quad (\text{در دمای } 27^{\circ}\text{C})$$



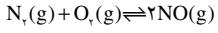
$$K = 1.9 \times 10^{-7} \quad (\text{در دمای } 27^{\circ}\text{C})$$



$$K = 0.21 \quad (\text{در دمای } 10^{\circ}\text{C})$$

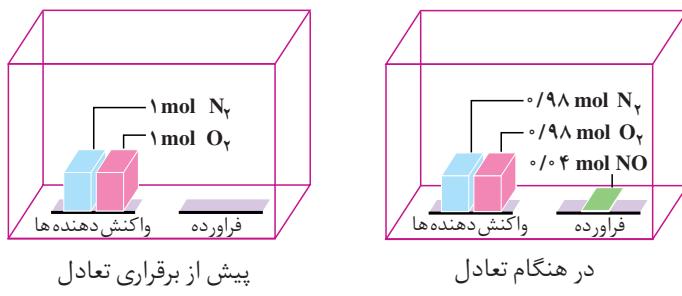


$$K = 1.2 \times 10^{-4} \quad (\text{در دمای } 727^{\circ}\text{C})$$



$$K = 1 \times 10^{-3} \quad (\text{در دمای } 25^{\circ}\text{C})$$

چنان‌چه در ظرفی به حجم L مقدار $1/100$ مول گاز نیتروژن و $1/100$ مول گاز اکسیژن مخلوط شود، پس از برقراری تعادل، مقدار ناچیزی گاز نیتروژن مونواکسید تشکیل می‌شود. به بیان دیگر، مقدار کمی از واکنش‌دهنده‌ها به فراورده تبدیل شده است. در این حالت، می‌گوییم تعادل در سمت چپ یا سمت واکنش‌دهنده‌ها قرار دارد، شکل ۴.



شکل ۴ برقراری تعادل در سامانه‌ی $\text{N}_2 - \text{O}_2 - \text{NO}$
 $(\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}))$

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

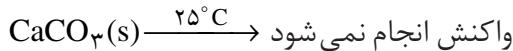


چنان‌چه $2/10$ مول گاز هیدروژن با $1/10$ مول گاز اکسیژن واکنش دهد، پس از برقراری تعادل، مقدار بسیار ناچیزی از آن‌ها باقی می‌ماند. در واقع، واکنش یاد شده، نمونه‌ای از واکنش‌های کامل است. واکنش‌هایی که در آن‌ها یک یا چند واکنش‌دهنده به طور کامل مصرف می‌شود. به طور کلی، اگر مقدار عددی ثابت تعادل واکنشی بسیار بزرگ باشد، آن واکنش تا کامل شدن یا مرز کامل شدن پیش می‌رود. در این صورت، می‌توان با

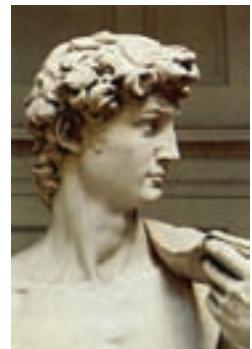
محاسبه‌های کمی معرفی شده در بخش اول کتاب شیمی (۳) با فرض کامل بودن واکنش‌ها بیان شده است.

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

بهره‌گیری از اصول استوکیومتری، محاسبه‌های کمی را برای واکنش یادشده انجام داد. اکنون، واکنش تجزیه‌ی سنگ آهک را در دمای 25°C مورد بررسی قرار می‌دهیم. مقدار عددی ثابت تعادل این واکنش ($7.80 \times 10^{-25} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)، 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. در واقع، می‌توانیم بگوییم که در دمای 25°C واکنش رفت انجام نمی‌شود. به عبارت دیگر، سنگ آهک در دمای معمولی تجزیه نمی‌شود.



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

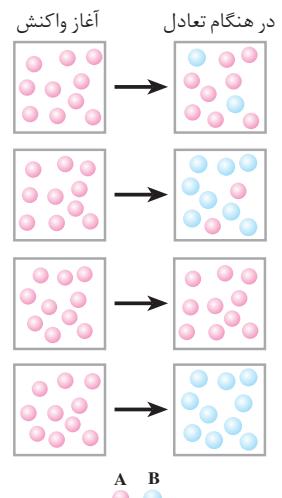
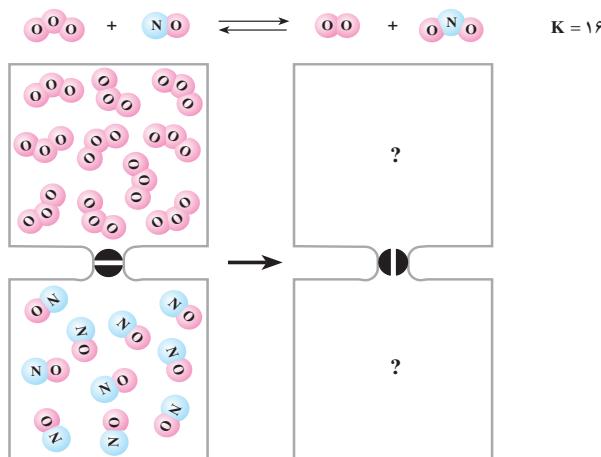


مجسمه‌ی مرمرین حضرت داود (ع) که به دست میکلانژ ساخته شده است، از زمان ساخت آن (۱۵۰۴ میلادی) تا به امروز تغییر محسوسی نداشته است. این خود دلیلی آشکار بر سرعت بسیار ناچیز تجزیه‌ی $\text{CaCO}_3(s)$ در دمای 25°C است. سنگ‌های مرمر $\text{CaCO}_3(s)$ تقریباً خالص هستند.

فکر کنید

- ۱- در شکل سمت راست، تصویر چهار احتمال متفاوت برای واکنش فرضی $\text{A} \rightarrow \text{B}$ نشان داده شده است. برای توصیف این چهار حالت عبارت‌هایی در زیر آمده است. حرف عبارت مناسب را در کنار شکل مربوط به آن قرار دهید. علت انتخاب خود را نیز توضیح دهید.
 - آ- تعادل در سمت چپ قرار دارد.
 - ب- تعادل در سمت راست قرار دارد.
 - پ- واکنش انجام نشده است.
 - ت- واکنش تا کامل شدن پیش رفته است.

- ۲- در هر یک از دو محفظه‌ی 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 برقاری تعادل رسم کنید.

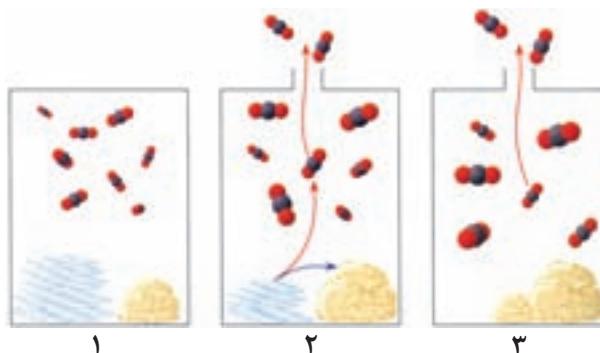
توجه: حجم هر محفظه را یک لیتر و هر ذره را هم ارز $1 \text{ mol}/\text{L}$ در نظر بگیرید.

۳- در صنعت، از گرمای 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.



آ. در کدام شکل، این تعادل برقار شده است؟

ب. در کدام شکل، تعادل در حال جایه‌جا 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 ۲۰۰ مول H₂(g)، ۱۰۰ مول N₂(g) و ۲۰۰ مول NH₃(g) در

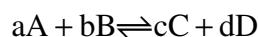
محفظه‌ای به حجم L در دمای 100°C ۵۰ باهم مخلوط شود. به نظر شما برای برقاری

تعادل، N₂(g) با H₂(g) واکنش می‌دهد و NH₃(g) را تولید می‌کند، یا این که (NH₃)_n

تجزیه می‌شود و برای آن H₂(g) و N₂(g) تشکیل می‌شود؟ وقتی غلظت واکنش‌دهنده‌ها و

فراورده‌ها در عبارت ثابت تعادل قرار می‌گیرد، آن‌چه به دست می‌آید، خارج قسمت واکنش

نام دارد. خارج قسمت واکنش با نماد Q نشان داده می‌شود. برای واکنش کلی زیر، داریم:



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

از مقایسه‌ی 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 بگیرد، مقدار Q یکی می‌شود ($Q = K$). به بیان دیگر، K حالت ویژه‌ای از Q است. چنان‌چه غلظت‌های مولار (g) ، $H_2(g)$ و $N_2(g)$ را در عبارت ثابت تعادل قرار دهیم، به عدد $2 \cdot 5 \text{ mol}^{-2} \cdot L^2$ می‌رسیم، زیرا:

$$\frac{[NH_3(g)]^2}{[N_2(g)][H_2(g)]^2} = \frac{(2 \cdot 5 \text{ mol} \cdot L^{-1})^2}{(1 \cdot 5 \text{ mol} \cdot L^{-1})(2 \cdot 5 \text{ mol} \cdot L^{-1})^2} = 0.5 \text{ mol}^{-2} \cdot L^2$$

ثابت تعادل برای واکنش تعادلی $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ در دمای $50^\circ C$

برابر $2 \cdot 7 \text{ mol}^{-2} \cdot L^2$ است. بنابراین، خارج قسمت $\frac{[NH_3(g)]^2}{[N_2(g)][H_2(g)]^2}$ باید از 0.5 به

0.27 تغییر یابد تا سامانه به تعادل برسد. این تغییر در صورتی رخ می‌دهد که $[NH_3(g)]$ کاهش و $[N_2(g)]$ و $[H_2(g)]$ افزایش یابد. از این‌رو، واکنش با تجزیه‌ی $NH_3(g)$ و تشکیل $N_2(g)$ و $H_2(g)$ به سمت تعادل پیش خواهد رفت. به این معنی که واکنش از راست به چپ پیش روی خواهد کرد.

خارج قسمت واکنش، معیاری برای تعیین جهت پیشرفت واکنش است. وقتی مخلوط واکنش، تنها دارای واکنش دهنده‌هاست، صورت خارج قسمت واکنش برابر صفر می‌شود. از این‌رو، $Q = 0$. 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 همه‌ی 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.

فکر کنید

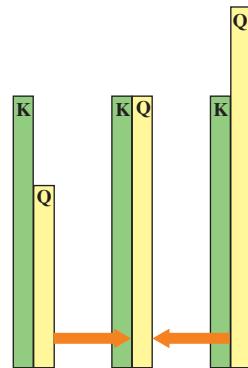
برای یک واکنش تعادلی اگر مقدار Q بیشتر از K باشد، لازمه‌ی برقراری تعادل وقوع چه تغییری در میزان انجام شدن واکنش‌های رفت یا برگشت است؟

نمونه‌ی حل شده

در دمای $427^\circ C$ ، ثابت تعادل واکنش زیر برابر 54 است:



چنان‌چه غلظت $HI(g)$ ، $H_2(g)$ و $I_2(g)$ به ترتیب برابر 0.5 و $3/5$ مولار



مقایسه‌ی مقدار Q و K تعیین جهت پیش روی یا جابه‌جایی واکنش تعادلی

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

$$Q = \frac{[H_2(g)][I_2(g)]}{[HI(g)]^2} = \frac{(3/0\text{ mol.L}^{-1})(3/5\text{ mol.L}^{-1})}{(0/5\text{ mol.L}^{-1})^2} = 42$$

با مقایسه مقدار Q (۴۲) 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، $HI(g)$ باید به $H_2(g)$ و $I_2(g)$ تجزیه شود.

خود را بیازمایید

در دمای $100^\circ C$ ثابت تعادل واکنش $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ برابر 6 mol.L^{-1} است. در کدام حالت داده شده، مخلوط در تعادل نیست؟ در این مورد، جهت پیشرفت واکنش تا رسیدن به تعادل را مشخص کنید.

آ. $[SO_2(g)] = 1/0\text{ mol.L}^{-1}$ ، $[O_2(g)] = 2/0\text{ mol.L}^{-1}$ ، $[SO_3(g)] = 3/0\text{ mol.L}^{-1}$

ب. $[SO_2(g)] = 2/0\text{ mol.L}^{-1}$ ، $[O_2(g)] = 2/5\text{ mol.L}^{-1}$ ، $[SO_3(g)] = 5/0\text{ mol.L}^{-1}$

پ. $[SO_2(g)] = 1/0\text{ mol.L}^{-1}$ ، $[O_2(g)] = 0/1\text{ mol.L}^{-1}$ ، $[SO_3(g)] = 0/6\text{ mol.L}^{-1}$

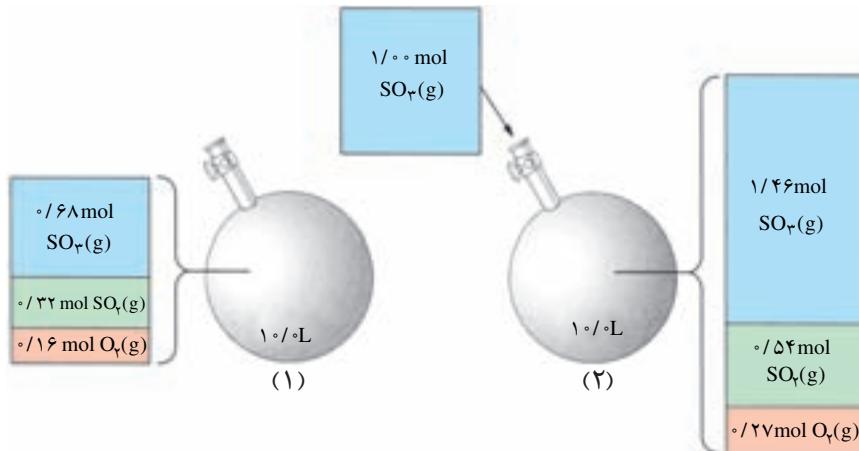
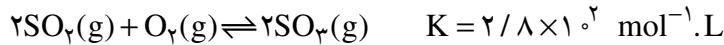
عوامل مؤثر بر تعادل

پی برديم که با برقراری تعادل، سرعت واکنش‌های رفت و برگشت باهم برابر و غلظت مواد شرکت‌کننده در تعادل ثابت می‌شود. اين برابري سرعت‌ها و ثابت شدن غلظت، تازمانی که عاملی مزاحم تعادل نشود، پابرجا می‌ماند. عواملی چون تغيير غلظت، تغيير فشار و تغيير دما می‌توانند موجب برهمن زدن تعادل شوند.

فکر کنید

در ظرفی به حجم ثابت L در دمای $100^\circ C$ تعادل صفحه‌ی بعد برقرار است. به

شکل زیر نگاه کنید.



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

آ. جدول زیر را کامل کنید.

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

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

پ. افزایش غلظت کدام یک از گونه‌ها از آن چه انتظار می‌رود، کمتر است؟ از این موضوع، چه نتیجه‌ای می‌گیرید؟

ت. براثر افزوده شدن $\text{SO}_3(\text{g})$ ، تعادل به چه سمتی جابه‌جا شده است؟ آیا این جابه‌جایی بر ثابت تعادل اثر می‌گذارد؟

ث. سرعت واکنش‌های رفت و برگشت ضمن افزودن $\text{SO}_3(\text{g})$ چه تغییری خواهد کرد؟ پس از برقراری تعادل جدید، سرعت واکنش‌های رفت و برگشت چگونه خواهد شد؟

ج. بر اثر افزوده شدن $\text{SO}_3(\text{g})$ ، خارج قسمت واکنش (Q) چه تغییری خواهد کرد؟ با توجه به این تغییر، جهت جابه‌جایی تعادل را مشخص کنید.

همان‌طور که ملاحظه می‌کنیم، تعادل در برابر تغییر غلظت از خود عکس العمل نشان می‌دهد. به این ترتیب چنان چه عاملی موجب برهم زدن حالت تعادلی یک سامانه شود، سامانه در جهتی جابه‌جا می‌شود که با عامل مزاحم مقابله کرده، تا آن‌جا که امکان



هنری لویی لوشاچلیه
(۱۸۵۰-۱۹۳۶)

شیمی فیزیکدان و
مهندس فرانسوی. وی در
سال ۱۸۸۴ یکی از
مهندموهای مفاهیم در مبحث
تعادل های شیمیایی را
طرح کرد. او علاقه‌ی
زیادی به ارتباط علم و
صنعت داشت.

دارد اثر آن را بر طرف کند. بدین ترتیب در سامانه‌ی یاد شده یک تعادل جدید برقرار می‌شود.
این توجیه را نخستین بار لوشاچلیه شیمی دان فرانسوی بیان کرد. بیانی که امروزه
اصل لوشاچلیه گفته می‌شود.

نمونه‌ی حل شده

تعادل $2SO_3(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g)$ در ظرفی با حجم ثابت و در دمای $727^\circ C$ برقرار شده است. اثر هریک از تغییرهای زیر را بر تعادل یاد شده مشخص کنید.

آ. افزودن مقداری گاز اکسیژن

ب. خارج کردن مقداری گاز گوگرد دی اکسید پاسخ

آ. 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 $O_2(g)$ 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 $SO_2(g)$ را جبران کند. بنابراین، تعادل به چپ جابه‌جا می‌شود.

خود را بیازمایید

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

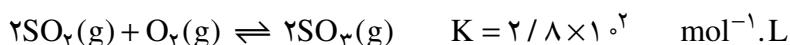
آ. افزودن $N_2(g)$ ب. خارج کردن $NH_3(g)$ پ. خارج کردن (g)

اثر تغییر فشار

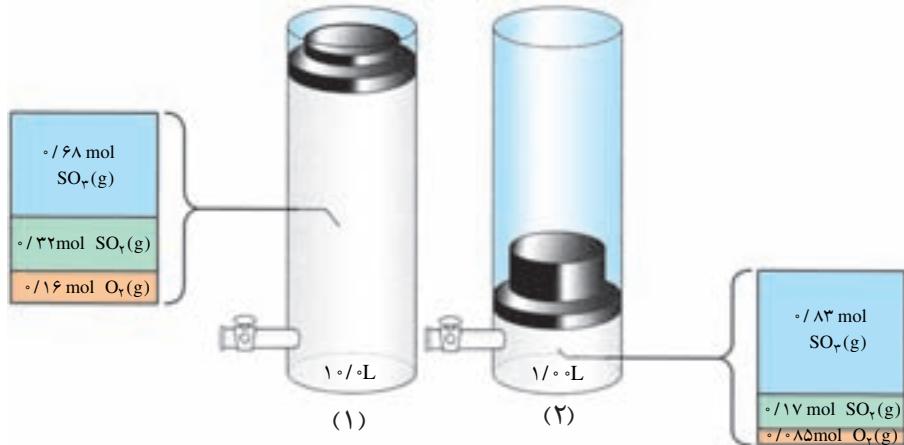
یکی از روش‌هایی که می‌توان به کمک آن فشار یک سامانه‌ی گازی در حال تعادل را در دمای ثابت تغییر داد، تغییر حجم سامانه است. برای نمونه، با تغییر حجم یک سیلندر می‌توان فشار آن را تغییر داد. آشکار است که با کاهش حجم، فشار زیاد و با افزایش حجم، فشار کم می‌شود.

فکر کنید

۱- تشکیل $SO_3(g)$ از واکنش $SO_2(g)$ و $O_2(g)$ را در دمای $727^\circ C$ در نظر بگیرید:



مطابق شکل زیر، براثر افزایش فشار، حجم نهایی به یک دهم حجم اولیه کاهش یافته، تعادل تازه‌ای برقرار شده است. پس از بررسی دقیق شکل، به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید.



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

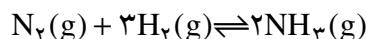
ب. براثر افزایش فشار، تعادل به چه سمتی جابه‌جا شده است؟ چرا؟

پ. مقدار ثابت تعادل را در حالت (۱) و (۲) به دست آورید و باهم مقایسه کنید. از این مقایسه به چه نتیجه‌ای می‌رسید؟

۲- آیا انتظار دارید که تغییر حجم بر تعادل $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ اثری بگذارد؟
چرا؟

نمونه‌ی حل شده

در دمای ثابت مخلوط تعادلی $\text{N}_2(\text{g})$ ، $\text{H}_2(\text{g})$ و $\text{NH}_3(\text{g})$ از یک ظرف ۱۰۰ لیتری به یک ظرف ۲۰۰ لیتری منتقل می‌شود. بر اثر این انتقال، تعادل زیر به چه سمتی جابه‌جا می‌شود؟ توضیح دهید.

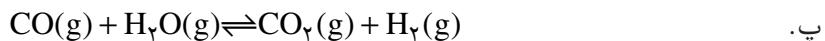


پاسخ

وقتی مخلوط گازها به ظرف بزرگ‌تری منتقل شود، فشار کاهش می‌یابد. در نتیجه، تعادل برای جبران کاهش فشار به سمت تعداد مول گاز بیشتر جابه‌جا می‌شود. در واقع مقداری از $\text{NH}_3(\text{g})$ به $\text{N}_2(\text{g})$ و $\text{H}_2(\text{g})$ تجزیه می‌شود. به بیان دیگر، تعادل به سمت چپ جابه‌جا خواهد شد.

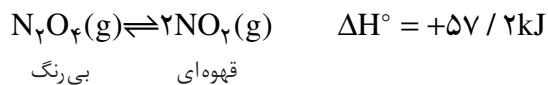
خود را بیازمایید

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

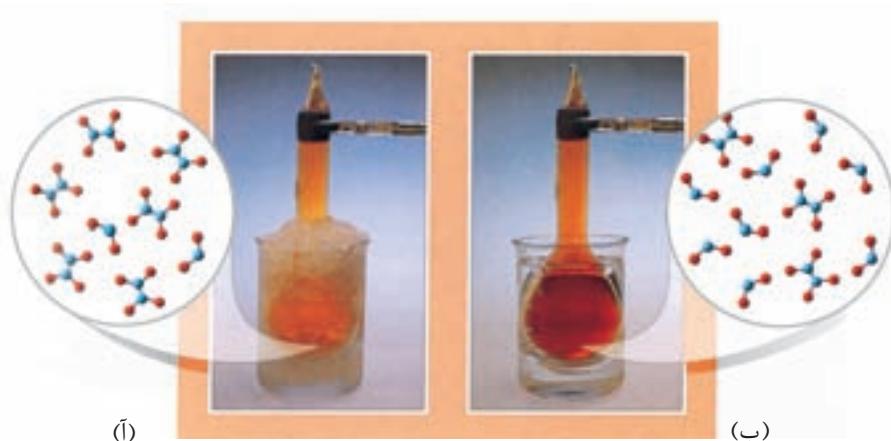


اثر تغییر دما

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



همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌کنید رنگ مخلوط درون محفظه‌ی واکنش در آب گرم، شکل ۵-ب، پرزنگ‌تر از رنگ مخلوط درون محفظه‌ی واکنش در مخلوط آب و یخ، شکل ۵-آ، است. با دقیقت 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؟



شکل ۵ تعادل میان گازهای NO_2 و N_2O_4 در دو دمای مختلف

به طورکلی، هرگاه دما افزایش یابد، تعادل در جهتی جابه‌جا می‌شود که گرمای را جذب کند. در واکنش گرمائیگیری، مانند تعادل $\text{N}_2\text{O}_4\text{(g)} \rightleftharpoons \text{NO}_2\text{(g)}$ با (ب)، گرمای 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 و در نتیجه افزایش مقدار K می شود. بنابراین، در تعادل یادشده افزایش دما به تشکیل مقدار بیشتری $\text{NO}_2(g)$ می انجامد، شکل ۵-ب. در واکنش های گرماده، عکس این وضعیت روی می دهد.

آیا می توان نتیجه گرفت که:

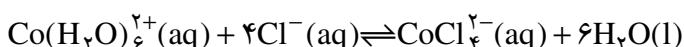
با کاهش دما، تعادل در جهتی جابه جا می شود که گرما آزاد شود.

در این صورت، سرد کردن یک واکنش گرمگیر، تعادل را به چه سمتی جابه جا می کند؟

مقدار K چه تغییری می کند؟

فکر کنید

۱- در شکل زیر، اثر تغییر دما بر تعادل زیر نشان داده شده است.



صورتی رنگ

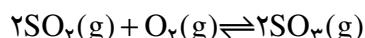


آبی رنگ

آیا این واکنش گرماده یا گرمگیر است؟ چرا؟

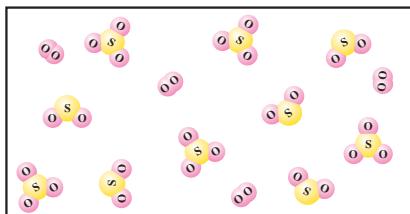
۲- آ. تعادل زیر را در نظر بگیرید. با افزایش دما مقدار K چه تغییری کرده است؟ آیا

می توان نتیجه گرفت که واکنش یاد شده یک واکنش گرماده است؟ چرا؟



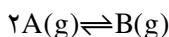
دما (°C)	K (mol⁻¹.L)
۲۵	4.0×10^{-4}
۲۲۷	2.5×10^{-1}
۴۲۶	2.5×10^4

ب. دانش آموزی شکل روبرو را برای نمایش



مخلوط تعادلی این سه گاز در دمای ۴۳۶°C رسم کرده است. آیا او تعداد مولکول های SO_3 را درست کشیده است؟ (فرض کنید حجم ظرف ۱L و هر مولکول نشان دهنده $4 \text{ mol} / 0.0004 \text{ mol}$ از هر ماده است).

پ. اگر دمای واکنش تا 27°C افزایش یابد، مخلوط تعادلی در چه جهتی جابه جا خواهد شد؟



۳- تعادل روبه رو را در نظر بگیرید.

با توجه به داده های جدول زیر گرماده یا گرمگیر بودن این واکنش را معلوم کنید.

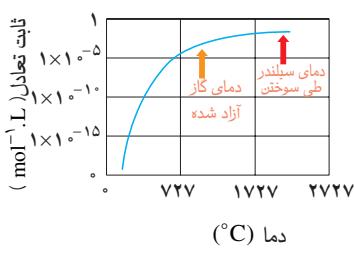
[B] تعادلی	[A] تعادلی	دما ($^{\circ}\text{C}$)
۰/۸۴	۰/۱	۲۰۰
۰/۷۶	۰/۱۷	۳۰۰
۰/۷۲	۰/۲۵	۴۰۰

بیشتر بدانید

تشکیل (g) از NO(g) و $\text{O}_2(\text{g})$ نمونه‌ی جالبی از اهمیت تغییر ثابت تعادل و سرعت واکنش با دماس است. معادله‌ی واکنش تعادلی $\text{O}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO(g)}$ با $K = \frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) \cdot \text{O}_2(\text{g})$ ، تغییر آنتالپی استاندارد و نمودار تغییر ثابت تعادل این واکنش نشان داده شده است.



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



به کمک این نمودار می‌توان توضیح داد که چرا گاز (g) NO 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 گاز (g) NO تشکیل می‌شود. پس از سوختن بنزین، گازها به سرعت سرد شده با کاهش دما، تعادل $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO(g)}$ به طور عمده به سمت چپ (یعنی، به طرف تولید (g) N_2 و (g) O_2) جابه‌جا می‌شود. البته، کاهش دما موجب کاهش سرعت واکنش نیز می‌شود. هم‌زمان با سرد شدن گازها، گاز (g) NO تشکیل شده در دمای زیاد، به همان صورت باقی می‌ماند.

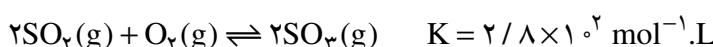
گازهایی که از سیلندر موتور خارج می‌شود، هنوز گرم است و احتمالاً دمایی در حدود 927°C دارد. همان‌گونه که در این نمودار می‌بینید، ثابت تعادل واکنش تشکیل (g) NO بسیار کوچک است. با وجود این، سرعت تبدیل (g) NO به (g) N_2 و (g) O_2 نیز آنقدر کم است که طی سرد شدن کامل

گازها، مقدار ناچیزی NO(g) به عنصرهای سازنده‌اش تجزیه می‌شود.

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

اثر کاتالیزگر

آموختید که کاتالیزگرهای از طریق کاهش انرژی فعالسازی موجب افزایش سرعت واکنش‌ها می‌شوند. درواقع انرژی فعالسازی واکنش رفت (تبديل واکنش دهنده‌ها به فراورده‌ها) و واکنش برگشت (تبديل فراورده‌ها به واکنش دهنده‌ها) را به یک اندازه کاهش می‌دهند. با این کار زمان فراسیدن تعادل کوتاه می‌شود، بدون آن که بر ثابت تعادل تأثیری بگذارند. برای نمونه، واکنش زیر را در نظر بگیرید:



غلظت‌های تعادلی گازهای SO_2 ، O_2 و SO_3 در بود یا نبود کاتالیزگر به این شرط که دما 727°C باشد، یکسان خواهد بود. اگرچه در مجاورت کاتالیزگر، تعادل سریع‌تر برقرار می‌شود.

افروden کاتالیزگر، ثابت سرعت واکنش رفت و واکنش برگشت را به یک نسبت تغییر می‌دهد. از این‌رو، نسبت آن‌ها (ثابت تعادل) تغییری نمی‌کند.

فرایнд هابر، نمونه‌ای از کاربرد واکنش‌های تعادلی در صنعت

آمونیاک ماده‌ی پارازشی است که در تهیه‌ی کودهای شیمیایی، مواد منفجره و مواد شیمیایی صنعتی-تجاری بسیاری به کار می‌رود. طی سال‌های متتمادی، تعدادی از شیمی‌دان‌ها تلاش کردند تا این ماده را از نیتروژن و هیدروژن تهیه کنند تا این که سرانجام، فریتس‌هابر موفق شد تا از این طریق آمونیاک را در مقیاس آزمایشگاهی تولید کند. به همین علت، به افتخار این دانشمند، نام «فرایند هابر» بر این واکنش گذاشته شده است. واکنش یاد شده نمونه‌ی شناخته شده‌ای از واکنش‌های تعادلی است.



چون در فرایند هابر، تعداد مول گاز در دو طرف واکنش با هم برابر نیست، انتظار می‌رود که فشار بتواند تعادل را جابه‌جا کند. با توجه به این که دو مول گاز در سمت فراورده و چهار مول گاز در سمت واکنش دهنده‌ها وجود دارد، افزایش فشار می‌تواند موجب تولید



فریتس هابر
(۱۸۶۸-۱۹۳۴)

شیمی دان مشهور آلمانی و برندهٔ جایزهٔ نوبل شیمی در سال ۱۹۱۸. او به همراه کارل بولوش دیگر شیمی دان آلمانی این جایزه را به خاطر تلاش برای ساختن آمونیاک از واکنش $N_2(g)$ و $H_2(g)$ دریافت کرد. آلمانی‌ها با تولید صنعتی آمونیاک در سال ۱۹۱۳ موفق شدند به مواد منفجره دست پیدا کنند. این موفقیت آن‌ها را به پیروزی در جنگ جهانی اول امیدوار کرد. اگرچه طی بیش از ۴ سال جنگ و خون‌ریزی این آرزو محقق نشد.

برای تولید آمونیاک به روش هابر نیتروژن مورد نیاز از تقطیر هوای مایع و گاز هیدروژن از طریق عبور بخار آب از روی زغال داغ به دست می‌آید.

$H_2O(g) + C(s) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$

در ضمن، هیدروژن را می‌توان از بالایش نفت خام نیز به دست آورد. در صنعت، آمونیاک را در دمایی حدود $550^\circ C$ و فشاری در گسترهٔ 15° تا 35° اتمسفر در مجاورت آهن و اکسیدهای فلزی مانند Al_2O_3 و MgO تهیه می‌کنند.

بیش‌تر آمونیاک شود. از این‌رو، فرایند هابر تا آن‌جا که ممکن باشد، در فشارهای بالا انجام می‌شود.

از سوی دیگر، چون فرایند هابر گرماده است، کاهش دما، واکنش را در جهت تولید آمونیاک بیش‌تر جابه‌جا خواهد کرد. اما کاهش دما منجر به کاهش سرعت واکنش‌های رفت و برگشت می‌شود. بنابراین، اگرچه تولید آمونیاک در عمل امکان‌پذیر نخواهد بود. به همین علت، این فرایند را در دماهای بالا انجام می‌دهند. در جدول ۳ اثر افزایش دما و فشار بر مقدار $NH_3(g)$ ، هنگامی که $N_2(g)$ و $H_2(g)$ به نسبت مولی ۱ به ۳ با هم مخلوط می‌شوند، نشان داده شده است.

افروden کاتالیزگر موجب می‌شود که تعادل سریع‌تر برقرار شود. درواقع، کاتالیزگر کمک می‌کند تا در دماهای به نسبت کم‌تری، آمونیاک سریع‌تر تشکیل شود و درنتیجه $NH_3(g)$ به مقدار بیش‌تر و ارزان‌تر تولید شود.

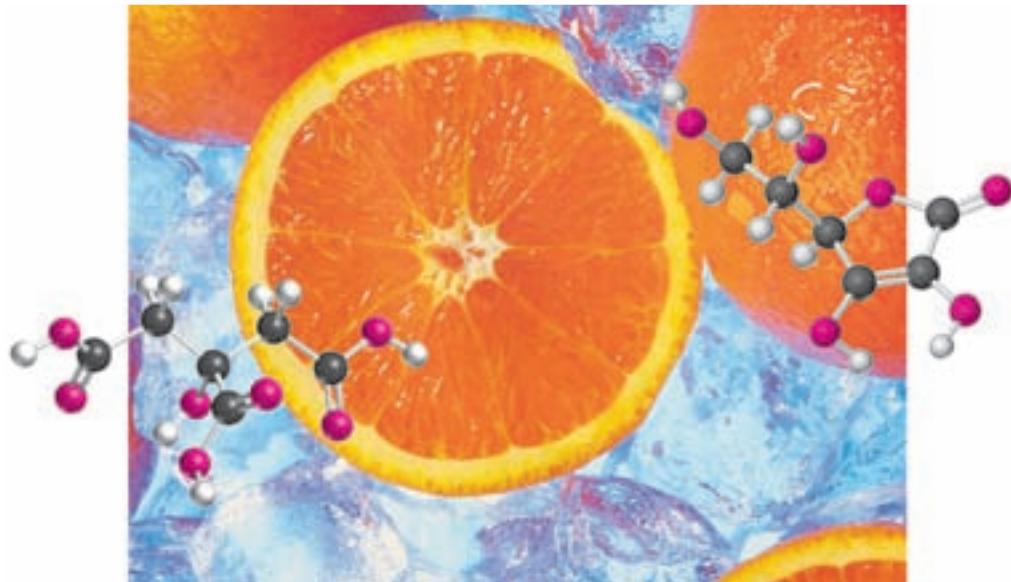
یکی از ویژگی‌های اصلی فرایند هابر، خارج کردن NH_3 از محیط واکنش از طریق مایع کردن گاز آمونیاک است. با این کار تعادل به سمت کامل شدن پیش می‌رود. در ضمن $N_2(g)$ و $H_2(g)$ واکنش نکرده بازگردانی می‌شود.

جدول ۳ اثر دما و فشار بر مقدار آمونیاک تولید شده

درصد مولی NH_3 در مخلوط تعادلی			K (mol ^{-۲} .L ^۲)	دما (°C)
۱۰۰۰ atm	۱۰۰ atm	۱۰ atm		
۹۸	۸۲	۵۱	۶۵۰	۲۰۹
۸۰	۲۵	۴	۰/۵	۴۶۷
۱۳	۵	۰/۵	۰/۰۱۴	۷۵۸

بخش ۳

اسیدها و بازها



تلخی و ترشی؛ واژگانی آشنا که با شناخت ساختار مولکول‌ها معنایی ژرف‌تر می‌یابد.

خوب و بد، رشت و زیبا، سایه و روشن و سرما و گرم‌ما روح‌های متضادی هستند که رویارویی آن‌ها با یک دیگر به زندگی معنای ویژه‌ای بخشیده است. در شیمی نیز با زوج‌هایی از این دست رویه رو می‌شویم. فلز و نافلز، اکسایش و کاهش و اسید و باز از جمله‌ی این زوج‌ها هستند. مطالعه‌ی تاریخ علم نشان می‌دهد که جمع‌آوری و تفسیر مشاهده‌های علمی با چنین قالبی درک رفتار عنصرها و ترکیب‌های آن‌ها را آسان‌تر و شناخت حاصل را دقیق‌تر و کامل‌تر می‌کند. تاکنون چنین نگاهی در مطالعه‌ها و پژوهش‌های علمی، سهم چشم‌گیری در پیشرفت و گسترش دانش شیمی داشته است.

در این بخش با اسیدها و بازها دو دسته‌ی مهم و پرکاربرد از ترکیب‌های شیمیایی آشنا



چشیدن لیموترش؛ تجربه‌ی رویارویی با یک اسید!



باران‌های اسیدی جنگلی زیبا را به چنین شکلی درآورده است. آشنایی با خواص اسیدها و بازها مرا در حفظ محیط‌زیست راسخ‌تر و تواناتر می‌کند.

می‌شوید. ترکیب‌هایی که ویژگی‌های بی‌مانند آن‌ها از یک سو و تأثیر متقابل آن‌ها از سوی دیگر، زندگی روزانه را برای ما ممکن و لذت‌بخش ساخته است.

جوهرلیمو (سیتریک اسید)، جوهر سرکه (استیک اسید)، ویتامین C (آسکوربیک اسید) و اسید باتری (سولفوریک اسید) از جمله اسیدها و آمونیاک، شیرمنیزی (منیزیم هیدروکسید) و سود سوزآور (سدیم هیدروکسید) از جمله بازهای آشنا هستند. بی‌تر دید تاکنون درباره‌ی اسیدها و بازها اطلاعات بسیاری خوانده یا شنیده‌اید. این اطلاعات با مطالعه‌ی این بخش کامل‌تر خواهد شد.

خود را بیازمایید

درستی یا نادرستی هریک از گفته‌های زیر را به ترتیب با گذاشتن ✓ یا ✗ مشخص کنید. اگر مفهوم گفته‌ای برای شما ناآشناس است در برابر آن علامت «؟» قرار دهید. در ضمن عبارت‌هایی را که نادرست تشخیص می‌دهید اصلاح کرده از نو بنویسید. نگران نمره‌ی خود نباشید. در این آزمون نمره‌ای به شما داده نمی‌شود.

۱- اسیدها موادی تلخ مزه و بازها موادی ترش مزه هستند.

۲- لمس کردن بازها احساس لیزی صابون مانندی را روی پوست دست به وجود می‌آورد.

۳- اسیدها کاغذ لیتموس را آبی رنگ می‌کنند.

۴- بر اثر واکنش اسیدها با بازها نمک و آب تولید می‌شود. به این واکنش خنثی شدن می‌گویند.

۵- در محلول آبی اسیدها یون H^+ (aq) و در محلول آبی بازها یون OH^- (aq) یافت می‌شود.

۶- در محلول‌های آبی، یون H^+ (aq) به صورت آب پوشیده و با فرمول مولکولی

H_3O^+ (aq) نیز یافت می‌شود.

۷- محلول‌های اسیدها در آب رسانای خوبی برای عبور جریان برق است.

۸- آب خالص ماده‌ای آمفوتر است.

۹- قدرت یک اسید با مقدار ثابت یونش آن رابطه‌ی مستقیم دارد.

۱۰- قدرت اسیدی کربوکسیلیک اسیدها با افزایش تعداد کربن کاهش می‌یابد.

۱۱- فسفوئیک اسید یک اسید سه پروتون دار است و پروتون سوم آن سخت‌تر از دو پروتون دیگر جدا می‌شود.

۱۲- علی‌رغم مصرف مواد غذایی و نوشیدنی‌هایی با pH مختلف خون انسان همواره

ثابت و در حدود ۷/۴ است.

۱۳- وجود گروه عاملی کربوکسیل (COOH) در یک ترکیب آلی خاصیت اسیدی

به آن می بخشد.

۱۴- با حل شدن کلسیم اکسید (CaO) در آب محلولی با $pH > 7$ به دست می آید.

۱۵- یون آمونیوم (NH_4^+) اسید مزدوج آمونیاک (NH_3) است.

۱۶- شناساگرهای اسید- باز ترکیب هایی رنگی هستند که بر اثر تغییر pH تغییر رنگ

می دهند.

۱۷- سدیم استات ($NaCH_3COO$) نمکی است که محلول آبی آن خاصیت اسیدی

دارد.

۱۸- آمین ها دسته ای از ترکیب های آلی نیتروژن دار هستند که خاصیت بازی از خود

نشان می دهند.

۱۹- صابون از آبکافت چربی ها و روغن ها در محیط قلیایی به دست می آید.

۲۰- آمینواسیدها، ترکیب های آلی جامد با نقطه ذوب بالا هستند.

در پایان این فعالیت، یک یک گفته ها را در کلاس به بحث بگذارید. اگر برخی پاسخ ها

و دیدگاه ها ابهام آمیز و سؤال برانگیز به نظر می رسد، نگران نشوید. تا پایان این بخش با ما

همراه باشید تا به پاسخ پرسش های مطرح شده در ذهن خود دست یابید.

سرگذشت اسیدها و بازها

شیمی دان ها مدت ها پیش از آن که ساختار اسیدها و بازها شناخته شود، با ویژگی های

هر کدام و واکنش میان آن ها آشنا بوده اند و مشاهده های بسیاری را در تاریخ علم تجربی ثبت

کرده اند. در نخستین گام برای توجیه مشاهده های یاد شده لاوازیه اکسیژن را عنصر اصلی

سازنده ای اسیدها در نظر گرفت. اما در سال ۱۸۱۰ همفری دیوی با کشف و بررسی خواص

هیدروکلریک اسید (HCl) که از دو عنصر هیدروژن و کلر تشکیل شده است، فraigیر نبودن

دیدگاه لاوازیه درباره ای اسیدها را به اثبات رساند. با این کشف، هیدروژن که در ساختار اسیدهای

موردنظر لاوازیه نیز وجود داشت به عنوان عنصر اصلی در ساختار اسیدها مورد توجه قرار گرفت.

مشاهده های بسیاری درستی دیدگاه دیوی را به اثبات رساند. برای مثال، تجربه نشان

می دهد که بر اثر واکنش اسیدها با فلزهای واکنش پذیری چون سدیم، گاز هیدروژن آزاد

می شود. بر این مبنای تجربی، اسید به ترکیبی گفته می شود که در مولکول آن اتم هیدروژنی

یافت شود که بتوان آن را طی واکنشی با یک اتم فلزی جایگزین کرد. چنین هیدروژنی را

هیدروژن اسیدی می گویند. برای مثال، اگر هیدروکلریک اسید (HCl) با فلز سدیم (Na)

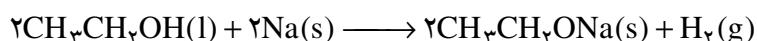
واکنش دهد، سدیم کلرید (NaCl) به دست می‌آید. به نظر می‌رسد که طی این واکنش به جای اتم هیدروژن در فرمول اسید، اتم سدیم قرار گرفته است. از این‌رو، با تعریف یاد شده می‌توان اتم هیدروژن در HCl را هیدروژن اسیدی نامید.



واکنش سدیم با اتانول؛
این واکنش چه تفاوت‌هایی
با واکنش سدیم با آب دارد؟

فکر کنید

اتanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) که یک ترکیب آلی اکسیژن‌دار است مطابق معادله شیمیایی زیر با فلز سدیم واکنش می‌کند. با توجه به تعریف هیدروژن اسیدی، کدام یک از اتم‌های هیدروژن موجود در اتانول را می‌توان اسیدی به شمار آورد؟ از این مثال چه نتیجه‌ای می‌گیرید؟



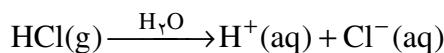
با انجام مشاهده‌های بیشتر و دقیق‌تر و پیشرفت مباحث نظری شیمی، در اواخر قرن نوزدهم و اوایل قرن بیستم مدل‌های نظری پیچیده ولی فراگیرتری برای اسیدها و بازها ارایه شد.

مدل آرنیوس



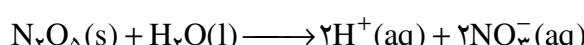
سوانت آرنیوس
(۱۸۵۹-۱۹۲۷)
برندهٔ جایزهٔ نوبل
شیمی در سال ۱۹۰۳

سوانت آرنیوس شیمی‌دان سوئدی طی پژوهش‌هایی که در دههٔ ۱۸۹۰ روی رسانایی الکتریکی و برقراری ترکیب‌های محلول در آب انجام می‌داد، به مدلی برای اسیدها و بازها دست یافت. او اسید را ماده‌ای تعریف کرد که در آب حل می‌شود و یون هیدروژن (H^+)^(aq) یا پروتون آزاد کرده یا تولید می‌کند. از نگاه او گاز هیدروژن کلرید (HCl(g)) چنین ماده‌ای است. زیرا به هنگام حل شدن در آب یون‌های هیدروژن (H^+)^(aq) و کلرید (Cl^-)^(aq) تولید می‌کند. محلول آبی حاصل که دارای این یون‌ها است، هیدروکلریک اسید نامیده می‌شود.



به این فرایند که طی آن یک ترکیب خنثی به یون‌هایی با بار مخالف تبدیل می‌شود یونش می‌گویند.

اسید نافرها، برای مثال دی‌نیتروژن پنتوکسید (N_2O_5) به هنگام حل شدن در آب، واکنش می‌دهند و یون هیدروژن تولید می‌کنند.

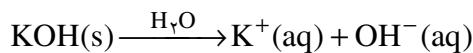


اسید نافرها، اسید آرنیوس به شمار می‌آید و از این‌رو به آن‌ها اکسید اسیدی می‌گویند.

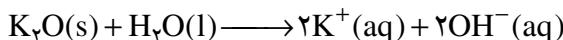
در مدل آرنیوس باز ماده‌ای است که به هنگام حل شدن در آب یون هیدروکسید

(OH^-) ^(aq) آزاد کرده یا تولید می‌کند. برای مثال از دید آرنیوس KOH یک باز است. زیرا

بر اثر حل شدن این ترکیب یونی در آب، یون های سازنده‌ی آن از هم جدا می‌شود و یون های هیدروکسید را در آب آزاد می‌کند.

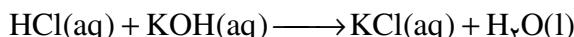


برخی بازهای انحلال پذیر، یون هیدروکسید ندارند ولی بر اثر واکنش با آب این یون را تولید می‌کنند. اکسیدهای فلزی برای مثال پتاسیم اکسید (K_2O) به صورت زیر با آب واکنش می‌دهند و محلولی قلیایی ایجاد می‌کنند.



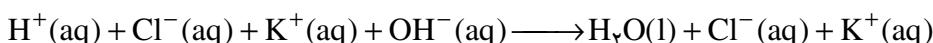
اکسید اغلب فلزها، باز آرنیوس به شمار می‌آیند و از این رو به آن ها اکسید بازی می‌گویند.

اگر محلول آبی هیدروکلریک اسید و محلول آبی پتاسیم هیدروکسید مطابق معادله‌ی زیر با یک دیگر واکنش دهند، محلولی به دست می‌آید که بطبق نظر آرنیوس نه خاصیت اسیدی و نه بازی دارد. به این محلول خنثی و به واکنش یادشده واکنش خنثی شدن می‌گویند.

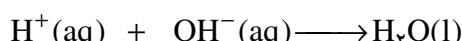


آب + نمک → باز + اسید

این واکنش را می‌توان بحسب یون های شرکت کننده در واکنش نیز نوشت:

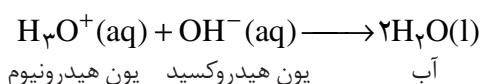


همان طوری که دیده می‌شود فقط یون های هیدروژن ($\text{H}^+(\text{aq})$) و یون های هیدروکسید ($\text{OH}^-(\text{aq})$) در واکنش شرکت کرده‌اند و یون های $\text{Cl}^-(\text{aq})$ و $\text{K}^+(\text{aq})$ تماساً گر این واکنش بوده‌اند، بنابراین می‌توان نوشت:



آب یون هیدروکسید یون هیدروژن

آرنیوس این واکنش را واکنش اصلی در فرایندی درنظر گرفت که خنثی شدن اسید- باز نامیده شده است. از این رو می‌توان معادله‌ی واکنش اصلی خنثی شدن را به صورت درست‌تر زیر نیز نوشت.

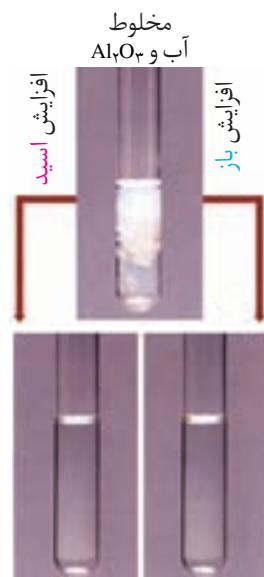


آب یون هیدروکسید یون هیدرونیوم

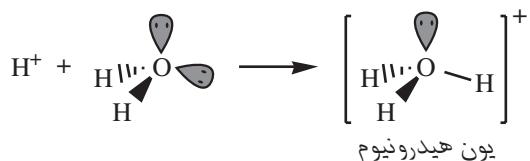
از آن جا که به واسطه‌ی کوچک بودن شعاع یون هیدروژن (H^+) چگالی بار الکتریکی

به یک باز که در آب انحلال پذیر است قلیاً و محلول حاصل را قلیایی می‌گویند.

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



آن بسیار زیاد است، به حالت محلول در آب به شدت آب پوشیده می‌شود و می‌تواند یون‌هایی با فرمول مولکولی H_5O^+ ، H_6O_2^+ و H_7O_3^+ به وجود آورد. اماً برای نمایش یون هیدروژن آب پوشیده، به طور معمول آن را با فرمول ساده‌تر H_3O^+ نشان می‌دهند. H_3O^+ را یون هیدرونیوم می‌گویند. در این یون، کاتیون هیدروژن از طریق تشکیل پیوند داتیو به اتم اکسیژن مولکول آب متصل شده است.



فکر کنید

همواره در آب خالص مقادیر ناچیزی یون‌های OH^- (aq) و H_3O^+ (aq) وجود دارد که رسانایی اندک آب خالص را به وجود آن‌ها نسبت می‌دهند. این یون‌ها از یونش جزیی مولکول آب طی واکنش تعادلی زیر ایجاد می‌شود.



توماس لوری
(۱۸۷۴-۱۹۳۶)
شیمی‌دان انگلیسی

حل شدن یک اسید یا یک باز در آب غلظت کدامیک از این یون‌ها افزایش می‌دهد؟

مدل لوری-برونستد

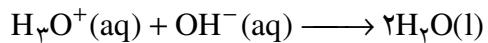
مدل آرنیوس تنها در حالت محلول، آن هم هنگامی قابل کاربرد است که از آب به عنوان حلal استفاده شود. درواقع تعریف آرنیوس برای اسیدها یا بازها به موادی محدود می‌شود که در اثر حل شدن در آب به ترتیب یون هیدرونیوم یا یون هیدروکسید تولید کنند.

در سال ۱۹۲۳ یوهانس برونستد و توماس لوری به طور مستقل تعریف تازه و فراگیرتری از اسید و باز ارایه کردند. بر طبق مدل آن‌ها اسید ماده‌ای است که بتواند یک یون هیدروژن یا پروتون به ماده‌ی دیگری بدهد. درحالی که باز ماده‌ای است که می‌تواند یون هیدروژن یا پروتون را از ماده‌ی دیگری بپذیرد. به عبارت دیگر اسید لوری-برونستد دهنده‌ی پروتون و باز لوری-برونستد پذیرنده‌ی پروتون است.

مطابق این تعریف هر واکنشی که شامل انتقال پروتون (H^+) از یک ماده به ماده‌ی دیگری باشد، یک واکنش اسید-باز خواهد بود. اکنون واکنش اصلی خنثی شدن را دوباره درنظر بگیرید.

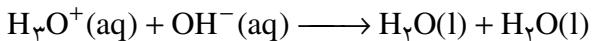


یوهانس برونستد
(۱۸۷۹-۱۹۴۷)
شیمی‌دان دانمارکی



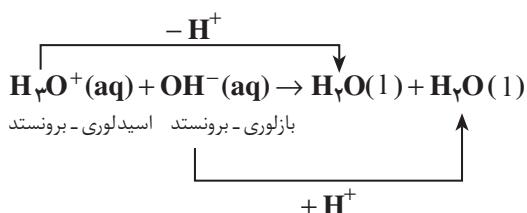
یون هیدروکسید آب یون هیدرونیوم

یا



یون هیدروکسید آب آب یون هیدرونیوم

همان گونه که دیده می شود طی واکنش خنثی شدن، یون هیدرونیوم به عنوان یک اسیدلوری-برونستد عمل کرده است. زیرا بر طبق تعریف لوری-برونستد یک پروتون به یون هیدروکسید داده است. در عین حال یون هیدروکسید به عنوان باز لوری-برونستد عمل کرده است، زیرا یک پروتون را از یون هیدرونیوم پذیرفته است.

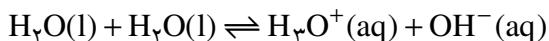


فکر کنید

۱- معادله‌ی یونش جزئی آب را در نظر بگیرید:



یا



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

ب. این واکنش کدامیک از نتیجه‌گیری‌های زیر را تأیید می کند؟ پاسخ خود را شرح دهید.

* آب همواره اسید لوری-برونستد است.

* آب همواره باز لوری-برونستد است.

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

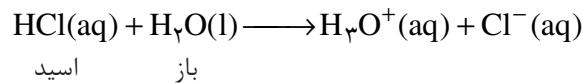
* آب نه اسید و نه باز است.

۲- هیدرولکلریک اسید محلولی از گاز هیدروژن کلرید در آب است. هیدروژن کلرید حل شده در آب یک پروتون خود را به یک مولکول آب می دهد، بنابراین هیدروژن کلرید به عنوان اسید و آب به عنوان باز عمل کرده است.

به یاد داشته باشید که اسید لوری-برونستد هنگامی به عنوان یک دهنده‌ی پروتون عمل می کند که یک باز لوری-برونستد برای پذیرش آن پروتون در محیط حضور داشته باشد.



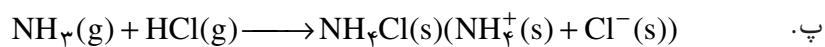
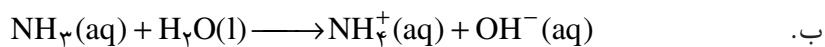
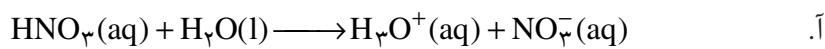
گاز بی رنگ هیدروژن کلرید از مولکول های دو اتمی HCl تشکیل شده است. هنگامی که این گاز در آب حل می شود، مولکول های دو اتمی آن به یون تبدیل می شود. در واقع طی این فرایند هر مولکول آن یک پروتون خود را به یک مولکول آب می دهد و به یون کلرید Cl^- تبدیل می شود.



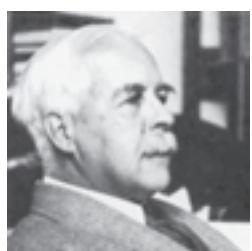
با فرض برگشت پذیر بودن این واکنش، آیا می توان واکنش برگشت را یک واکنش اسید - باز در نظر گرفت؟ چگونه؟ پاسخ خود را شرح دهید.

۳- طی یک واکنش اسید - باز همواره یک اسید باز از دست دادن پروتون به یک اسید تبدیل می شود. به اسید باز حاصل که در سمت راست معادله ای این واکنش نوشته می شود، اسید باز مزدوج می گویند.

با بازنویسی متن بالا دو مفهوم اسید مزدوج و باز مزدوج را تعریف کرده، سپس اسید و باز مزدوج را در هریک از واکنش های زیر معین کنید.



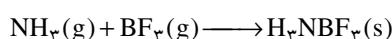
واکنش گاز آمونیاک با گاز هیدروژن کلرید. این واکنش به تولید جامد یونی سفید رنگی می انجامد که آمونیوم کلرید گفته می شود.



گیلبرت نیوتن لوویس
(۱۸۷۵-۱۹۴۶)

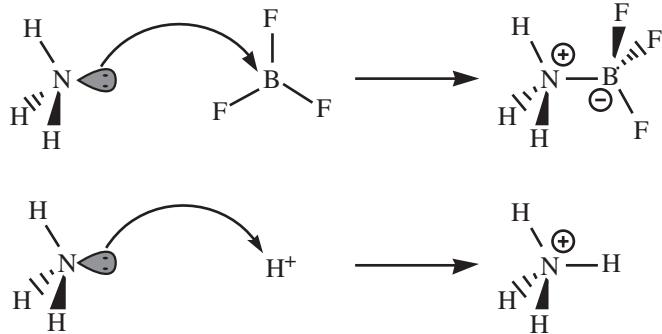
بیشتر بدانید

گیلبرت نیوتن لوویس شیمی دان مشهور آمریکایی در سال ۱۹۲۲ مدل دیگری از اسید و باز ارایه داد. او دلیل ارایه مدل خود را ناتوانی مدل لوری - برونستد 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 - برونستد توجیه کرد. لوویس در مدل 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 دائمی 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 ای جفت الکترون ناپیوندی و اسید لوویس پذیرنده ای 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. مدل ارایه شده توسط لوویس بسیار فراگیرتر از دو مدل آرنیوس و لوری - برونستد است و مشاهده های بیشتری را در بر می گیرد.

بر طبق تعریف لوویس تنها پروتون اسید نیست، بلکه گونه های بسیاری مانند SO_3 ، BF_3 و AlCl_3 نیز یافت می شوند که اسید هستند.



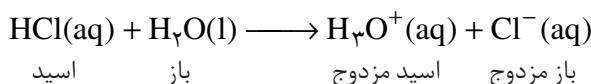
لوویس با ارایه‌ی این مدل که بر مبنای مبادله‌ی جفت الکترون‌های ناپیوندی پایه‌ریزی شده است سهم چشم‌گیری در پیشرفت یکی از زیر شاخه‌های دانش شیمی داشت که شیمی کوئوردیناسیون نامیده می‌شود.



واکنش گاز آمونیاک (NH_3) با گاز بورتری (BF₃)

اسیدهای قوی و ضعیف

هنگامی که یک اسید لوری - برونستد در آب حل می‌شود، مولکول‌های قطبی آب پیوند قطبی میان اتم هیدروژن و اتم الکترونگاتیوی که هیدروژن به آن متصل شده است را می‌شکند و به این ترتیب با جدا شدن یک پروتون از اسید و انتقال آن به یک مولکول آب (تشکیل یون هیدرونیوم) آنیونی که باز مزدوج اسید یاد شده است برجای می‌ماند. برای مثال حل شدن گاز هیدروژن کلرید در آب را درنظر بگیرید.



در خلال این واکنش، همه‌ی مولکول‌های هیدروژن کلرید یونیده شده، به یون‌های هیدروژن (هیدرونیوم) و کلرید تبدیل می‌شوند.

اسیدها را بر مبنای میزان یونش یا تفکیکی 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 جزیی یونیده می‌شوند و همواره اندک یون‌های حاصل از یونش آن‌ها با مولکول‌های یونیده نشده، در تعادل هستند. برای مثال در محلول ۱٪ mol.L⁻¹ هیدروفلوریک اسید (HF) از هر ۱۰۰ مولکول ۲۴ مولکول آن یونیده می‌شود. درواقع ۹۷۶ مولکول به صورت یونیده نشده در آب باقی می‌ماند.

اگر نسبت تعداد مولکول‌های یونیده شده به تعداد کل مولکول‌های اولیه را درجه‌ی یونش بنامیم، این نسبت برای این محلول در شرایط معین همواره ثابت خواهد بود. درجه‌ی یونش را با نماد α (آلفا) نشان می‌دهند و معمولاً به صورت درصد گزارش می‌کنند. درصد

برای هر عدد مثبت (n) لگاریتم معمولی (log₁₀n) توانی است که باید عدد پایه (در این جا عدد n¹⁰) به آن توان برسد تا به دست بیاید. برای مثال log₁₀ ۰/۳ = ۰/۳ باشد، یعنی ۰/۳ = ۱۰^{۰/۳}.

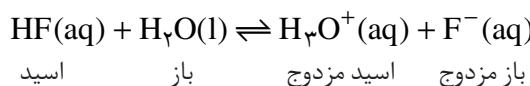
مزیت بزرگ لگاریتم آن است که به کمک آن می‌توان عده‌های بسیار کوچک یا بسیار بزرگ که درک و به کارگیری آن‌ها دشوار است را به عده‌هایی قابل لمس و قابل فهم تبدیل کرد. برای نمونه به مثال زیر توجه کنید.

$$\text{ثابت آوغادرو} = ۶/۰\cdot۲۲ \times 10^{-۴}\text{ mol}^{-۱}$$

$$\begin{aligned} \text{عدد آوغادرو} &= \log(6/0\cdot22 \times 10^{-4}) \\ &= ۲۳/۷۸ \end{aligned}$$

توجه داشته باشید که این عدد یکایی ندارد.

یونش (α) برای محلول ۱٪ mol.L^{-۱} هیدروفلوئوریک اسید ۲/۴ درصد است. این موضوع نشان می‌دهد که واکنش یونش مولکول‌های هیدروفلوئوریک اسید و واکنش ترکیب شدن یون فلوئورید و یون هیدروژن هم‌زمان و با سرعت یکسانی انجام می‌شود.



برای این واکنش تعادلی می‌توان رابطه‌ی زیر را نوشت:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(aq)][\text{F}^-(aq)]}{[\text{HF(aq)}][\text{H}_2\text{O(l)}]}$$

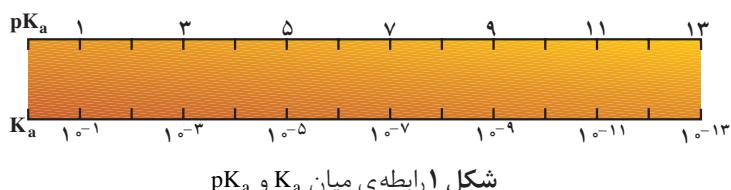
مقادیر درون کروشه غلظت تعادلی هرگونه را بر حسب mol.L^{-۱} مشخص می‌کند. از آن‌جا که غلظت آب ثابت است، بنابراین با یک جایه‌جایی در معادله‌ی بالا خواهیم داشت:

$$K_a = K \cdot [\text{H}_2\text{O(l)}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(aq)][\text{F}^-(aq)]}{[\text{HF(aq)}]}$$

K_a ثابت تعادل واکنش یاد شده است و ثابت یونش هیدروفلوئوریک اسید گفته می‌شود. مقدار K_a برای HF در ۲۵°C برابر 25×10^{-4} mol.L^{-۱} است. از آن‌جا که K_a برای اسیدهای ضعیف مقداری کوچک است، برای راحتی کار در هنگام مقایسه‌ی قدرت اسیدهای مختلف، معمولاً به جای K_a از pK_a (منفی لگاریتم K_a) استفاده می‌شود.

$$pK_a = -\log K_a \Rightarrow pK_a(\text{HF}) = ۳/۲۵$$

هرچه مقدار pK_a کوچک‌تر (K_a بزرگ‌تر) باشد، اسید قوی‌تر است. به عبارت دیگر اسید بیش‌تر یونیده می‌شود و غلظت یون‌های حاصل از یونش بیش‌تر است (شکل ۱).



شکل ۱ رابطه‌ی میان K_a و pK_a

در جدول ۱ قدرت برخی اسیدها و باز مزدوج آن‌ها به طور نسبی با هم مقایسه شده است. انتظار دارید در این میان کدام اسید کوچک‌ترین pK_a را داشته باشد؟ با مراجعه به منابع علمی معتبر مقادیر pK_a را برای هر یک از این اسیدها پیدا کنید.

جدول ۱ قدرت نسبی برقی اسیدها

باز مزدوج		اسید	
فرمول شیمیایی	نام	فرمول شیمیایی	نام
ClO_4^-	یون پرکلرات	HClO_4	پرکلریک اسید
I^-	یون یدید	HI	هیدرویدیک اسید
Br^-	یون برمید	HBr	هیدرو برمیک اسید
Cl^-	یون کلرید	HCl	هیدرو کلریک اسید
HSO_4^-	یون هیدروژن سولفات	H_2SO_4	سولفوریک اسید
NO_3^-	یون نیترات	HNO_3	نیتریک اسید
SO_4^{2-}	یون سولفات	HSO_4^-	یون هیدروژن سولفات
H_2PO_4^-	یون دی هیدروژن فسفات	H_3PO_4	فسفریک اسید
F^-	یون فلوئورید	HF	هیدرو فلوئوریک اسید
NO_2^-	یون نیترویت	HNO_2	نیترو اسید
HCO_3^-	یون هیدروژن کربنات	H_2CO_3	کربنیک اسید
NH_3	آمونیاک	NH_4^+	یون آمونیوم
OH^-	یون هیدروکسید	H_2O	آب

خود را بیازماید

در هر مورد کدام اسید قوی‌تر است؟

آ. هیدروفلوریک اسید (HF) با $\text{pK}_a = ۳/۲۵$ یا هیدروسیانیک اسید (HCN) با

$$\text{pK}_a = ۹/۴۰$$

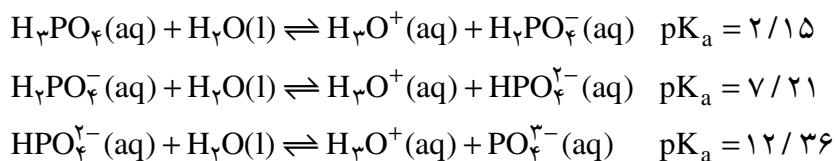
ب. هیپوبromo اسید (HOBr) با $K_a = ۲/۰ \times ۱۰^{-۹} \text{ mol.L}^{-۱}$ یا هیپوکلرو اسید

$$K_a = ۳/۷ \times ۱۰^{-۸} \text{ mol.L}^{-۱} (\text{HOCl})$$

اسیدهای چند پروتون دار

به اسیدی مانند هیدروفلوریک اسید که قادر است پس از حل شدن در آب تنها یک پروتون به مولکول آب بدهد، اسید تک پروتون دار می‌گویند. این درحالی است که برقی اسیدها مانند سولفوریک اسید و فسفریک اسید به ترتیب می‌توانند دو و سه پروتون به آب بدهند. در این گونه اسیدها از دست دادن هر پروتون طی یک مرحله‌ی تعادلی انجام می‌شود. برای مثال، فسفریک اسید طی سه مرحله‌ی زیر یونیده می‌شود.

فسفریک اسید (H_3PO_4)
از جمله پرمصرف ترین مواد
شیمیایی در صنعت است.
به عنوان ماده‌ی افزودنی در
نوشابه‌های گازدار کاربرد
دارد و در تولید کودهای
شیمیایی، پاک‌کننده‌های
صابونی و غیرصابونی،
تصفیه‌ی آب، خوراک دام و
داروسازی به کار می‌رود.



فکر کنید

باتوجه به معادله‌های یونش فسفریک اسید و مقادیر pK_a به پرسش‌های زیر پاسخ دهید:

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

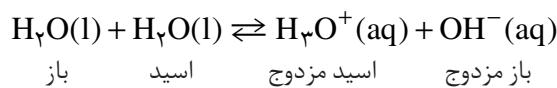
۲- جدا شدن چندمین پروتون از همه دشوارتر است؟ چرا؟

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

بیشتر باشد؟

ثابت یونش آب

همان‌گونه که پیش از این نیز گفته شد، حتی در خالص‌ترین نمونه‌ی آب، مقادیر بسیار کمی یون‌های OH^- و H_3O^+ وجود دارد که حاصل خود - یونش مولکول‌های آب هستند.



ثبت تعادل این واکنش به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$K_w = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})]}{[\text{H}_2\text{O}(\text{l})]}$$

باتوجه به ثابت بودن غلظت آب، این معادله را می‌توان به صورت ساده‌تر زیر بازنویسی کرد.

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

در این معادله K_w ثابت یونش یا حاصل ضرب یونی آب است. مقدار K_w به دما بستگی دارد و در دمای معین مقدار ثابتی است. برای مثال در دمای اتاق مقدار K_w برابر $10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ است. درواقع هرگونه تغییری در غلظت یون H_3O^+ یا OH^- این دو یون را به تأثیری بر مقدار K_w ندارد. به عبارت دیگر K_w مقدار ثابتی است که غلظت این دو یون را به هم مرتبط می‌کند.

$$K_w = [H_3O^+(aq)][OH^-(aq)] \Rightarrow [H_3O^+(aq)] = K_w \left(\frac{1}{[OH^-(aq)]} \right)$$

این رابطه نشان می‌دهد که در دمای ثابت هرچه غلظت یون $H_3O^+(aq)$ در یک محلول آبی افزایش یابد، غلظت یون $OH^-(aq)$ 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 رابطه‌ی یاد شده به دست آورد.

برای آب خالص در دمای اتاق غلظت یون‌های $H_3O^+(aq)$ و $OH^-(aq)$ با هم مساوی و برابر با $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ است. (چرا؟)

نمونه‌ی حل شده

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

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

پاسخ

برای محاسبه، معادله‌ی حاصل ضرب یونی آب را به کار می‌بریم.

$$K_w = [H_3O^+(aq)][OH^-(aq)]$$

مقادیر عددی K_w و غلظت یون $[H_3O^+(aq)]$ را در این معادله قرار می‌دهیم.

$$10^{-14} \text{ mol}^2.\text{L}^{-2} = 2 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1} \times [OH^-(aq)]$$

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

$$[OH^-(aq)] = 4 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

خود را بیازمایید

غلظت یون $OH^-(aq)$ در یک محلول آبی در 25°C برابر $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ است. غلظت یون $H_3O^+(aq)$ در این محلول چه قدر است؟

غلظت یون هیدروژن و مقیاس pH

در اواخر سده‌ی نوزدهم برخی از صاحبان صنایع شیمیایی جهت بهینه‌سازی شرایط تخمیر در کارخانه‌های خود به شدت به دانستن مقدار و شیوه‌ی کنترل میزان اسیدی بودن



سoren پیتر لاریتسن سورن سِن
(۱۸۶۸-۱۹۳۹)

زیست‌شیمی دان دانمارکی

محیط فعالیت مخمرها، نیازمند شدند. زیرا به علت تغییر غلظت یون هیدرونیوم $[H_3O^+(aq)]$ در طول فرایند تخمیر میزان اسیدی بودن این محیط پیوسته تغییر می‌کرد. سورن سورن سِن در سال ۱۹۰۹ در تلاش برای حل این مشکل معیاری برای اندازه‌گیری میزان اسیدی بودن محلول‌ها یافت. این معیار میزان اسیدی بودن یک محلول را با یک عدد ساده بیان می‌کند.

پی‌اچ (pH) نامی بود که سورن سِن بر این مقیاس نهاد.

در این مقیاس به جای گزارش غلظت یون هیدرونیوم، $[H_3O^+(aq)]$ ، که عددهایی کوچک در گستره‌ای از 1 mol.L^{-1} تا $1 \times 10^{-14} \text{ mol.L}^{-1}$ را دربر می‌گیرد، از منفی لگاریتم این غلظت استفاده می‌شود.

$$pH = -\log[H_3O^+(aq)]$$

یا

$$pH = -\log[H^+(aq)]$$

مقیاس pH در دمای اتاق گستره‌ای از صفر تا حداقل ۱۴ را در بر می‌گیرد، شکل ۲. آب خالص و محلول‌های خنثی ۷ است. در حالی که pH محلول‌های اسیدی کمتر از ۷ و pH محلول‌های بازی بیشتر از ۷ است. به این ترتیب با اندازه‌گیری pH میزان اسیدی بودن و به عبارت درست‌تر غلظت یون $H_3O^+(aq)$ در یک محلول آبی مشخص می‌شود.

خود را بیازماید

۱- pH محلولی از هیدروفلوریک اسید را محاسبه کنید که در آن غلظت یون هیدرونیوم $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ است.

۲- pH محلولی از هیدروکلریک اسید ۲/۶ است. غلظت یون هیدرونیوم در این محلول چه قدر است؟

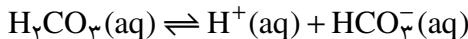
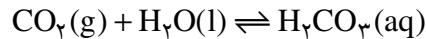
بیشتر بدانید

یک انسان بالغ روزانه بین ۲ تا ۲ لیتر شیره‌ای معده تولید می‌کند. شیره‌ای معده یک مایع گوارشی اسیدی و رقیق است که به وسیله‌ی غده‌های موجود در دیواره‌ی داخلی معده ترشح می‌شود. از جمله موادی که در این شیره وجود دارد، هیدروکلریک اسید است. pH شیره‌ای معده به دلیل وجود این اسید در حدود ۱/۵ بوده، غلظت HCl در آن $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ 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؟



شکل ۲ مقیاس pH و رابطه‌ی آن با غلظت یون هیدرونیوم

دیواره‌ی داخلی معده از بافت نفوذ‌ناپذیری تشکیل شده است که سلول‌های سازنده‌ی آن غشایی تراوا دارند. این غشا اجازه می‌دهد که آب و مولکول‌های خنثی به سلول وارد یا از آن خارج شوند. اما این غشا معمولاً از تبادل یون‌های آب پوشیده‌ی H^+ , Na^+ , K^+ و Cl^- جلوگیری می‌کند. یکی از فرآورده‌های پایانی سوخت و ساز در بدن، گاز CO_2 است. بر اثر آپوشی گاز CO_2 ، کربنیک اسید (H_2CO_3) که یک اسید دو پروتون دار است تشکیل می‌شود. از یونش این اسید یون $H^+(aq)$ به وجود می‌آید.



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

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

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

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



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

روش‌های اندازه‌گیری pH

pH سنج‌های دیجیتالی

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 صفحه‌ی نمایشگر، مقدار pH آن محلول را مشخص می‌کنند، شکل ۳.



شکل ۳ یک pH سنج دیجیتال. محلول درون بشر اسیدی یا قلیایی است؟

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، شکل ۴ و ۵.



شکل ۵ نوار کاغذی سیر شده با متیل سرخ. این شناساگر در محیط‌های اسیدی به رنگ سرخ و در محلول‌های بازی به رنگ زرد درمی‌آید.

شکل ۴ آب کلم سرخ به عنوان یک شناساگر اسید - باز عمل می‌کند. محلول‌های نشان داده شده از چپ به راست pH های ۱، ۷، ۱۰، ۱۳ و ۱۴ دارند.

لیتموس، فنول فتالیین و متیل نارنجی از جمله مهم‌ترین شناساگرها اسید - باز هستند. جدول ۲.

جدول ۲ رنگ پنج شناساگر پرکاربرد در محلول‌هایی با pH های مختلف

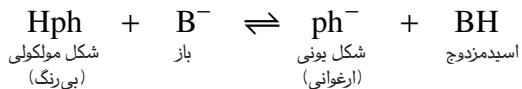
شناساگر عمومی	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲	۱۳	۱۴
متیل نارنجی	رنگ قرمز	رنگ زرد	رنگ زرد	رنگ زرد	رنگ زرد	رنگ زرد	رنگ زرد	رنگ زرد	رنگ زرد					
آبی برموفنول	رنگ زرد	رنگ زرد	رنگ زرد	رنگ زرد	رنگ زرد	رنگ زرد	رنگ زرد	رنگ زرد						
متیل سرخ	رنگ قرمز	رنگ زرد	رنگ زرد	رنگ زرد	رنگ زرد	رنگ زرد	رنگ زرد	رنگ زرد	رنگ زرد					
آبی برموتیمول	رنگ زرد	رنگ زرد	رنگ زرد	رنگ زرد	رنگ زرد	رنگ زرد	رنگ زرد	رنگ زرد						
فنول فتالیین	رنگ سفید	رنگ سبز												

خیلی اسیدی

خنثی

بیش تر بدانید

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



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

محاسبه‌ی pH محلول اسیدهای قوی

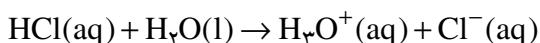
برای محاسبه‌ی pH محلول یک اسیدی قوی کافی است که غلظت یون H_3O^+ (aq) را از غلظت اسید محاسبه کرد و در معادله‌ی pH قرار داد.

نمونه‌ی حل شده

pH محلول $10^{-3} \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ هیدروکلریک اسید چه قدر است؟

پاسخ

چون هیدروکلریک اسید یک اسید قوی است، بنابراین مطابق معادله‌ی زیربه‌طورکامل یونیده می‌شود.



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

$$[\text{H}_3\text{O}^+(aq)] = 10^{-3} \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

با قراردادن این مقدار در معادله‌ی pH خواهیم داشت:

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

$$\text{pH} = 2.4$$

خود را بیازمایید

۱- pH محلول $10^{-2} \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ هیدروکلریک اسید چه قدر است؟

۲- pH محلول حاصل از حل کردن $3/212 \text{ g}$ هیدروژن برمید در یک لیتر آب حدوداً

چه قدر است؟

محاسبه pH محلول اسیدهای ضعیف

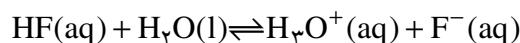
همان طوری که گفته شده هیدروفلوریک اسید یک اسید ضعیف است و به محض حل شدن در آب به حالت تعادل می‌رسد. تعادلی که میان مولکول‌های یونیده نشده‌ی HF(aq) و یون‌های F^- (aq) و H_3O^+ (aq) برقرار می‌شود. در این تعادل غلظت یون H_3O^+ (aq) بسیار اندک است. غلظت این یون را می‌توان به کمک درصد یونش و از روی غلظت اسید به دست آورد.

نمونهٔ حل شده

pH محلول $1 / ۰ \text{ mol.L}^{-۱}$ هیدروفلوریک اسید چه قدر است؟ 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 $۱ / ۰ \text{ mol.L}^{-۱}$ 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 معین می‌شود.

غلظت هر یک از یون‌های حاصل از یونش (H_3O^+ aq) $\text{F}^-(aq)$ یا

$$\text{غلهٔ اسید} = \frac{\text{درصد یونش}}{\text{درصد یونش}} \times \frac{۲ / ۴ \text{ mol.H}_3\text{O}^+(aq)}{۱ / ۰ \text{ mol.HF(aq)}} = \frac{۲ / ۴ \times ۱ / ۰}{۱ / ۰} \times ۱ / ۰ \text{ mol.L}^{-۱}$$

$$= ۲ / ۴ \times ۱ / ۰ \times ۱ / ۰ \text{ mol.L}^{-۱} = [\text{H}_3\text{O}^+(aq)]$$

با قراردادن این مقدار در معادلهٔ pH خواهیم داشت:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+(aq)] = -\log (۲ / ۴ \times ۱ / ۰ \times ۱ / ۰)$$

$$\text{pH} = ۱ / ۶$$

خود را بیازمایید

pH محلول $۲ / ۰ \times ۱ / ۰ \text{ mol.L}^{-۱}$ هیدروسیانیک اسید (HCN(aq)) چه قدر است؟ درصد یونش این اسید در این محلول $۱ / ۰ \text{ mol.L}^{-۱}$ درصد است. در محلول این اسید تعادل زیر وجود دارد.



فکر کنید

اندازه‌گیری‌ها نشان می‌دهد که pH آب خالص در دمای اتاق 7°C و در حین جوشیدن 6.12 است. آیا از این مشاهده می‌توان نتیجه گرفت که آب جوش خاصیت اسیدی دارد؟ چرا؟

راهنمایی: خود-یونش آب یک فرایند گرماگیر است.



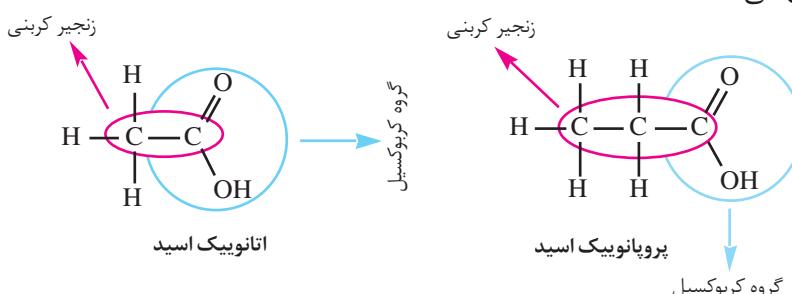
درون این بشرها یکی محلول 1 M مولار اتانویک اسید و در دیگری به همان حجم و غلظت محلول هیدروکلریک اسید وجود دارد. کدام بشر دارای محلول 1 M مولار اتانویک اسید است؟ کدام یک از این دو، اسید قوی‌تری است؟



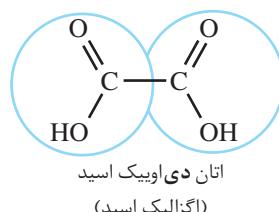
هم‌چون دانشمندان

کربوکسیلیک اسیدها دسته‌ای از ترکیب‌های آلی هستند که یک یا چند گروه عاملی کربوکسیل (COOH) در آن‌ها یافت می‌شود. متانویک اسید (HCOOH) ساده‌ترین کربوکسیلیک اسید و اتانویک اسید (CH_3COOH) آشناترین آن‌هاست.

کربوکسیلیک اسیدهای سبک (حداکثر با چهار اتم کربن) به خوبی در آب حل می‌شوند ولی با افزایش طول زنجیر کربنی از انحلال پذیری آن‌ها در آب کاسته می‌شود (چرا؟)، به طوری که بسیاری از آن‌ها در عمل در آب نامحلول هستند. اسیدهای کربوکسیلیک را با افزودن پس‌وند اوییک اسید به نام زنجیر کربنی آن‌ها نام‌گذاری می‌کنند.

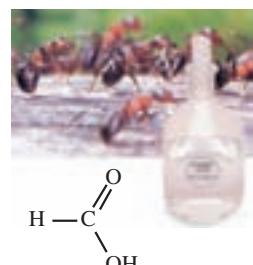


اگر یک کربوکسیلیک اسید بیش از یک گروه کربوکسیل داشته باشد، پیش از پس‌وند -اوییک اسید، تعداد این گروه‌ها با عدددهای یونانی مشخص می‌شود.

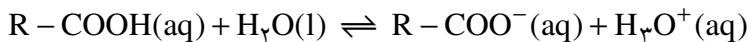


کربوکسیلیک اسیدها اسیدهای ضعیفی هستند و برای حل شدن در آب تعدادی از مولکول‌های آن‌ها پروتون اسیدی خود را به مولکول‌های آب می‌دهند و به سرعت به حالت تعادل می‌رسند.

واکنش دو قطعه‌ی مساوی از نوار منیریم با حجم‌هایی مساوی از محلول‌های 1 M مولار اتانویک اسید و هیدروکلریک اسید. در کدام بشر اتانویک اسید وجود دارد؟ کدام یک از این دو، اسید قوی‌تری است؟



متانویک اسید یکی از موادی است که بر اثر گزش مورچه وارد بدن شده باعث سوزش و خارش در محل گزندگی می‌شود. این اسید در سال 167°C کشف شد و چون از تقطیر مورچه‌ی سرخ به دست می‌آمد نام فورمیک اسید یا جوهر مورچه بر آن نهادند. در زبان لاتین به مورچه فورمیکا می‌گویند.



pK_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.

کربوکسیلیک اسید	فرمول شیمیایی	pK_a	باز مزدوج
اتانوبیک اسید	CH_3COOH	۴,۷۶	
پروپانوبیک اسید	CH_3CH_2COOH	۴,۸۷	
فلوئوراتانوبیک اسید	FCH_3COOH	۲,۶۶	
کلرواتانوبیک اسید	$ClCH_3COOH$	۲,۸۶	
برمواتانوبیک اسید	$BrCH_3COOH$	۲,۹۰	
دی‌کلرواتانوبیک اسید	$Cl_2CHCOOH$	۱,۲۹	
تری‌کلرواتانوبیک اسید	Cl_3CCOOH	۰,۶۵	

۱- در این مجموعه قوی ترین اسید و ضعیف‌ترین اسید کدام است؟

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

جدول را کامل کنید.

۳- اگر قدرت یک اسید معیاری برای تعیین میزان پایداری باز مزدوج آن در نظر گرفته شود، در این صورت باز مزدوج کدام اسید از همه پایدارتر است؟ ناپایدارترین باز مزدوج کدام است؟

راهنمایی: پایداری به این معنا که آنیون حاصل از یونش اسید قوی‌تر، تمایل کمتری برای پس‌گرفتن پروتون از خود نشان می‌دهد. در واقع این آنیون تمایل بیشتری برای باقی‌ماندن به صورت یون آب‌پوشیده دارد.

۴- تأثیر افزایش تعداد اتم‌های کلر بر قدرت اسیدی اتانوبیک اسید را چگونه توجیه می‌کنید؟

۵- مقدار pK_a برای فلوئوراتانوبیک اسید، کلرواتانوبیک اسید و برمواتانوبیک اسید را در برابر الکترونگاتیوی اتم هالوژن موجود در آن‌ها، به صورت یک نمودار روی یک کاغذ میلی‌متریرسم کنید. با استفاده از این نمودار pK_a یدواتانوبیک اسید (ICH_3COOH) را پیش‌بینی کرده، با یافتن مقدار تجربی pK_a این اسید از منابع علمی معتبر، مقدار یادشده را با مقدار محاسبه شده مقایسه کنید. از این مقایسه چه نتیجه‌ای می‌گیرید؟

۶- با توجه به داده‌های این جدول آیا می‌توانید مقدار pK_a را برای تری‌فلوئوراتانوبیک اسید (CF_3COOH) به طور تقریبی پیش‌بینی کنید؟ پاسخ خود را شرح دهید.

با حذف پس‌وند-ییک اسید از نام اسیدهای آلی و افزودن پس‌وند-آت باز مزدوج حاصل از تفکیک یونی آن‌ها را نام‌گذاری می‌کنند. برای مثال یون اتانوآت باز مزدوج اتانوبیک اسید است.



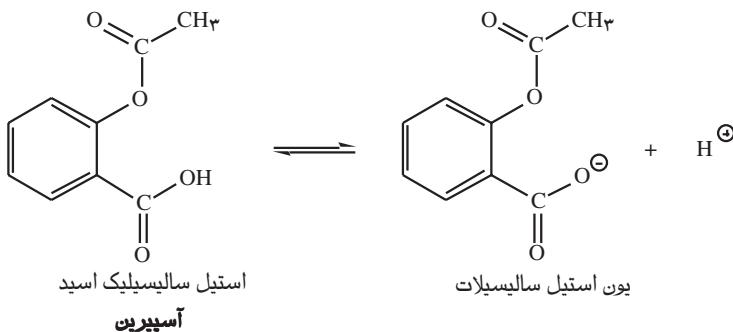
اتانوبیک اسید



یون اتانوآت

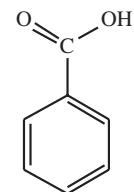
بیش تر بدانید

آسپیرین (استیل سالیسیلیک اسید) اسیدی نسبتاً ضعیف است. از این رو می‌تواند به دیواره‌ی داخلی معده آسیب 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 سازنده‌ی دیواره‌ی معده نفوذ کند. از آن جا که درون غشاء یادشده مولکول‌های آب وجود دارد، مولکول استیل سالیسیلیک اسید به وسیله‌ی مولکول‌های آب آبپوشیده شده، به یون‌های H⁺ و آنیون استیل سالیسیلات یونیده می‌شود. این گونه‌های یونی در بخش‌های درونی غشا به دام می‌افتد. به این ترتیب، با افزایش تدریجی غلظت این یون‌ها، ساختار غشا ضعیف و سرانجام، خون‌ریزی آغاز می‌شود. براثر مصرف یک قرص آسپیرین، تقریباً ۲ میلی‌لیتر خون از دست می‌رود. این رویداد خطر چندانی ندارد. با وجود این، آسپیرین در برخی افراد می‌تواند موجب خون‌ریزی شدید شود. گفتنی است که وجود الکل در معده موجب انحلال بیش‌تر استیل سالیسیلیک اسید در غشا و در پی آن خون‌ریزی شدیدتر می‌شود.



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

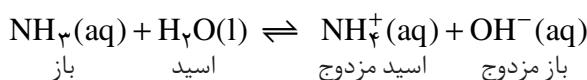
بازها نیز ضعیف یا قوی هستند

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

برخی به طور کامل و برخی دیگر به طور جزئی در آب تفکیک یا یونیده می‌شوند. بازهای معروفی مانند NaOH و KOH بسیار قوی هستند. Ba(OH)_۲ و Ca(OH)_۲ نیز با آن که انحلال پذیری کمی دارند باز قوی به شمارمی‌آیند، زیرا بر اثر انحلال مقدار کافی یون هیدروکسید در محلول آزاد می‌کنند. محلول آبی آمونیاک و همه‌ی 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 دققت به معادله‌ی زیر نگاه کنید.



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

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})]}{[\text{NH}_4^+(\text{aq})][\text{H}_2\text{O}(\text{l})]}$$

چون غلظت آب ثابت است با یک جایه‌جایی در معادله خواهیم داشت:

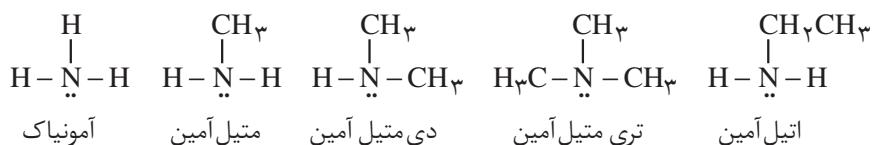
$$K \times [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = \frac{[\text{NH}_4^+(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})]}{[\text{NH}_4^+(\text{aq})]} = K_b$$

$pK_b = -\log_{10} K_b$ مقدار K_b را ثابت یونش باز می‌گویند. همانند ثابت یونش اسید (K_a) مقدار K_b

نیز کوچک است و به این دلیل آن را به صورت pK_b نمایش می‌دهند. برای بازها نیز هرچه مقدار pK_b کوچک‌تر باشد، باز قوی تراست و یون بیشتری در حالت محلول تولید می‌شود.

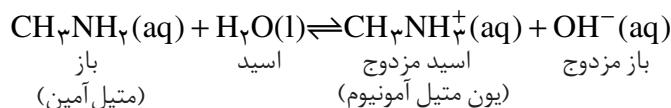
فکر کنید

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



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

می‌شوند.



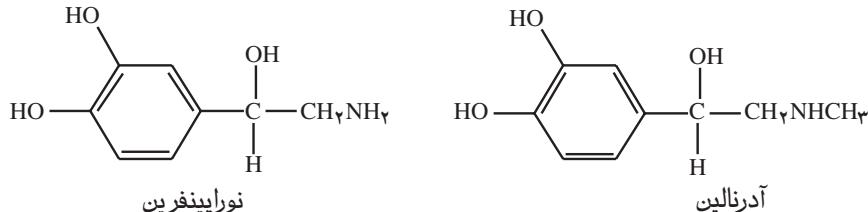
به دقت به داده‌های جدول زیر نگاه کنید. به نظر شما کدام یک از جفت آمین‌ها داده

شده باز ضعیفتری است؟ از این مقایسه‌ها چه نتیجه‌ای می‌گیرید؟

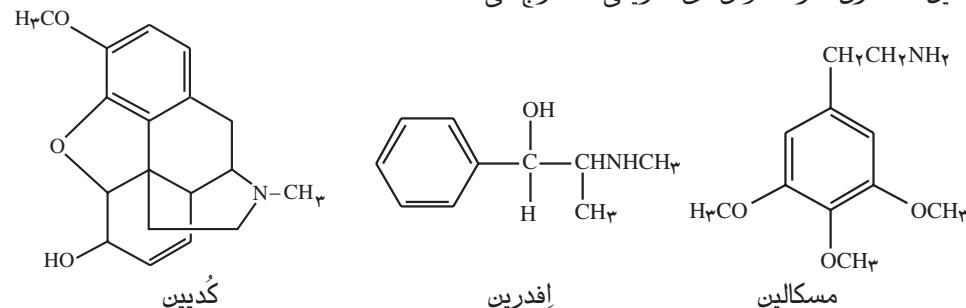
pK_b	فرمول شیمیابی	آمین
۴/۷۵	NH_2	آمونیاک
۳/۳۸	CH_3NH_2	متیل‌آمین
۳/۲۳	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	دی‌متیل‌آمین
۳/۳۷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	اتیل‌آمین
۳/۲۰	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	دی‌اتیل‌آمین

بیش تر بدانید

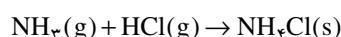
آمین‌ها به فراوانی در اندام گیاهان و جانوران یافت می‌شوند. اغلب، آمین‌های پیچیده نقش پیکی با تنظیم کننده را بر عهده دارند. برای نمونه در سامانه‌ی عصبی انسان، دو آمین وجود دارد که به عنوان ماده‌ی محرك عمل می‌کنند: نوراپینفرین و آدرنالین.



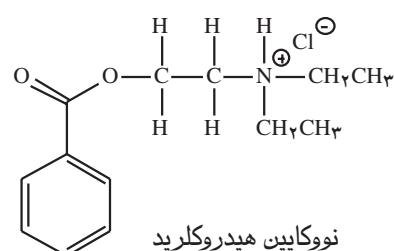
اِدرین آمینی است که چینی‌ها بیش از ۲۰۰۰ سال پیش، به عنوان دارویی برای رفع گرفتگی مجاری تنفسی به کار می‌بردند. سرخ‌پوستان مکزیکی نیز از مسکالین به عنوان داروی آرام‌بخش استفاده می‌کردند. این ماده قرن‌ها از کاتکوس‌های مکزیکی استخراج می‌شد.



کُدین نیز یک آمین است. این داروی جامد و سفیدرنگ که از تریاک استخراج می‌شود، معمولاً 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 به دست می‌آید.



به این ترتیب، آمین‌ها را می‌توان به آسانی پروتون دار کرد. نمک به دست آمده را به صورت A⁺HCl⁻ نشان می‌دهند (که A نماینده‌ی آمین است). درواقع، این نمک از کاتیون AH⁺ و آنیون Cl⁻ تشکیل شده است. نمک‌های یاد شده از آمین‌های مربوط به خود پایدارتر هستند و انحلال پذیری آن‌ها در آب نیز بیش‌تر است. برای نمونه، نووکایین یکی از داروهای مشهور بی‌هوشی موضعی است. این دارو نیز یک آمین است. شکل آمینی آن در آب نامحلول است، درحالی که انحلال پذیری نمک آن در آب بسیار زیاد است. این ویژگی گستره‌ی کاربرد این گونه داروها را افزایش می‌دهد.



محاسبه‌ی pH محلول بازهای قوی

همانند اسیدهای قوی pH محلول آبی بازهای قوی را می‌توان از روی غلظت باز معین کرد.

نمونه‌ی حل شده

pH محلول $12^{\circ}\text{ mol.L}^{-1}$ پتاسیم هیدروکسید در آب چه قدر است؟
پاسخ

پتاسیم هیدروکسید باز قوی است و 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 $12^{\circ}\text{ mol.L}^{-1}$ است. از آن جا که برای محاسبه‌ی pH به غلظت یون $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ نیاز داریم، با استفاده از حاصل ضرب یونی آب این مقدار را محاسبه می‌کنیم.

$$[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = K_w \times \frac{1}{[\text{OH}^-(\text{aq})]} = 10^0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \times \frac{1}{12^{\circ}\text{ mol.L}^{-1}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = 5 \times 10^{-14} \text{ mol.L}^{-1}$$

بنابراین:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = -\log(5 \times 10^{-14})$$

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

خود را بیازمایید

- ۱- pH محلول $10^{\circ}\text{ mol.L}^{-3}$ باریم هیدروکسید در آب چه قدر است؟
۲- pH محلولی از سدیم هیدروکسید در آب 11° است. غلظت این محلول چه قدر است؟

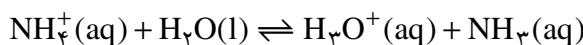
نمک‌های اسیدی، بازی و خنثی

همان‌طوری که گفته شد نمک‌ها بر اثر واکنش اسیدها و بازها به وجود می‌آیند. در واقع نمک فراورده‌ی واکنش خنثی شدن یک اسید توسط یک باز است. تجربه نشان می‌دهد که نمک حاصل از واکنش خنثی شدن، همیشه خنثی نیست. بلکه بسته به نوع یون‌های

سازنده اش می تواند اسیدی یا بازی باشد. pH محلول نمک های حاصل از واکنش اسیدها و بازهای قوی ۷ است. به عبارت دیگر نمک حاصل یک نمک خنثی است. در حالی که pH نمک حاصل از واکنش اسیدهای قوی با بازهای ضعیف کمتر از ۷ است. به عبارت دیگر نمک حاصل اسیدی است. آمونیوم کلرید را به عنوان مثالی از یک نمک اسیدی در نظر بگیرید. برای انحلال این نمک در آب یون های سازنده از یک دیگر جدا شده، به صورت آب پوشیده در می آیند.



از آن جا که یون $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ اسید مزدوج باز ضعیفی چون آمونیاک ($\text{NH}_3(\text{aq})$) است، از این رو در رویارویی با مولکول های آب (به عنوان یک باز) وارد واکنش تعادلی زیر می شود. به این واکنش آبکافت می گویند.



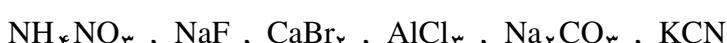
این در حالی است که یون $\text{Cl}^-(\text{aq})$ که باز مزدوج یک اسید قوی و کاملاً یونیده شونده ای مانند هیدروکلریک اسید (HCl) است، به این علت دچار آبکافت نمی شود. چنان چه از گفته های بالا بر می آید از میان یون های حاصل از انحلال آمونیوم کلرید، یون $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ برای آبکافت، غلظت یون هیدرونیوم را در محلول افزایش می دهد و به این ترتیب pH محلول را به کمتر از ۷ می رساند.

فکر کنید

pH محلول آبی سدیم اتانوآت (سدیم استات – CH_3COONa) بیشتر از ۷ است. به این دلیل، آن را در دسته ای نمک های بازی قرار می دهند. با نوشتن معادله های لازم علت مشاهده ای این رفتار را شرح دهید.

خود را بیازمایید

با استفاده از جدول ۱ و بابیان علت، نمک های زیر را در سه دسته ای خنثی، اسیدی و بازی طبقه بندی کنید.



بیش تر بدانید

بیش تر نمکهای سدیم و پتاسیم کربوکسیلیک اسیدها در آب انحلال پذیرند. میزان انحلال پذیری آنها به طول زنجیر کربنی یون کربوکسیلات استگی دارد و با افزایش طول زنجیر کاهش می‌یابد. انحلال پذیری بودن این دسته از کربوکسیلات‌ها در آب، باعث شده است که به عنوان نگاهدارنده‌ی مواد غذایی انحلال پذیرد گستردگی در صنایع غذایی بیابند.

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

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

محلول‌های بافر

اضافه کردن مقدار اندکی اسید یا باز به یک محلول معمولاً با تغییر زیادی در مقدار pH آن محلول همراه است. اما محلول‌هایی وجود دارند که در برابر این تغییرات از خود مقاومت نشان می‌دهند. بافر نامی است که بر این گونه محلول‌ها نهاده‌اند.

آن‌چه از تعریف بالا برمی‌آید این است که محلول بافر به طریقی می‌تواند هم اسید و هم باز اضافه شده را خنثی کند. به عبارت دیگر یک محلول بافر هم خنثی کننده‌ی اسید و هم خنثی کننده‌ی باز است. اما چگونه چنین چیزی ممکن است؟ پاسخ این پرسش را باید در ویژگی‌های اجزای سازنده‌ی یک محلول بافر جست وجو کرد.

محلول بافر از دو جزء با نسبت‌های معین تشکیل شده است: یک اسید ضعیف و نمک آن یا یک باز ضعیف و نمک آن. برای مثال، محلول بافری شامل $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$ و $\text{NH}_3(\text{aq})$ را در نظر بگیرید.

آمونیوم کلرید براثر انحلال در آب به طور کامل به یون‌های سازنده‌اش تفکیک می‌شود.



چون آمونیاک یک باز ضعیف است، در محلول آبی به سرعت در شرایط تعادلی زیر قرار می‌گیرد.



حال تصور کنید که به این محلول مقدار کمی یون OH^- (aq) اضافه شود. این افزایش، تعادل یاد شده را برابر هم می‌زند. بر طبق اصل لوشاپلیه تعادل برای تعديل این تغییر به سمت چپ جابه جا می‌شود. افزودن یون H_3O^+ (aq) نیز از طریق مصرف کردن یون‌های OH^- موجود در سمت راست و تشکیل آب خنثی می‌شود. جابه جایی تعادل به سمت راست کمبود ناشی از مصرف یون‌های OH^- (aq) را جبران می‌کند. به این ترتیب مقاومت محلول‌های بافر در برابر افزایش مقدار اندکی اسید یا باز قابل درک است.

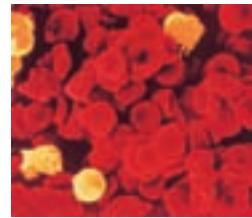
تعادل موجود در محلول بافر یاد شده:



جهت جابه جایی تعادل  افزایش باز 

$$\text{:(OH}^-(\text{aq})\text{:} \rightleftharpoons \text{:(H}_3\text{O}^+(\text{aq})\text{:}$$

pH خون حدود ۷/۴ است و مصرف دارو، خوردن میوه‌ها و برخی از مواد غذایی هم چنین عوامل محیطی مانند فشار هوا می‌تواند میزان pH خون را تغییر دهد. ولی چون خون انسان به یک سامانه‌ی بافri مجهر است، pH آن تغییر چندانی نمی‌کند. هرگونه انحراف از این مقدار pH، خطربناک است و می‌تواند به مرگ بینجامد.



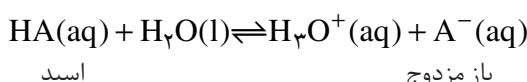
مقدار pH پلاسمای خون انسان تقریباً ثابت و برابر ۷/۴ است. تنظیم میزان اسیدی بودن خون بر عهده‌ی پروتئینی به نام کربنیک آنهیدراز (CA) است. این پروتئین کاتالیزگر واکنش زیر است.



۵ لیتر خون انسان
حداکثر می تواند افزایش
۱۵۰ mL محلول
۱ mol.L^{-۱} هیدروکلریک
اسید را از طریق سامانه‌ی
بافی، خود بذیرد!

فکر کند

دانش آموزی برای محاسبه pH محلول با فریک اسید ضعیف و نمک آن با نوشتن رابطه‌ی ثابت تعادل برای واکنش تعادلی یونش یک اسید فرضی، گرفتن لگاریتم از طرفین و حابه حاکم، عبارت‌ها به معادله‌ی زیر دست بافت:



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

- ۱- نشان دهید که او چگونه به این معادله دست یافته است؟

۲- اگر غلظت اسید و باز مزدوج در یک محلول بافر یکسان باشد، pH محلول چه قدر خواهد بود؟

۳- محلول بافری که در آن غلظت اتانوییک اسید $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ و غلظت سدیم

اتانوات $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ است چه pH دارد؟ (pK_a اتانوییک اسید)

۴- در محلول بافری با $\text{pH} = 3/76$ غلظت سدیم اتانوات در این محلول چند برابر

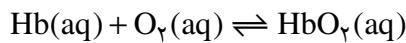
غلظت اتانوئیک اسید است؟

بیش تر بدانید

در بدن انسان، تعادل‌های شیمیایی بی‌شماری باید برقرار باشد تا سلامت بدن حفظ شود. اگر شرایط محیط زیست تغییر کند، بدن برای حفظ عملکرد خود باید با شرایط جدید سازگار شود. پیامدهای ناشی از تغییر ناگهانی ارتفاع، این واقعیت را به خوبی نشان می‌دهد. صعود به ارتفاعات می‌تواند موجب ناراحتی‌هایی هم چون سردرد، حالت تهوع و خستگی شود. همه‌ی این‌ها علایم 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 می‌باشد و بدن با مقدار کم اکسیژن هوا سازگاری پیدا می‌کند. از این‌رو، 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 به وسیله‌ی معادله‌ی ساده‌ی زیر نشان داد:



در این معادله HbO_2 اوكسی‌هموگلوبین نام دارد، ترکیب پیچیده‌ی هموگلوبین - اکسیژن که مولکول

اکسیژن را به بافت‌های بدن منتقل می‌کند. ثابت تعادل این واکنش عبارت است از:

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

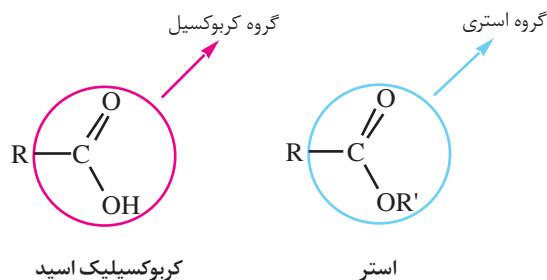
در ارتفاع ۲ کیلومتری از سطح دریا، فشار اکسیژن هوا تنها در حدود 14 atm است، درحالی که این فشار در سطح دریا 2 atm است. از این‌رو، براساس اصل لوشاتلیه، تعادل یاد شده با کاهش غلظت اکسیژن، از راست به چپ جابه‌جا می‌شود. درنتیجه، مقدار اوكسی‌هموگلوبین بدن کاهش یافته، بیماری هیپوکسیا بروز می‌کند. با کذشت زمان، بدن با تولید مولکول‌های هموگلوبین بیش‌تر، بر این مشکل غلبه می‌کند. به این ترتیب، تعادل به تدریج به طرف تشکیل اوكسی‌هموگلوبین جابه‌جا می‌شود. طی دو تا سه هفته، مقدار هموگلوبین تولید شده آن چنان افزایش می‌یابد که نیازهای اصلی بدن را رفع می‌کند. البته، برای بازگشت به شرایط مناسب اولیه ممکن است به چند سال زمان نیاز باشد. بررسی‌ها نشان می‌دهد که درصد هموگلوبین خون افرادی که در بلندی‌ها زندگی می‌کنند، بالا بوده، کاهی تا ۵۰٪ بیش‌تر از افراد ساکن در جاهای کم ارتفاع است.



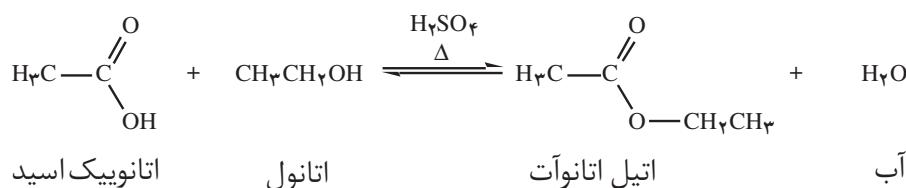
کوهنوردان پیش از صعود به قله‌های مرتفعی چون قله‌ی اورست، به هفته‌ها و حتی ماه‌ها زمان نیاز دارند تا به شرایط این بلندی‌ها عادت کنند.

صابون‌های نمک بازی هستند

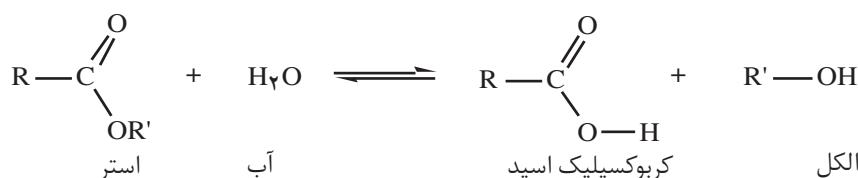
اگر به جای اتم هیدروژن گروه کربوکسیل یک گروه آلکیل قرار بگیرد ترکیبی به نام استر به دست می آید. استرها یکی از مهم‌ترین مشتق‌های کربوکسیلیک اسیدها هستند. استرهای سبک (با تعداد کمی اتم کربن) بوی بسیار مطبوعی دارند. طعم و بوی شاخص میوه‌ها و عطر گل‌ها اغلب به علت وجود این استرهاست.



استرها از واکنش کربوکسیلیک اسیدها با الکل‌ها به دست می‌آیند. برای مثال اتیل اتانوآت (اتیل استات) طی یک واکنش تعادلی و در حضور مقدار اندکی سولفوریک اسید به عنوان کاتالیست به صورت زیر از اتانو، و اتانویک اسید ساخته می‌شود.



استرها برادر واکنش با آب طی یک واکنش برگشت‌پذیر و بسیار آهسته به الكل و کربوکسیلیک اسید سازنده تجزیه می‌شوند. موقع این واکنش است که استفاده از استرها را در ساخت برخی عطرها غیرمجاز کرده است. این گونه عطرها در عرق بدن به آرامی آبکافت می‌شوند. از آن جا که کربوکسیلیک اسید حاصل از آبکافت این استرها بوی نامطبوع دارد، بوی ناخوشابنده به بدن می‌دهد.



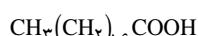
ویتامین C (اسکوربیک اسید) جامدی سفید رنگ، محلول در آب و غیرسمی است. که گفته می شود وجود آن در رژیم غذایی سامانه هی ایمنی بدن انسان را در برابر انواع بیماری ها تقویت می کند. بسیاری از میوه ها بویژه مرکبات سرشار از ویتامین C هستند. همان طوری که در فرمول ساختاری بالا دیده می شود ویتامین C یک استر حلقوی است.

کاتالیزگرها تنها زمان رسیدن به تعادل را کاهش می‌دهند و بر غلظت‌های تعادلی مواد شرکت کننده در واکنش، اثیر، نداند.

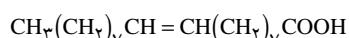
اتیل اتانوآت (اتیل استات) مایعی بی رنگ، خوش بو، فرار (با نقطهٔ چوش 77°C) و آتش‌گیر است. به مقدار کمی در آب حل می‌شود. از جمله مهم‌ترین حلال‌های صنعتی است که در چسب‌سازی و رنگ‌سازی و در تولید باروت و ساخت برخی داروها کاربرد دارد.



شکل ۶ صابون‌ها به طور عمده نمک‌های سدیم کربوکسیلیک اسیدهای بلند زنجیری هستند که اسیدهای چرب نامیده می‌شوند. این اسیدها که می‌توانند سیر شده (مانند استئاریک اسید) یا سیر نشده (مانند اولئیک اسید) باشد عموماً بین ۱۴ تا ۱۸ اتم کرین دارند.



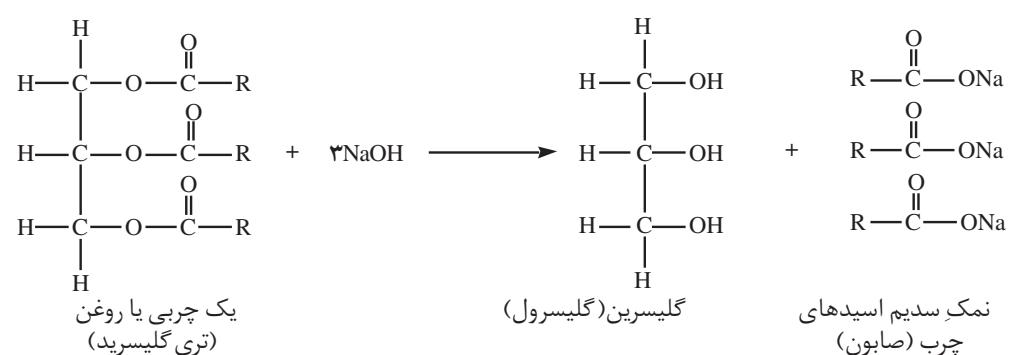
استئاریک اسید



اولئیک اسید

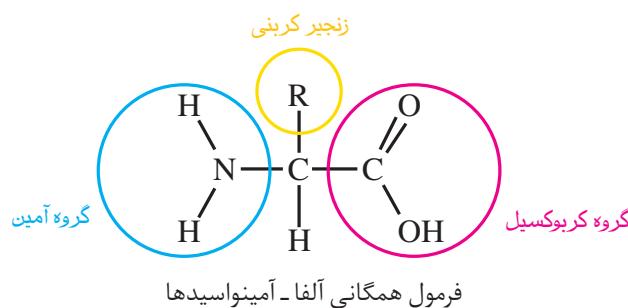
تفاوت چربی (fat) و روغن (oil) در حالت فیزیکی آن‌هاست. روغن‌ها در دمای اتاق مایع و چربی‌ها جامدند.

آبکافت استرها در محیط قلیایی به طور برگشت‌ناپذیر روی می‌دهد، از این‌رو کاربردهای ویژه‌ای نیز یافته است. برای مثال، استر اسیدهای چرب در محیط قلیایی آبکافت می‌شوند. آبکافت این استرها در محیط قلیایی اساس ساختن صابون است، شکل ۶. صابونی‌شدن نامی است که به همین دلیل براین واکنش نهاده‌اند. اگر استر یک اسید چرب با محلول آبی سدیم هیدروکسید جوشانده شود، استر به نمک سدیم کربوکسیلیک اسید و الکل سازنده تجزیه می‌شود. چربی‌ها و روغن‌ها (تری‌گلیسریدها) استرهایی طبیعی هستند.



آمینواسیدها

همان‌طوری که از نام آمینواسید برمی‌آید این ترکیب‌های آلی هم یک گروه بازی (-NH_2) 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 همه‌ی آمینواسیدهای طبیعی گروه آمین (-NH_2) 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.



فکر کنید

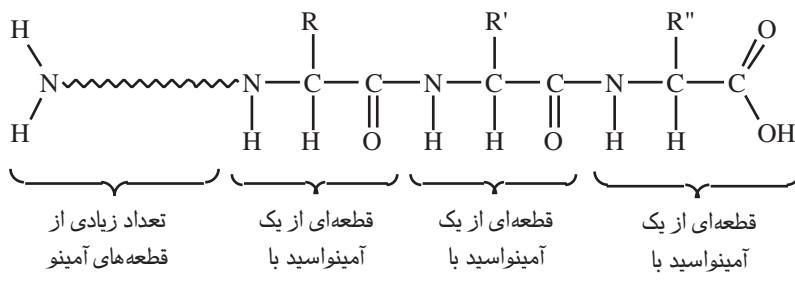
آمینواسیدها جامد هایی با نقطه ذوب بالا هستند و انحلال پذیری کمی در حلال های ناقطبی دارند. در جدول زیر برخی ویژگی های گلی سین (آمینوتانوییک اسید) همراه با خواص یک کربوکسیلیک اسید و یک آمین هم جرم با گلی سین، داده شده است. تفاوت نقطه ذوب و انحلال پذیری گلی سین با این دو ماده را چگونه می توان توجیه کرد؟

حدود ۲۰ آمینو اسید طبیعی وجود دارد. این آمینو اسیدها تنها در گروه R با هم تفاوت دارند. بدین نیمی از این آمینواسیدها را می سازد و نیمی دیگر را از طریق مصرف مواد غذایی مناسب تأمین می کند.

انحلال پذیری در دمای اتاق			حالت فیزیکی	فرمول شیمیایی	نام
دی اتیل اتر	اتانول	آب			
نامحلول	نامحلول	خیلی زیاد	جامد با نقطه ذوب بالا (۲۳۲ °C)	H ₂ NCH ₂ COOH	گلی سین
زیاد	زیاد	خیلی زیاد	مایعی روغنی شکل (نقطه جوش ۱۴۱ °C)	CH ₃ CH ₂ COOH	پروپانوییک اسید
زیاد	خیلی زیاد	خیلی زیاد	مایعی فرار (نقطه جوش ۷۸ °C)	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	بوتیل آمین

بیش تر بدانید

پروتئین ها گروه مهمی از زیست مولکول ها هستند که از آمینواسیدها ساخته شده اند. از اتصال آمینواسیدهای مختلف، زنجیرهای پلیمری بلندی به وجود می آید که همان پروتئین ها هستند، شکل آ.



شکل آ

بدن انسان به پروتئین های خاصی نیاز دارد. هنگام گوارش، در آغاز پروتئین های موجود در غذا به آمینواسیدهای سازنده خود شکسته می شوند. سپس این آمینواسیدها در سلول های بدنه برای ساخت پروتئین های جدید مورد استفاده قرار می گیرند. شکل ب واکنشی را نشان می دهد که در هر مرحله ای آن، یک پروتئین شکسته شده، یک آمینواسید از آن جدا می شود. توجه کنید که در این واکنش، یک مولکول آب با یک مولکول پروتئین واکنش می دهد و همراه با تولید یک آمینواسید، پروتئینی جدید نیز تولید می شود که یک آمینواسید کم تر دارد.



شکل ب. بر اثر واکنش یک مولکول آب با یک پروتئین، یک آمینواسید از پروتئین جدا می شود و پروتئینی کوچک تر باقی می ماند.

بخش ۴

الکتروشیمی



بسیاری از مشاهده‌های روزانه از ارتباط شیمی و الکتریسیته حکایت دارد.



مایکل فارادی فیزیک‌دان و شیمی‌دان برجسته‌ی انگلیسی که طی سال‌های ۱۷۹۱ تا ۱۸۶۷ زندگی می‌کرد، توانست طی بیش از نیم قرن فعالیت‌های پژوهشی، افتخار کشف‌های بسیاری را از آن خود سازد. کشف بنزن و تهییه کلر مایع در شیمی و ساخت موتور الکتریکی و دینام در فیزیک تنها بخشی از افتخارات اوست. علاقه‌مندی فارادی به شیمی و الکتریسیته و تلاش او برای برقراری ارتباط میان این دو رشته به پیدایش شاخه‌ای در علوم تجربی انجامید که موضوع این بخش است.

مایکل فارادی در حال ارایه‌ی یکی از قوانین خود در الکتروشیمی دیده می‌شود.

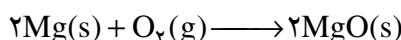
آشنایی شما با ماهیت الکتریکی ماده درک چنین ارتباطی را آسان می‌کند. با کمی دقیق آشکار می‌شود آن چه این دو رشته را به هم پیوند می‌دهد الکترون است. ذره‌ای با بار الکتریکی منفی که استقرار آن میان اتم‌ها، تشکیل مولکول‌ها را ممکن می‌سازد و انتقال

آن از جایی به جای دیگر جریان برق را به وجود می‌آورد. با این وصف مشاهده‌ی یک تغییر شیمیایی برای یک پدیده‌ی الکتریکی خیلی دور از انتظار نخواهد بود.

الکتروشیمی را علم استفاده از انرژی الکتریکی برای انجام یک تغییر شیمیایی یا تولید انرژی الکتریکی به وسیله‌ی واکنش‌های شیمیایی تعریف می‌کنند. هنگامی که یک چراغ قوه را روشن می‌کنید یا برای روشن شدن خودرو استارت می‌زنید از انرژی الکتریکی استفاده می‌کنید. این انرژی بر اثر وقوع دسته‌ای از واکنش‌های شیمیایی در باتری‌ها فراهم می‌شود که با انتقال یک یا چند الکترون همراه هستند. اکسایش-کاهش نامی است که به این واکنش‌ها داده‌اند. مطالعه شیمی باتری‌ها و مباحثی هم‌چون برگرفت، آبکاری، و از همه مهم‌تر خورده‌گی که چالش برانگیزترین مسأله در جوامع صنعتی امروز به شمار می‌آید، همگی در سایه‌ی شناخت واکنش‌های اکسایش-کاهش قابل درک هستند. در این بخش، ابتدا با مفهوم اکسایش و کاهش آشنا می‌شویم و سپس با معرفی برخی مفاهیم پایه‌ای الکتروشیمی، با کاربردهای این شاخه‌ی مهم شیمی در زندگی و صنعت آشنا خواهیم شد.

واکنش‌های اکسایش-کاهش

واکنش سوختن منیزیم در اکسیژن را در نظر بگیرید، شکل ۱. در این واکنش منیزیم ($Mg(s)$) با شعله‌ی خیره کننده‌ای در اکسیژن ($O_2(g)$) می‌سوزد و به منیزیم اکسید ($MgO(s)$) تبدیل می‌شود. این واکنش نمونه‌ای از واکنش‌های اکسایش-کاهش است.



منیزیم یک فلز با اتم‌های خنثی است و اکسیژن یک نافلز به حالت گاز که از مولکول‌هایی دواتمی و خنثی تشکیل شده است. درحالی که منیزیم اکسید یک ترکیب یونی است و از یون‌های O^{2-} و Mg^{2+} ساخته شده است.



شکل ۱ منیزیم در اکسیژن ($O_2(g)$) می‌سوزد و منیزیم اکسید ($MgO(s)$) تشکیل می‌شود.

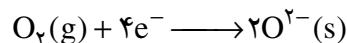
بی‌تردید واکنشی که طی آن گونه‌هایی خنثی به ذره‌هایی با بار الکتریکی تبدیل می‌شوند باید با انتقال الکترون بین گونه‌های یاد شده همراه باشد. با نگاهی دقیق آشکار می‌شود که منیزیم الکترون از دست داده است و اکسیژن الکترون به دست آورده است. بنابراین می‌توان اکسایش را از دست دادن الکترون و کاهش را به دست آوردن الکترون تعریف کرد. با این وصف واکنش اکسایش-کاهش به واکنشی گفته می‌شود که با انتقال الکترون از گونه‌ای به گونه‌ی دیگر همراه باشد. یک بار دیگر به معادله‌ی واکنش سوختن منیزیم نگاه کنید. آیا در این معادله‌ی موازن شده، اثری از انتقال الکترون دیده می‌شود؟ با تفکیک این واکنش به دو نیم واکنش به آسانی می‌توان به این اثر پی برد. یک نیم واکنش از دست دادن الکترون و نیم واکنش دیگر به دست آوردن الکترون را نشان می‌دهد.

نیم واکنش‌ها باید هم از نظر تعداد اتم‌ها (موازن‌هی جرم) و هم از نظر بار الکتریکی (موازن‌هی بار) موازن‌هی باشند.

منیزیم الکترون از دست می‌دهد.



اکسیژن الکترون به دست می‌آورد.



نیم واکنش نخست نیم واکنش اکسایش و نیم واکنش دوم نیم واکنش کاهش نامیده

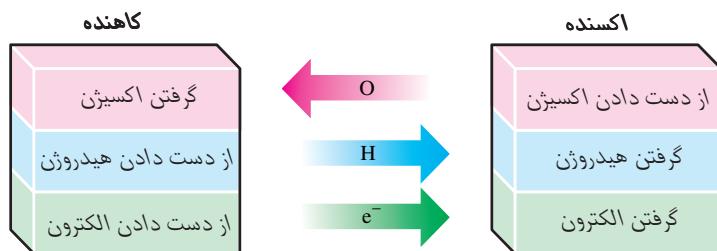
می‌شود. نیم واکنش‌های اکسایش و کاهش هم زمان روی می‌دهند. به عبارت دیگر، در حالی که یک گونه اکسایش می‌یابد گونه‌ی دیگر کاهش پیدا می‌کند. تفکیک واکنش اکسایش - کاهش به دو نیم واکنش نیز تنها به منظور آسان کردن درک ساز و کار این نوع واکنش‌هاست.

خود را بیازماید

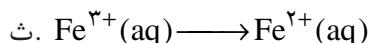
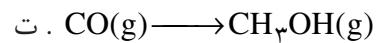
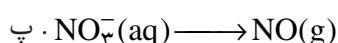
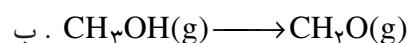
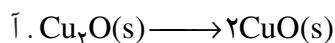
اگر ماده‌ای که با گرفتن الکترون از گونه‌های دیگر آن‌ها را اکسید می‌کند، اکسنده و ماده‌ای که با دادن الکtron به گونه‌های دیگر آن‌ها را کاهش می‌دهد، کاهنده بنامیم در واکنش سوختن منیزیم در اکسیژن اکسنده و کاهنده کدام است؟

فکر کنید

نمودار زیر سه تعریف مختلف ارایه شده برای اکسایش و کاهش را نشان می‌دهد. هر تعریف را در یک سطر بنویسید.

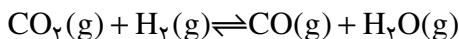


هم‌چنین در هر مورد مشخص کنید که واکنش دهنده، اکسایش یا کاهش یافته است؟ پاسخ خود را برمبنای یکی از سه تعریف یاد شده شرح دهید. (معادله‌های شیمیایی داده شده کامل نیستند).



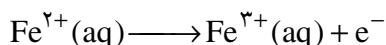
انتقال الکترون و عدد اکسایش

در واکنش های اکسایش - کاهش بسیاری ردیابی مبدأ و مقصد جایه جایی الکترون ها و تعیین گونه ای اکسنده و کاهنده دشوار است. برای مثال در واکنش زیر تغییری در تعداد الکترون های ظرفیتی هر یک از اتم های درگیر در واکنش مشاهده نمی شود. از این رو، نمی توان گونه ای که اکسید شده یا کاهش یافته است را تشخیص داد. (مگر از طریق تعریف های قدیمی اکسایش - کاهش !)



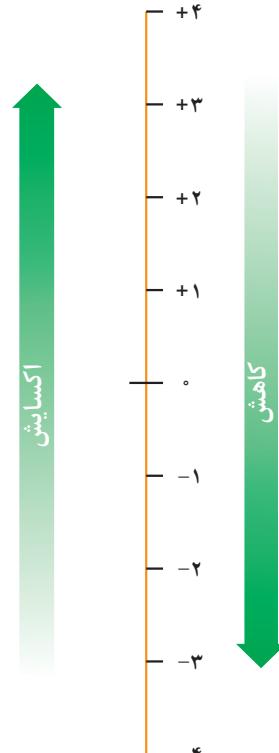
شیمی دان ها با معرفی مفهوم عدد اکسایش بر این مشکل غلبه کرده اند. برای این منظور به هر اتم موجود در یک ترکیب می توان یک عدد اکسایش نسبت داد. عدد اکسایش یک اتم در یک ترکیب برابر تعداد الکترون هایی است که بایستی آن اتم برای تبدیل شدن به یک اتم خنثی بگیرد یا ازدست بدهد. برای مثال یون آهن Fe^{2+} با گرفتن دو الکترون به یک اتم خنثی تبدیل می شود. بنابراین عدد اکسایش آهن در یون Fe^{2+} برابر +2 است. حالت اکسایش این یون را به هنگام نوشتن به صورت آهن (II) یا Fe(II) نشان می دهن. هم چنین عدد اکسایش یون Fe^{3+} برابر +3 است. بنابراین، حالت اکسایش این یون به صورت آهن (III) یا Fe(III) نوشته می شود. دقت کنید که عدد رومی داخل پرانتز، عدد اکسایش گونه ای یاد شده را مشخص می کند.

هنگامی که یون آهن (II) (Fe^{2+}) به یون آهن (III) (Fe^{3+}) تبدیل می شود، اکسایش روی داده است.



برابر اکسایش عدد اکسایش آهن از +2 به +3 و حالت اکسایش آن از Fe(II) به Fe(III) تغییر می کند. به عبارت دیگر اکسایش با افزایش در عدد اکسایش همراه است، شکل ۲. واکنش معکوس یعنی تبدیل یون آهن (III) به یون آهن (II) را چگونه سرح

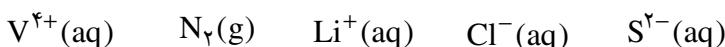
می دهید؟



شکل ۲ افزایش عدد اکسایش به معنای ازدست دادن الکترون و بنابراین فرایند اکسایش است. در حالی که کاهش عدد اکسایش به معنای به دست آوردن الکترون و بنابراین فرایند کاهش است.

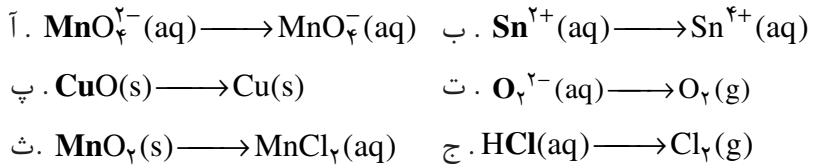
خود را بیازمایید

۱- عده های اکسایش هر یک از گونه های داده شده را معین کنید.



۲- در هر مورد با محاسبه تغییر عدد اکسایش معلوم کنید که اتم مشخص شده

اکسایش یا کاهش یافته است؟ (معادله های شیمیایی داده شده کامل نیستند).



۳- با توجه به دستور کار پیشنهادی زیر عدد اکسایش هر یک از اتم‌های موجود در
ونه‌های داده شده را مطابق نمونه‌ی حل شده معین کنید.

آ. ساختار الکترون نقطه‌ای مولکول پا یون موردنظر را رسم کنید.

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

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

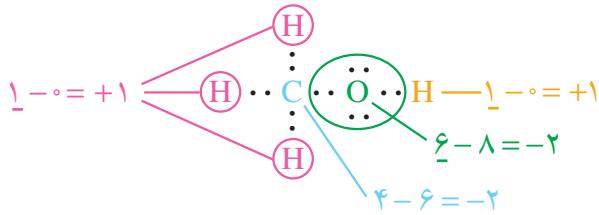
ت. همهی الکترون‌های ناپیوندی روی هر اتم را به همان اتم نسبت دهید.

ث. همهی الکترون‌های والانس (ظرفیتی) نسبت داده شده‌ی به اتم مورد نظر را پید.

ج. تعداد الکترون‌های والانس نسبت داده شده را از تعداد الکترون‌های لایه‌ی والانس اتم یاد شده کم کنید. این مقدار عدد اکسایش اتم موردنظر است.

نمونهٔ حل شده

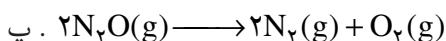
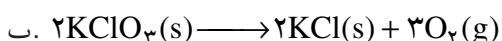
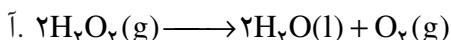
تعیین عدد اکسایش کربن، اکسیژن و هیدروژن در متانول (CH_3OH)



گونه‌های داده شده

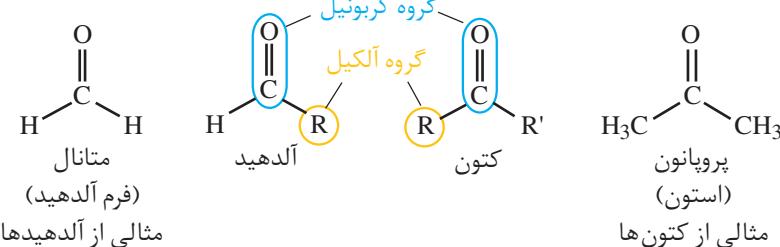


۴- از میان سه واکنش زیر یکی با دو واکنش دیگر تفاوت دارد. این واکنش کدام؟ این تفاوت در چیست؟



فکر کنید

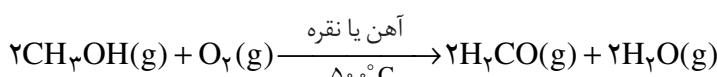
آلدهیدها و کتون‌ها دو دسته‌ی مهم از ترکیب‌های آلی به شمار می‌آیند. این ترکیب‌ها هر دو در ساختار خود دارای گروه کربونیل ($C=O$) هستند. گروه کربونیل که یکی از مهم‌ترین گروه‌های عاملی در شیمی آلی است، شامل یک اتم اکسیژن است که با پیوند دوگانه به یک اتم کربن متصل شده است. فرمول عمومی آلدھیدها و کتون‌ها به صورت زیر است.



مهم‌ترین تفاوت میان آلدھیدها و کتون‌ها وجود اتم هیدروژن متصل به گروه کربونیل در آلدھیدهاست. وجود این اتم هیدروژن به آلدھیدها خاصیت کاهنده‌ی چشم‌گیری می‌دهد. درحالی که کتون‌ها این خاصیت را ندارند و در برابر اکسایش نیز مقاومت می‌کنند. با توجه به این مطالب به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید.

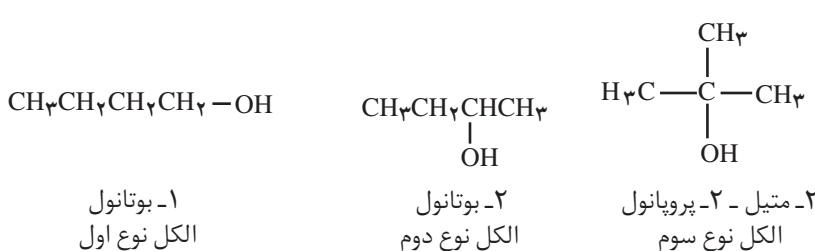
۱- متانال را از اکسایش متانول به وسیله اکسیژن در حضور کاتالیزگر و دمای بالا

می‌سازند.

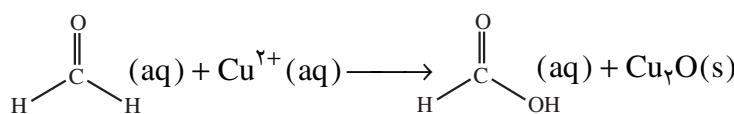


تغییر عدد اکسایش کربن در این واکنش چه قدر است؟

۲- آلدھیدها و کتون‌ها را از اکسایش الكل‌ها به دست می‌آورند. کدام یک از الكل‌های زیر بر اثر اکسایش به آلدھید و کدام یک به کتون تبدیل می‌شود؟ کدام الكل در برابر اکسایش از خود مقاومت نشان خواهد داد؟ چرا؟



۳- آلدھیدها بر اثر اکسایش به کربوکسیلیک اسید تبدیل می‌شوند. درواقع طی این فرایند گروه عاملی آلدھید ($\text{CHO}-$) به گروه عاملی کربوکسیل ($\text{COOH}-$) تبدیل می‌شود.

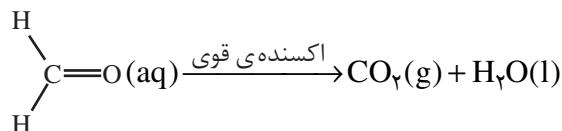


نوع الكل‌ها را برابر مبنای تعداد اتم کربن متصل به کربن دارای گروه عاملی OH - مشخص می‌کنند. برای مثال در الكل‌های نوع اول گروه عاملی OH - به کربنی متصل است که با یک اتم کربن دیگر پیوند دارد.

تغییر عدد اکسایش کربن در این واکنش چه قدر است؟

۴- واکنش اکسایش متانال با مقدار اضافی از یک اکسندهٔ قوی به صورت زیر روی

می‌دهد. تشکیل فراورده‌های به دست آمده را چگونه توجیه می‌کنید؟

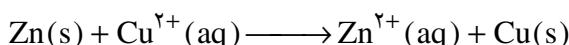


رقات فلزها برای از دست دادن الکترون - سلول‌های الکتروشیمیایی

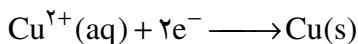
در واکنش‌های اکسایش - کاهش برخی مواد به عنوان اکسنده و برخی دیگر به عنوان

کاهنده عمل می‌کنند. با این حال برای پیش‌بینی امکان انجام واکنش اکسایش - کاهش میان دوگونه، همواره لازم است که تمایل نسبی این دوگونه به اکسایش یا کاهش معین شود.

برای مثال، اگر یک تیغه از جنس فلز روی را در محلول آبی دارای یون‌های مس (II) وارد کنیم، واکنش اکسایش - کاهش زیر روی می‌دهد.



این معادله را می‌توان به دو نیم واکنش تفکیک کرد:



نیم واکنش اکسایش

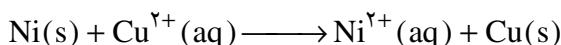
نیم واکنش کاهش

همان‌گونه که دیده می‌شود در این واکنش فلز روی کاهنده و یون مس (II) اکسنده بوده است.

شكل ۳ فلزنیکل با محلول آبی رنگ دارای یون‌های Cu^{2+} (aq) واکنش می‌کند. با وارد کردن یک تیغهٔ نیکلی در چنین محلولی رسوب قهقهه‌ای مایل به سرخی که همان فلز مس است، بر اثر این واکنش تشکیل شده روی تیغهٔ نیکلی می‌نشیند. در ضمن یون‌های سبزرنگ Ni^{2+} (aq) نیز وارد محلول می‌شوند. این عکس یک ساعت و نیم پس از وارد کردن تیغهٔ نیکلی درون محلول آبی دارای Cu^{2+} (aq) گرفته شده است.

خود را بیازماید

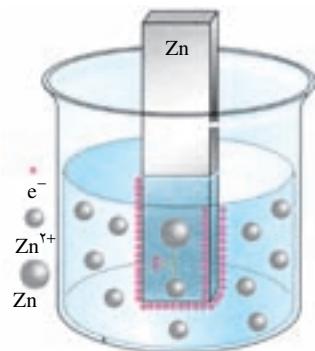
واکنش زیر بین یک تیغه از جنس فلزنیکل و محلول آبی دارای یون‌های مس (II) رخ می‌دهد، شکل ۳.



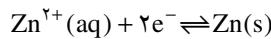
با نوشتن نیم واکنش‌های اکسایش و کاهش، گونه‌ی اکسنده و گونه‌ی کاهنده را در این واکنش معین کنید. آیا از این مشاهده‌ی تجربی می‌توان نتیجه گرفت که: تمایل نیکل به از دست دادن الکترون بیشتر از مس است؟ چرا؟

اکنون این پرسش پیش می‌آید که «چگونه می‌توان قدرت کاهنده‌ی فلزها را با یک دیگر مقایسه کرد؟» فرض کنید که یک تیغه از جنس فلز روی در یک بشر دارای محلول آبی

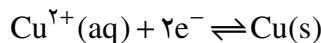
یون‌های روی (برای مثال محلول روی سولفات) قرار دارد. به این مجموعه یک نیم‌سلول می‌گویند، شکل ۴. در این نیم‌سلول برای برقاری تعادل تعدادی از اتم‌های Zn الکترون‌های خود را روی سطح تیغه‌ی روی - یک رسانای الکترونی است و الکترود گفته می‌شود - می‌گذارند و به صورت یون‌های Zn^{2+} وارد محلول می‌شوند. در نتیجه بین تیغه‌ی روی (الکترود) و محلول (الکترولیت) اختلاف پتانسیلی به وجود می‌آید. پتانسیل الکترودی نامی است که بر این اختلاف پتانسیل نهاده‌اند.



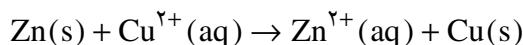
شکل ۴ نیم‌سلول روی، به محض وارد کردن تیغه‌ی روی (الکترود) در محلول آبی یون‌های روی، تعادل زیر برقرار می‌شود.



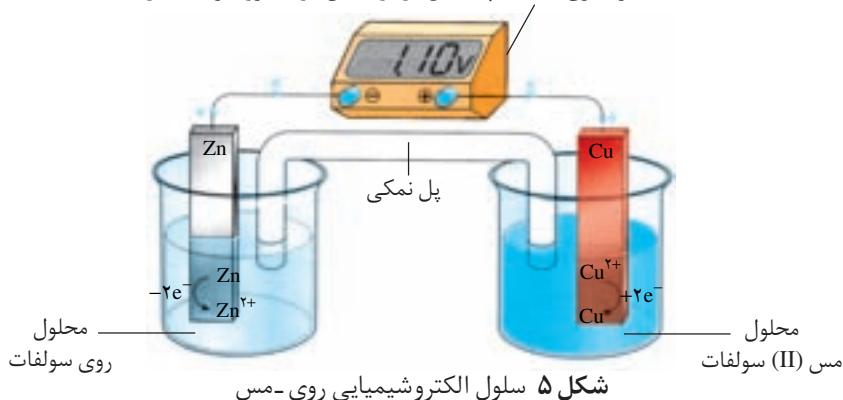
تعادل مشابهی نیز با قراردادن یک تیغه از جنس فلز مس در محلول آبی دارای یون‌های مس (II) برقرار می‌شود و به این ترتیب با تشکیل نیم‌سلول مس پتانسیل الکترودی ویژه‌ای نیز به وجود می‌آید.



اگر این دو نیم‌سلول مطابق شکل ۵ به هم متصل شود، مجموعه‌ای به دست می‌آید که به آن **سلول الکتروشیمیایی** می‌گویند. در این سلول الکتروشیمیایی همان واکنش جانشینی ساده‌ای روی 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 کاملاً کنترل شده انجام می‌گیرد.



دستگاه اندازه‌گیری اختلاف پتانسیل موجود میان دو الکترود بر حسب ولت



شکل ۵ سلول الکتروشیمیایی روی-مس

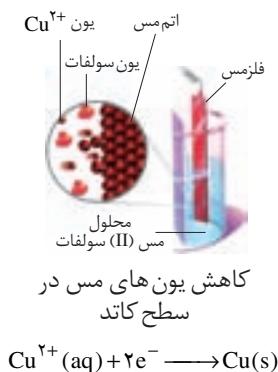
فلزها رساناهای خوبی برای جریان برق هستند. الکترون‌ها با حرکت خود این رسانایی را امکان‌پذیر می‌کنند. در حالی که در محلول‌های الکترولیت این یون‌ها هستند که با حرکت خود جریان برق را هدایت می‌کنند. رسانای الکترونی و رسانای یونی نام‌هایی هستند که به ترتیب به این نوع رساناهای اطلاق می‌شود. هنگامی که یک رسانای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

از آن‌جا که 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.

یک پل نمکی ساده شامل قطعه‌ای کاغذ صافی است که به طور کامل به محلول سیرشده‌ی پتابسیم کلرید آشته شده است.

پل نمکی یک رسانای یونی است که با به جریان انداختن گونه‌های باردار، بین دو محلول الکترولیت، مدار الکتریکی را کامل می‌کند. با برقراری جریانی از یون‌ها، محتویات هر دو نیم‌سلول به هنگام جریان یافتن الکترون‌ها بین دو الکترود، از نظر الکتریکی خنثی باقی می‌ماند.

کاتد الکتروودی است که در آن الکترون از رسانای الکترونی (تیغه‌ی فلزی) به رسانای یونی (محلول الکترولیت) جریان می‌یابد.



آنده الکتروودی است که در آن الکترون از رسانای یونی (محلول الکترولیت) به رسانای الکترونی (تیغه‌ی فلزی) جریان می‌یابد.



اکسایش یون های روی در سطح آند سطح SHE
 $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

SHE کوتاه شده‌ی عبارت Standard Hydrogen Electrode است.

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

فکر کنید

سلول الکتروشیمیایی روی - مس را درنظر بگیرید، شکل ۵.

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



۲- روی سطح کدام الکتروود اکسایش و روی سطح کدام یک کاهش روی می‌دهد؟

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

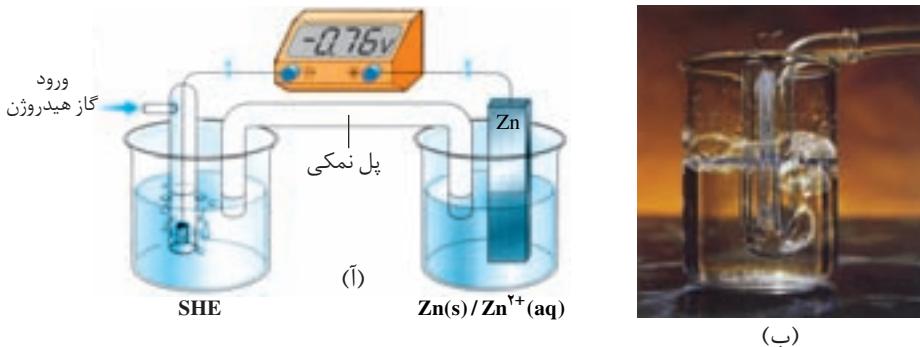
رُخ می‌دهد. در این سلول الکتروشیمیایی آند و کاتد کدامند؟

۴- همان‌طوری که مشاهده می‌شود اختلاف پتانسیل مشاهده شده بین دو نیم‌سلول در این سلول الکتروشیمیایی 110 mV است. اگر اختلاف پتانسیل بین دو نیم‌سلول در سلول الکتروشیمیایی نیکل - مس برابر 597 mV اندازه‌گیری شده باشد. قدرت کاهنده‌ی کدام فلز Ni یا Zn بیش‌تر است؟ چرا؟

پتانسیل‌های الکتروودی استاندارد

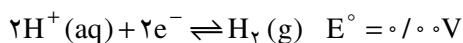
می‌دانید هنگامی که دو نیم‌سلول به یکدیگر متصل می‌شود یک سلول الکتروشیمیایی به وجود می‌آید. در این سلول الکتروشیمیایی الکترون‌ها از الکتروودی با پتانسیل منفی‌تر به سمت الکتروودی با پتانسیل مثبت‌تر جریان می‌یابد. آن‌چه به وسیله‌ی ولت‌سنج اندازه‌گیری می‌شود فقط اختلاف پتانسیل موجود میان دو نیم‌سلول یاد شده است. از آنجایی که اندازه‌گیری پتانسیل یک الکتروود به طور جداگانه ممکن نیست و نسبت دادن یک مقدار مطلق به پتانسیل آن الکتروود نیز نتیجه‌ای در برندارد، شیمی‌دان‌ها تصمیم گرفتند که برای حل این مشکل یک نیم‌سلول استاندارد انتخاب کنند و مقدار پتانسیل آن را برابر صفر درنظر بگیرند. این نیم‌سلول استاندارد، الکتروود استاندارد هیدروژن (SHE) است، شکل ۶.

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

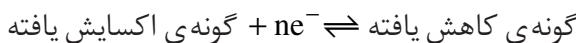


شکل ۶ (آ) یک سلول الکتروشیمیایی شامل یک الکترود استاندارد هیدروژن و یک نیم‌سلول استاندارد روی. همان‌طوری که دیده می‌شود اختلاف پتانسیل اندازه‌گیری شده، پتانسیل الکتروودی استاندارد برای نیم‌واکنش کاهشی $Zn(s) + 2e^- \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq)$ است. (ب) الکترود استاندارد هیدروژن شامل یک الکترود پلاتینی است که در یک محلول اسیدی با $pH = 1$ (محلولی که در آن $[H^+] = 1\text{ mol L}^{-1}$) قرار دارد و گاز هیدروژن با فشار 1 atm از روی آن عبور داده می‌شود.

در الکترود استاندارد هیدروژن تعادل زیر برقرار است:



نماد E° (بخوانید ای صفر) پتانسیل الکتروودی استاندارد است که مقدار آن برای SHE در هر دمایی برابر صفر درنظر گرفته می‌شود. به کارگیری واژهٔ استاندارد برای پتانسیل‌های الکتروودی یادآور شرایط استاندارد یعنی غلظت 1 mol L^{-1} برای یون‌های محلول و فشار یک اتمسفر برای گازهاست، شکل ۶.ب. معمولاً همهٔ اندازه‌گیری‌ها در دمای اتاق (25°C) انجام می‌گیرد. برای هماهنگی بیشتر و بر طبق یک قرارداد، پتانسیل‌های الکتروودی استاندارد همواره به صورت پتانسیل‌های کاهشی استاندارد گزارش می‌شود. به عبارت دیگر در نیم‌واکنش یاد شده گونهٔ کاهش یافته همواره در سمت راست قرار می‌گیرد، جدول ۱.



جدول ۱ فهرستی از پتانسیل‌های کاهشی استاندارد برای برخی نیم‌سلول‌های یون‌فلز/فلز

$\text{گونهٔ کاهش یافته} \rightleftharpoons ne^- + \text{گونهٔ اکسایش یافته}$	$E^\circ (\text{V})$
$K^+(aq) + e^- \rightleftharpoons K(s)$	-2/92
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s)$	-2/87
$Na^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	-2/71
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$	-2/38
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	-1/66
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	-0/76
$Fe^{3+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	-0/44
$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0
$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0/80

فکر کنید

دو نیم سلول یک سلول الکتروشیمیایی را می‌توان مطابق شکل زیر نیز به یک دیگر متصل کرد. در این مجموعه دو محلول الکترولیت توسط یک دیوارهٔ محکم و متخلخل از یک دیگر جدا شده است.



دیوارهٔ متخلخل که از جنس سفال، خاک چینی (کائولن)، آربیست یا گرد فشرده شدهٔ شیشه است از مخلوط شدن مستقیم و سریع دو الکترولیت جلوگیری می‌کند ولی یون‌های موجود در دو محلول می‌توانند از آن عبور کنند.

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

۱- علامت منفی یا مثبت پتانسیل کاهشی استاندارد چه معنایی دارد؟

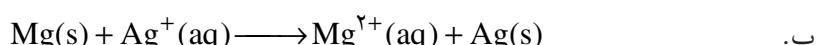
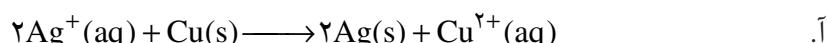
۲- با توجه به اختلاف پتانسیل مشاهده شده در سلول الکتروشیمیایی $\text{Zn} - \text{Cu}$ و پتانسیل الکترودی استاندارد Zn^{2+}/Zn ، پتانسیل الکترودی استاندارد Cu^{2+}/Cu را محاسبه کنید.



سلول الکتروشیمیایی روی-مس

خود را بیازماید

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



راهنمایی: ابتدا آند و کاتد سلول الکتروشیمیایی یادشده را معین کنید و سپس با یافتن پتانسیل کاهشی استاندارد هر الکترود در جدول ۲ و با توجه به رابطهٔ زیر مقدار سلول E° را محاسبه کنید.

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

رتبه‌بندی فلزها به ترتیب افزایش پتانسیل کاهشی استاندارد، مجموعهٔ سودمندی را فراهم می‌کند که سری الکتروشیمیایی نامیده می‌شود. به کمک این مجموعه می‌توان واکنش پذیری فلزها را با هم مقایسه و انجام پذیر بودن یا نبودن واکنش‌های میان آن‌ها را پیش‌بینی کرد. برای این کار کافی است سلول E° را برای سلولی محاسبه کرد که واکنش

اکسایش - کاهش یاد شده در آن روی 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.

نمونه‌ی حل شده

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

پاسخ

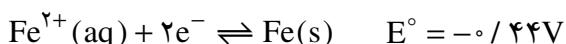
این توانایی در صورتی محقق می شود که واکنش زیر انجام پذیر باشد.



۱- ابتدا آند و کاتد سلول الکتروشیمیایی ویژه‌ای را معین می کنیم که واکنش یاد شده می تواند در آن روی دهد.



۲- پتانسیل کاهشی استاندارد هریک از نیم سلول های این سلول الکتروشیمیایی را از جدول ۲ استخراج می کنیم.



۳- E° سلول را برای این سلول الکتروشیمیایی محاسبه می کنیم.

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

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

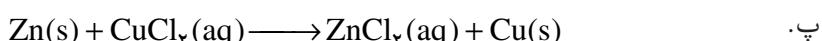
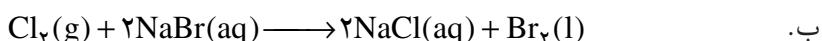
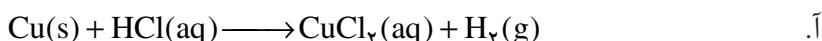
از آن جایی که مقدار E° سلول است واکنش در جهت یاد شده انجام پذیر است.

پتانسیل های الکترودی استاندارد تنها برای واکنش هایی به کار می روند که در محلول آبی روی می دهند.

خود را بیازمایید

با کمک داده های جدول ۲ انجام پذیر بودن یا نبودن هریک از واکنش های زیر را در

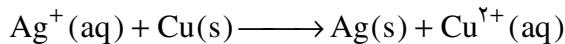
شرایط استاندارد پیش بینی کنید.



راهنمایی: در هر واکنش ابتدا یون‌های ناظر یا تماشچی (یون‌هایی که در محیط حضور دارند ولی در واکنش شرکت نمی‌کنند) را شناسایی کنید و پس از کنارگذاشتن آن‌ها واکنش را با معادله‌ی یونی بنویسید.

موازنۀ واکنش‌های اکسایش - کاهش

در واکنش‌های اکسایش - کاهش دو نیم واکنش اکسایش و کاهش همواره در کنار هم روی می‌دهند، به طوری که تعداد الکترون‌های تولید شده در نیم واکنش اکسایش باید با تعداد الکترون‌های مصرف شده در نیم واکنش کاهش برابر باشد. برای نمونه، واکنش بین Cu(s) و $\text{Ag}^+(aq)$ را در نظر بگیرید.

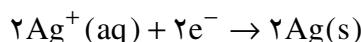


دو نیم واکنش تشکیل دهنده‌ی این واکنش عبارتند از:



از آن جا که تعداد الکترون‌های مبادله شده در واکنش کلی باید برابر باشد، بنا بر این

دو طرف نیم واکنش کاهش را در عدد ۲ ضرب می‌کنیم:



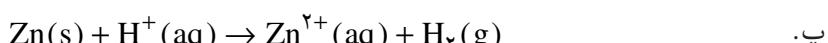
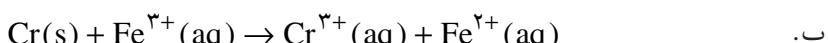
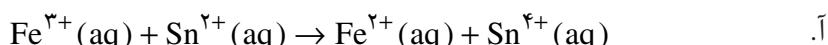
از جمع این نیم واکنش با نیم واکنش اکسایش، معادله‌ی موازنۀ شده‌ی واکنش اکسایش - کاهش یاد شده به دست می‌آید.



برای موازنۀ واکنش‌های اکسایش - کاهش ساده نیز می‌توان از روش وارسی استفاده کرد. در این روش پس از شمارش اتم‌ها (موازنۀ جرم) باید تعداد بارهای الکتریکی (مثبت و منفی) در دو سمت معادله نیز موازنۀ شوند (موازنۀ بار الکتریکی).

خود را بیازمایید

در هر مورد واکنش‌های اکسایش - کاهش داده شده را موازنۀ کنید.



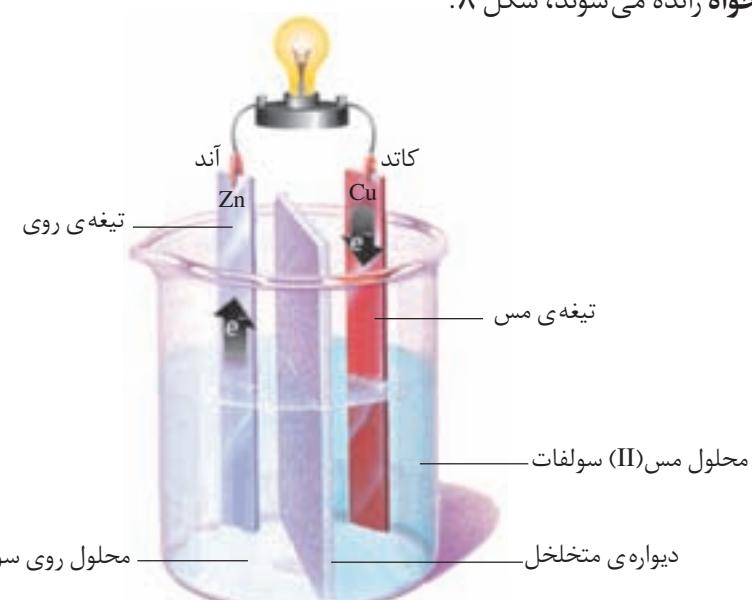
جدول ۲ پتانسیل های کاهشی استاندارد

نیم واکنش	$E^\circ(V)$
$K^+(aq) + e^- \rightleftharpoons K(s)$	-2/92
$Ba^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ba(s)$	-2/90
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s)$	-2/87
$Na^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	-2/71
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$	-2/38
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	-1/66
$V^{3+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons V(s)$	-1/20
$Mn^{3+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mn(s)$	-1/18
$\gamma H_2O(l) + 2e^- \rightleftharpoons H_\gamma(g) + 2OH^-(aq)$	-0/83
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	-0/76
$Cr^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Cr(s)$	-0/74
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	-0/44
$Cr^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}(aq)$	-0/42
$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	-0/40
$Co^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Co(s)$	-0/28
$V^{2+}(aq) + e^- \rightleftharpoons V^{3+}(aq)$	-0/26
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	-0/25
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Sn(s)$	-0/14
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$	-0/13
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	-0/04
$\gamma H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_\gamma(g)$	0/00
$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{3+}(aq)$	+0/15
$Cu^{2+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Cu^+(aq)$	+0/16
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0/34
$O_\gamma(g) + \gamma H_2O(l) + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-(aq)$	+0/40
$Cu^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0/52
$I_\gamma(s) + 2e^- \rightleftharpoons I^-(aq)$	+0/54
$MnO_4^-(aq) + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}(aq)$	+0/56
$O_\gamma(g) + \gamma H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_\gamma O_\gamma(aq)$	+0/68
$Fe^{2+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq)$	+0/77
$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0/80
$Hg^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l)$	+0/85
$Br_\gamma(l) + 2e^- \rightleftharpoons Br^-(aq)$	+1/07
$Pt^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Pt(s)$	+1/20
$O_\gamma(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons 4H_\gamma O(l)$	+1/23
$Cl_\gamma(g) + 2e^- \rightleftharpoons Cl^-(aq)$	+1/36
$MnO_4^-(aq) + \Delta H^+(aq) + \Delta e^- \rightleftharpoons Mn^{3+}(aq) + 4H_\gamma O(l)$	+1/52
$Au^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Au(s)$	+1/68
$Co^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}(aq)$	+1/82
$O_\gamma(g) + \gamma H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons O_\gamma(g) + H_\gamma O(l)$	+2/07
$F_\gamma(g) + 2e^- \rightleftharpoons F^-(aq)$	+2/87

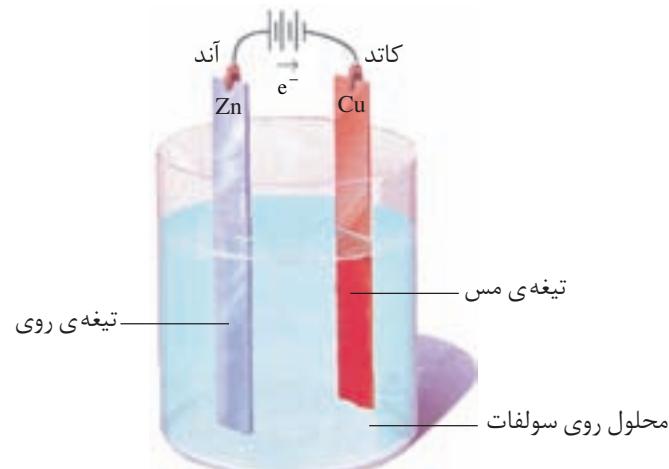
انواع سلول‌های الکتروشیمیایی

به سلول‌های گالوانی، سلول‌های ولتاژی نیز می‌گویند.

سلول‌های الکتروشیمیایی را به دو دسته طبقه‌بندی می‌کنند. دسته‌ی نخست که به سلول‌های گالوانی شهرت دارند، سلول‌هایی هستند که هر دو نیم واکنش الکتروودی آن‌ها به طور خود به خود انجام می‌گیرد و برایر وقوع آن‌ها انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود، شکل ۷. در حالی که در دسته‌ی دوم که سلول‌های الکتروولیتی نامیده شده‌اند، انرژی الکتریکی به انرژی شیمیایی تبدیل می‌شود. درواقع در این نوع سلول‌ها با اعمال یک ولتاژ بیرونی، هر دو نیم واکنش الکتروودی با صرف انرژی به سمت ایجاد تغییر شیمیایی دلخواه رانده می‌شوند، شکل ۸.



شکل ۷ در یک سلول گالوانی با انجام شدن یک واکنش اکسایش-کاهش خود به خودی، الکترون‌ها در مدار بیرونی و از سمت آند به کاتد جریان یافته، باعث روشن شدن لامپ می‌شوند.



شکل ۸ یک سلول الکتروولیتی. با اعمال یک ولتاژ بیرونی نیم واکنش‌های الکتروودی در مسیر غیر خود به خودی یعنی کاهش بیان‌های روی و تبدیل آن‌ها به اتم‌های روی رانده می‌شوند. با ادامه‌ی این فرآیند لایه‌ی نازکی از فاز روی بر سطح تیغه‌ی مس می‌نشینند.

انواع سلول‌های گالوانی

از آن جایی 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 جمله‌ی سلول‌های نوع اول هستند. این نوع سلول‌ها با تمام شدن واکنش دهنده‌های موجود در آن‌ها غیرفعال می‌شوند و امکان شارژ یا پرکردن دوباره‌ی 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. درواقع حین شارژ شدن با عبور یک جریان الکتریکی واکنش‌های خود به خودی انجام شده در مرحله تولید برق در جهت معکوس رانده می‌شود.

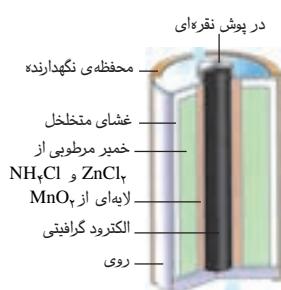
بیش تر بدانید

باتری‌های خشک: باتری لکلانشه و باتری قلیایی

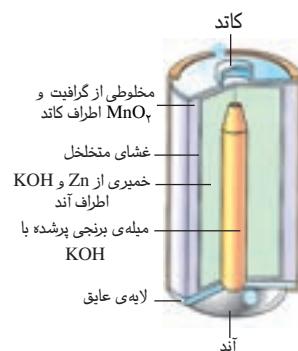
باتری لکلانشه از جمله باتری‌های خشک و یکی از پرکاربردترین باتری‌های نوع اول است. همان‌طوری که در شکل آ ملاحظه می‌کنید، این باتری شامل یک ظرف از جنس روی است که درون آن با خمیر مرتبطی از NH_4Cl و ZnCl_2 پر شده، یک میله‌ای گرافیتی که با لایه‌ای از جنس MnO_2 پوشیده شده است در وسط این باتری و در میان خمیر مرتبط 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 روبه‌رو می‌کنند.

باتری‌های قلیایی نمونه‌ی دیگری 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 $1/5$ ولت تولید می‌کند. با این تفاوت که در این باتری گازی تولید نمی‌شود و واکنش جانبی ناخواسته‌ای نیز روی نمی‌دهد. از این‌رو می‌توان در مدت به نسبت طولانی‌تری جریان الکتریکی زیادی از آن گرفت بدون آن‌که ولتاژ باتری کاهش چشم‌گیری پیدا کند.



شکل آ یک باتری خشک از نوع قدیمی کربن - روی معروف به باتری لکلانشه.



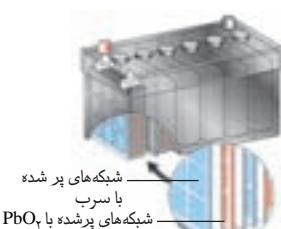
شکل ب باتری قلیایی. ولتاژ این باتری‌ها در هنگام کشیده شدن جریان الکتریکی بالا، از ثبات نسبی بهتری برخوردار است.

باتری‌های انباره‌ای: باتری خودرو

باتری خودرو نمونه‌ای از باتری‌های نوع دوم است. شکل پ یک باتری سربی را نشان می‌دهد. این باتری شامل ۱ سلول گالوانی است که به طور سری به هم متصل شده است. در هر سلول، آند فلز سرب و کاتد سرب (IV) اکسید است. محلول رقیق سولفوریک اسید به عنوان الکتروولیت در آن استفاده می‌شود. هنگام تخلیه الکتریکی در باتری واکنش کلی زیر انجام می‌شود.

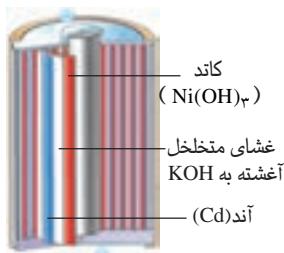


همان‌طوری که ملاحظه می‌کنید طی این فرایند H_2SO_4 مصرف و PbSO_4 تولید شده که



شکل پ باتری خودرو

به صورت گرد سفید رنگی روی الکترودها جمع می‌شود. ولتاژ حاصل از این واکنش برای هر سلول حدود ۲۷ آست و در مجموع انباره ولتاژی معادل ۱۲V تولید می‌کند. پس از مدتی کارکرد و تخلیهٔ الکتریکی با عبور یک جریان مستقیم، فرآیند معکوس انجام می‌شود. طی این فرآیند PbO_2 و H_2SO_4 از نو تولید می‌شود. در یک شرایط مناسب برای نگاهداری، باتری سربی فرآیند دو طرفه‌ی خالی و پرشدن هزارها بار انجام پذیراست.



شکلت یک باتری نیکل-کادمیم، این نوع، ولتاژی برابر $1/15V$ تولید می‌کند.

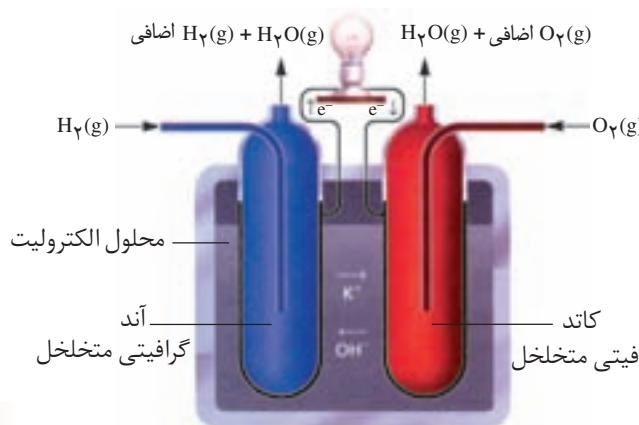
باتری‌های نیکل-کادمیم

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

سلول‌های سوختی

سلول‌های سوختی سلول‌های گالوانی از نوع اول هستند. در این سلول‌ها به منظور تولید جریان برق یک سوخت گازی شکل به آرامی اکسید می‌شود. این سلول‌ها تا زمانی که ورود سوخت گازی ادامه داشته باشد به کار خود یعنی تولید برق ادامه می‌دهند. شکل ۹ ساختار ساده‌ای از یک سلول سوختی را نشان می‌دهد. این سلول بر مبنای واکنش میان گاز هیدروژن و گاز اکسیژن کار می‌کند.

از سلول‌های سوختی برای تأمین برق و آب آشامیدنی فضایپیماها استفاده می‌کنند. در ضمن برای تأمین برق بیمارستان‌ها و به تازگی تأمین نیروی محرکه‌ی وسایل نقلیه سنگین و سبک هم استفاده می‌شوند. امروزه سلول‌های سوختی تازه‌ای به بازار راه یافته‌اند که در آن‌ها به جای گاز خطرناک و آتش‌گیری چون H_2 سوختی ارزان‌تر و کم خطرتری مانند متان (CH_4 ، گاز شهری) یا برخی هیدروکربن‌های دیگر به کار می‌رود.



شکل ۹ ساختار یک سلول سوختی. با این دستگاه واکنش شدیدی چون سوختن هیدروژن در اکسیژن که به تولید آب می‌انجامد کاملاً کنترل شده انجام می‌شود و به این ترتیب انرژی گرمایی زیاد حاصل از واکنش این دو گاز، به صورت انرژی الکتریکی در دسترس گرفته شده باشد. قرار می‌گیرد.

فکر کنید

از دید محیط زیست استفاده از گاز هیدروژن در سلول های سوختی چه مزیتی نسبت به گاز متان دارد؟

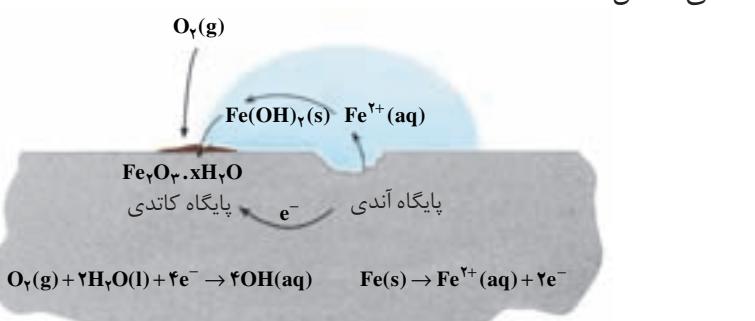
خوردگی آهن

اکسیژن عنصر بسیار واکنش‌پذیری است، به طوری که می‌تواند هر فلز بجز فلزهای نجیب یعنی طلا، پلاتین و پالادیم را به طور خود به خودی اکسید کند. همین واکنش‌پذیری بیش از اندازه‌ی اکسیژن و تمایل طبیعی برخی فلزها مانند آهن به زنگ‌زنن، به مرور زمان سبب تردشدن، خرد شدن و فرو ریختن این فلزها می‌شود. به تُرد و خرد شدن و فرو ریختن فلزها بر اثر اکسایش **خوردگی** گفته می‌شود. عوامل دیگری بجز اکسیژن نیز خوردگی فلزها را در پی دارند. برخی فلزها بر اثر مجاورت با آب یا یک محلول اسیدی دچار خوردگی می‌شوند.

هنگامی که یک قطعه آهن در تماس با یک قطره آب قرار می‌گیرد، یک واکنش اکسایش-کاهش روی می‌دهد.



این دو واکنش در دو بخش مختلف قطعه‌ی آهن روی می‌دهند. پایگاه آندی و پایگاه کاتدی، شکل ۱۰.



شکل ۱۰ چگونگی وقوع زنگ‌زنن. نیم واکنش کاتدی در محلی روی می‌دهد که غلظت اکسیژن زیاد باشد. در حالی که نیم واکنش آندی در جایی روی می‌دهد 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 قطره‌ی آب (مدار بیرونی رسانای یونی) جریان یافته، مدار الکتریکی را کامل می‌کنند. از این رو، بدون آب مدار یاد شده کامل نیست و زنگ‌زنن روی نمی‌دهد. یون‌های آهن (II) به هنگام عبور از آب به صورت Fe(OH)_2 رسوب

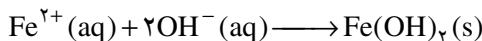
Fe(OH)_3 را به صورت $(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ نیز نشان می‌دهند که آهن (III) اکسید آبپوشیده گفته می‌شود.

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



شکل ۱۱ محافظت لوله‌های نفت با میله‌هایی از جنس روی

می‌دهند. در ادامه، این رسوب نیز اکسید می‌شود و به آهن (III) اکسید آبپوشیده یا زنگ آهن تبدیل می‌شود.



فکر کنید

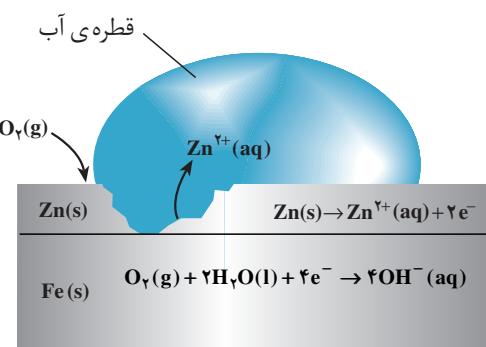
آب باران چگونه بر سرعت خوردگی می‌افزاید؟

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 بدنه‌ی خودرو، قیراندود کردن سطح لوله‌های نفتی و روکش دادن به ظروف فلزی، همگی روش‌هایی هستند که در آن‌ها از طریق ایجاد یک پوشش محافظ اکسیژن، آب و یون‌ها را از فلز دور می‌کنند. یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین روش‌های محافظت فلزها حفاظت کاتدی است، شکل ۱۱.

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 فلزی با E° بزرگ‌تر، نقش کاتد را بازی کرده نسبت به خوردگی محافظت می‌شود. برای حفاظت کاتدی آهن، آن را با یک فلز فعال‌تر مانند Mg یا Zn مجاور می‌کنند. فلزهایی که آن‌ها کوچک‌تر از آهن است به عنوان آند عمل کرده، با از خودگذشتگی از آهن محافظت می‌کنند.

شکل ۱۲ یک قطعه آهن را نشان می‌دهد که سطح آن با لایه‌ی نازکی از فلز روی پوشیده شده است. به این نوع آهن گالوانیزه یا آهن سفید می‌گویند.

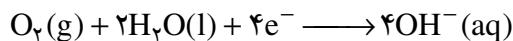


شکل ۱۲ بخشی از یک ورقه‌ی گالوانیزه

هرگاه خراش در سطح آهن سفید ایجاد شود در محل خراش یک سلول گالوانی تشکیل می‌شود. در این سلول Zn به عنوان آند اکسایش یافته، 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، از خوردگی می‌گریزد.

خود را بیازمایید

شكل زیر بخشی از یک ورقه‌ی آهنی را نشان می‌دهد که به وسیله‌ی لایه‌ی نازکی از قلع پوشیده شده است. به این نوع آهن حلبی می‌گویند. از ورقه‌های حلبی برای ساختن قوطی‌های کنسرو و روغن نباتی استفاده می‌شود.



- آ. 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. نیم‌واکنش‌های اکسایش و کاهش را بنویسید.
- پ. چرا برخلاف حلبی از آهن گالوانیزه نمی‌توان برای ساختن ظروف بسته‌بندی مواد غذایی استفاده کرد؟

بیش تر 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 تشکیل دهنده‌ی آن عبارت است از: Ag_3Hg_2 ، Sn_3Hg و Ag_3Sn . پتانسیل کاهشی استاندارد هریک از این فازها چنین است:

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

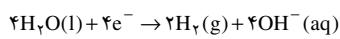
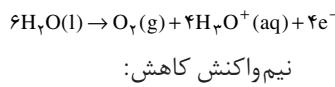
اگر تکه‌ای از یک ورق آلومینیومی را با دندان پُرسدۀی خود گاز بگیرید، به‌طوری که ماده‌ی پرکننده‌ی دندان با ورق تماس پیدا کند، ناگهان درد شدیدی را احساس خواهد کرد. درواقع، یک سلول الکتروشیمیایی در دهان شما به وجود می‌آید که ورق آلومینیومی ($E^\circ = -1667$) آند، ماده‌ی پرکننده کاتد و آب دهان الکتروولیت این سلول را تشکیل می‌دهند. بر اثر تماس ورقه‌ی آلومینیومی و ماده‌ی 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 الکتروولیتی



شکل ۱۳ برقکافت آب. فرایندی است که طی آن آب به عنصرهای سازنده‌اش تجزیه می‌شود.

نیم واکنش اکسایش:



قطب مثبت و منفی باقی را در این شکل مشخص کنید؟

سلول‌هایی که تاکنون بررسی شد دارای یک وجه مشترک بودند. در همه‌ی آن‌ها وقوع یک واکنش شیمیایی خوبه‌خود سبب برقراری جریان الکتریکی در مدار بیرونی می‌شد. اما همان‌طوری که پیش از این نیز گفته شد نوع دیگری از سلول‌ها نیز وجود دارد که با عبوردادن جریان الکتریکی از درون محلول الکتروولیت آن‌ها می‌توان یک واکنش شیمیایی را در جهتی خلاف جهت طبیعی به پیش راند. نتیجه‌ی چنین کاری شکسته شدن مواد به گونه‌هایی باردار است که می‌توانند در میدان الکتریکی ایجاد شده در محلول، به سمت قطب ناهم‌نام خود جریان یابند. **برقکافت** نمونه‌ای از کاربرد این ویژگی سلول‌های الکتروولیتی است، شکل ۱۳. سلول‌های الکتروولیتی در تجزیه محلول‌ها و مواد مذاب هم چنین پالایش (خالص سازی) و آبکاری فلزها کاربرد دارند.

در واقع، یک سلول الکتروولیتی شامل دو الکترود است که در یک محلول الکتروولیت فرو رفته است. این الکتروولیت می‌تواند یک ترکیب یونی مذاب یا محلول یک ماده‌ی یونی در آب باشد. در هر دو حالت محلول الکتروولیت دارای یون‌هایی خواهد بود که می‌توانند آزادانه در محلول حرکت کنند. هنگامی که دو الکترود به قطب‌های یک منبع جریان مستقیم متصل می‌شوند، الکتروودی که به قطب مثبت متصل شده و آند نامیده می‌شود، پس از قرار گرفتن در الکتروولیت الکترون‌ها را از الکتروولیت خارج می‌کند (الکترون‌های حاصل از فرایند اکسایش گونه‌های موجود در الکتروولیت). درحالی که الکترود بعدی که به قطب منفی منبع متصل شده است و کاتد نامیده می‌شود پس از قرار گرفتن در الکتروولیت، الکترون‌های رانده شده از منبع را به الکتروولیت منتقل می‌کند (الکترون‌های مورد نیاز برای کاهش گونه‌های موجود در الکتروولیت). به این ترتیب داخل الکتروولیت دو الکترود یکی با بار منفی (کاتد) و دیگری با بار مثبت (آند) قرار می‌گیرد. یون‌های موجود در محلول که پیش از این آزادانه در حرکت بودند، اکنون تحت تأثیر میدان الکتریکی به وجود آمده، به سمت الکتروودی با بار مخالف خود حرکت می‌کنند. در واقع، یون‌های مثبت به سمت کاتد و یون‌های منفی

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

۲٪ جرمی آب دریا را
سدیم کلرید تشکیل
می‌دهد.

برقکافت سدیم کلرید مذاب

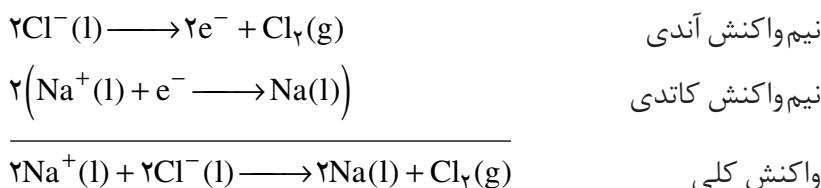
فلز سدیم به حالت آزاد در طبیعت وجود ندارد. اما ترکیب‌های شیمیایی گوناگونی از آن در طبیعت شناخته شده است. سدیم در این ترکیب‌ها به صورت یون سدیم Na^+ مشاهده می‌شود. این مشاهده‌های نشان می‌دهد که فلز سدیم بسیار واکنش‌پذیر است و طی واکنشی خود به خود به سرعت اکسایش یافته به یون Na^+ تبدیل می‌شود. بنابراین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

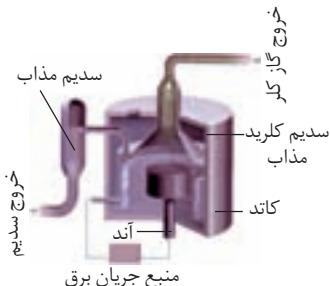
برقکافت سدیم کلرید مذاب راه حل بسیار مناسبی برای تولید سدیم است.

واکنش‌های انجام شده در سلول دانز به شرح زیر است:



در صنعت فلز سدیم را از طریق برقکافت سدیم کلرید مذاب در سلول دانز (Downs cell) تهیه می‌کنند. سلول دانز یک سلول الکترولیتی است که نخستین بار در سال ۱۹۲۱ توسط شرکت DuPont طراحی، ساخته و استفاده شد. در این سلول با کمک یک آند گرافیتی و یک کاتد آهنی، فلز سدیم خالص تهیه می‌شود.

80°C NaCl 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؟

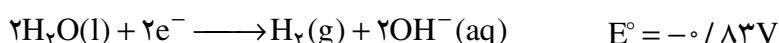


همچون دانشمندان

محلول غلیظی از نمک خوراکی در آب مطابق شکل حاشیه‌ی صفحه‌ی بعد برقکافت شده است. با دقیقت به این شکل نگاه کنید و سپس به پرسش‌های مطرح شده پاسخ دهید.

۱- در سطح کاتد گاز هیدروژن تولید می‌شود. اگر این گاز فراورده‌ی واکنش زیر

باشد:



سلول دانز در فرایند تولید صنعتی سدیم، گاز کلر نیز به دست می‌آید.

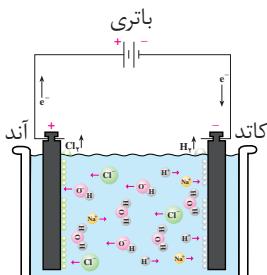
با مراجعه به جدول پتانسیل‌های الکتروودی استاندارد، جدول ۲، علت پیروزی مولکول‌های $\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ بر یون‌های $\text{Na}^+(\text{aq})$ در رقابت برای کاهش یافتن در کاتد را توجیه کنید.

۲- اگر به محلول اطراف کاتد چند قطره شناساگر فنول‌فتالیین بیفزایید، محلول به رنگ ارغوانی درمی‌آید. ایجاد این رنگ نشانگ حضور چه یونی است؟

۳- در سطح آند گاز کلر تولید می‌شود. تجربه نشان می‌دهد اگر غلظت یون‌های $\text{Cl}^- (\text{aq})$ در محلول زیاد باشد، این یون‌ها به جای مولکول‌های آب در آند اکسایش می‌یابند. چرا؟ در این صورت نیم واکنش آندی را بنویسید.

۴- با ادامه‌ی برقکافت، غلظت یون‌های $\text{Na}^+(\text{aq})$ ، $\text{Cl}^- (\text{aq})$ و $\text{OH}^- (\text{aq})$ را تغییری می‌کند؟

۵- به نظر شما از برقکافت محلول آب نمک غلیظ چه موادی را می‌توان تهیه کرد؟



برقکافت محلول غلیظ نمک خوارکی در آب

آلومینیم فراوان ترین فلز سومین عنصر فراوان در پوشته‌ی زمین است.



چارلزمارتین هال
(۱۸۶۳-۱۹۱۴)

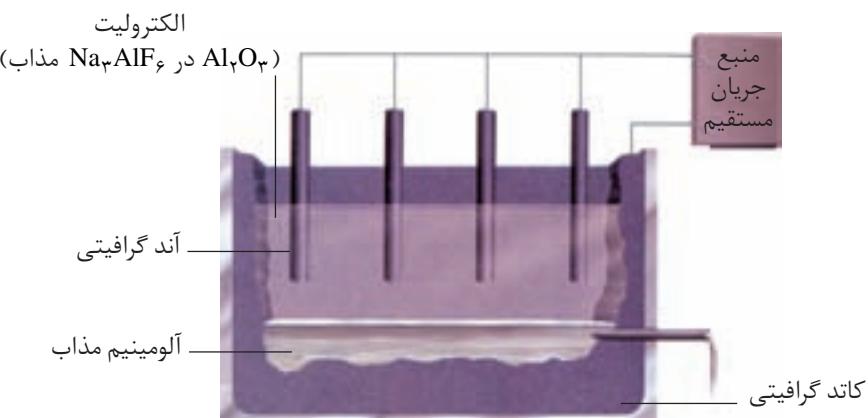
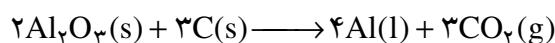
شیمی دان آمریکایی. او در سن ۲۳ سالگی این روش را ابداع کرد.

استخراج آلومینیم

آلومینیم یکی از ارزشمندترین و پرکاربردترین فلزها به شمار می‌آید. در صنعت، آلومینیم را از سنگ معدن آلومینیم داری به نام بوکسیت (آلومینای ناخالص) به دست می‌آورند. چون نقطه‌ی ذوب آلومینای خالص حدود 2045°C است، تأمین این دما و برقکافت آن به حالت مذاب فرایندی اقتصادی نیست. به این دلیل آلومینای ناخالص را پس از خالص‌سازی در دمایی حدود 960°C در کریولیت (Na_3AlF_6) مذاب حل می‌کنند.

فرایند برقکافت محلول مذاب یاد شده در سلول الکتروولیتی ویژه‌ای انجام می‌گیرد،

شکل ۱۴. واکنش کلی انجام شده در این سلول به صورت زیر است:



شکل ۱۴ فرایند هال برای تولید آلومینیم از Al_2O_3 .

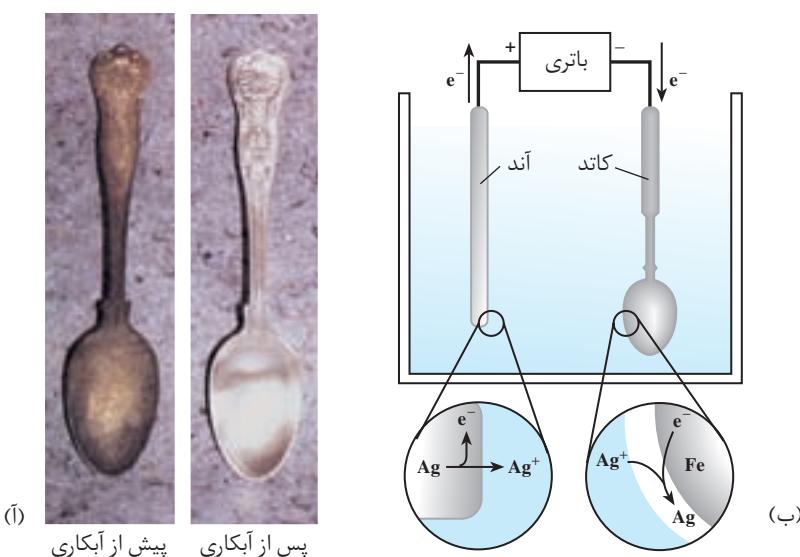
تولید آلومنیم با این روش فرایند هال نامیده می‌شود. پیش از ابداع این روش در سال ۱۸۸۶ آلومنیم به علت کمیاب بودن از طلا و نقره گران‌تر بود. چون فرایند هال به علت مصرف مقدار زیادی انرژی الکتریکی هزینه بالایی را دربر دارد، از این‌رو با بازیافت فلز Al می‌توان ضمن افزایش عمر یکی از مهم‌ترین منابع تجدیدناپذیر طبیعت، برخی از هزینه‌های تولید فلز آلومنیم را کاهش داد. برای نمونه، تولید قوطی‌های آلومنیمی از قوطی‌های کهنه فقط به ۷٪ از انرژی لازم برای تهیه همان تعداد قوطی از فرایند هال نیاز دارد.

آبکاری

پوشاندن یک جسم با لایه‌ی نازک از یک فلز به کمک یک سلول الکتروولیتی، آبکاری نامیده می‌شود، شکل ۱۵. آ. 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 لایه‌ی نازکی از آن روی جسم قرار بگیرد. برای نمونه در آبکاری با نقره محلولی از نقره نیترات به عنوان الکتروولیت به کار برده می‌شود.

شکل ۱۵. ب. سلول الکتروولیتی ساده‌ای را نشان می‌دهد که از آن برای آبکاری با نقره استفاده می‌شود.

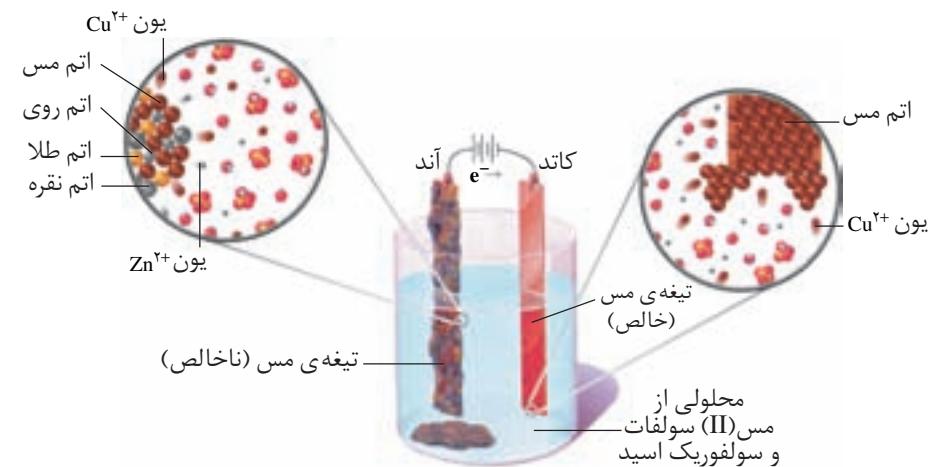


شکل ۱۵ آ. یک قاشق آبکاری شده با نقره ب. سلول الکتروولیتی مناسب برای آبکاری با نقره

فکر کنید

۱- با دقت به شکل ۱۵ . 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 واکنش های آندی و کاتدی این فرایند را بنویسید.

۲- شکل زیر را با دقت نگاه کنید. چرا روش زیر را پالایش الکتروشیمیایی مس می گویند؟ این فرایند را چگونه شرح می دهد؟ سولفوریک اسید چه نقشی در این فرایند صنعتی دارد؟



جدول تناوبی عنصرها

105

واژه‌نامه

<p>۱۰۲ پوشاندن سطح یک جسم بالایی نازکی از یک فلز به کمک یک سلول الکتروولتی</p> <p>۷۲ هرگونه واکنش شیمیایی که در آن آب، یکی از واکنش دهنده‌ها است.</p> <p>۵۴ ماده‌ای که می‌تواند در برخی واکنش‌ها مانند اسید و در برخی دیگر شبیه باز رفتار کند. اگر این ماده یک هیدروکسید باشد واژه‌ی آمفوتر و در موارد کلی واژه‌ی آمفیپروتیک به کار می‌رود.</p> <p>۸۷ الکترودی که در سطح آن عمل اکسایش روی می‌دهد.</p> <p>۴۸ ماده‌ای که مزه‌ی ترش داشته باشد و در واکنش با ازها نمک تولید کند.</p> <p>۵۱ ماده‌ای که با حل شدن در آب غلظت یون هیدرونیوم (H_3O^+) را افزایش می‌دهد.</p> <p>۵۸ اسید لوری-برونستدی که پس از حل شدن در آب یک پروتون آزاد کند.</p> <p>۷۷ کربوکسیلیک اسیدی که شامل زنجیرهای ۱۴ تا ۱۸ کربنی سیر شده یا سیر نشده‌ی بدون شاخه است.</p> <p>۵۸ اسید لوری-برونستدی که پس از حل شدن در آب بتواند بیش از یک پروتون آزاد کند.</p> <p>۵۳ ماده‌ای که می‌تواند پروتون (H^+) از دست بدهد.</p> <p>۵۵ ماده‌ای که دارای اوربیتال خالی است و می‌تواند جفت الکترون ناپیوندی بپذیرد.</p> <p>۵۵ گونه‌ای است که طی فرایندی برگشت‌پذیر با دادن پروتون به یک باز به دست می‌آید.</p> <p>۴۱ اگر عاملی حالت تعادلی یک سامانه را بر هم بزند، سامانه برای رسیدن دوباره به تعادل در جهتی جایه‌جا می‌شود که تأثیر عامل یادشده را به کمترین میزان خود برساند.</p> <p>۸۰ فرایندی که طی آن اتم‌ها، یون‌ها یا مولکول‌ها الکترون از دست می‌دهند.</p> <p>۸۱ گونه‌ای است که در یک واکنش اکسایش-کاهش گونه‌ی دیگر را اکسید می‌کند.</p> <p>۵۱ اکسید نافلز، که در واکنش با آب غلظت یون هیدرونیوم را افزایش می‌دهد.</p> <p>۵۲ اکسید فلز، که در واکنش با آب غلظت یون هیدروکسید (OH^-) را افزایش می‌دهد.</p> <p>۸۶ رسانای الکترونی در یک سلول الکتروشیمیایی که جریان برق را به الکتروولت وارد یا از آن خارج می‌کند.</p>	<p>آبکاری</p> <p>آبکافت</p> <p>آمفوتر</p> <p>آند</p> <p>اسید</p> <p>اسید آرنیوس</p> <p>اسید تک پروتون دار</p> <p>اسید چرب</p> <p>اسید چند پروتون دار</p> <p>اسید لوری-برونستد</p> <p>اسید لوویس</p> <p>اسید مزدوج یک باز</p> <p>اصل لوشاچلیه</p> <p>اکسایش</p> <p>اکسنده</p> <p>اکسید اسیدی</p> <p>اکسید بازی</p> <p>الکترود</p> <p>الکتروود استاندارد هیدروژن</p> <p>الکتروشیمی</p> <p>الکترونگاتیوی</p>
<p>۸۸ تیغه‌ی 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.</p> <p>۷۹ علم استفاده از انرژی الکتریکی برای انجام تغییر شیمیایی یا تولید انرژی الکتریکی از انجام واکنش شیمیایی است.</p> <p>۵۶ میزان تمایل نسبی یک اتم برای جذب جفت الکترون‌های پیوند کووالانسی است که آن را به اتم دیگر متصل کرده است.</p>	<p>standard hydrogen electrode</p>

۸۳	الكترون والانس (ظرفیت) valence electron	بیرونی ترین الکترون های یک اتم
۱۴	انرژی فعال سازی activation energy	حداقل انرژی لازم برای شروع یک واکنش شیمیایی
۹۴	باتری انبارهای storage battery	مجموعه ای از سلول های الکتروشیمیایی که به صورت پی در پی (سری) به هم متصل شده اند.
۴۸	base	باز باز
۵۱	Arrhenius base	باز آرنیوس باز افزایش می دهد.
۵۳	Lowry and Brönsted base	باز لوری-برونستد باز
۵۵	Lewis base	باز لوویس باز
۵۵	conjugate base	باز مزدوج یک اسید باز مزدوج یک اسید به دست می آید.
۹۹	electrolysis	برقگافت
۸۶	اختلاف پتانسیلی electrode potential	پتانسیل الکتروودی پتانسیل الکتروودی (الکترولیت) به وجود می آید.
۸۷	standard electrode potential	پتانسیل الکتروودی استاندارد پتانسیل الکتروودی استاندارد دارد و نسبت به نیم سلول استاندارد هیدروژن سنجیده می شود.
۸۸	standard reduction potential	پتانسیل کاهشی استاندارد پتانسیل کاهشی استاندارد که برای فرایند کاهش (گونه اکسایش یافته) $+ne$ گونه اکسایش یافته) گزارش می شود.
۸۶	salt bridge	پل نمکی استفاده می شود.
۲۵	equilibrium	تعادل تعادل
۲۳	chemical equilibrium	تعادل شیمیایی تعادل شیمیایی در یک واکنش شیمیایی برگشت پذیر که سرعت فرایندهای رفت و برگشت با هم برابر است.
۲۵	physical equilibrium	تعادل فیزیکی تعادل فیزیکی در یک فرایند فیزیکی برگشت پذیر که سرعت فرایند رفت و برگشت با یک دیگر برابر می شود.
۳۰	heterogeneous equilibrium	تعادل ناهمگن تعادل ناهمگن که همه اجزای شرکت کننده در تعادل در یک فاز قرار ندارند.
۳۰	homogeneous equilibrium	تعادل همگن تعادل همگن که همه اجزای شرکت کننده در تعادل در یک فاز قرار دارند.
۲۹	equilibrium constant	ثابت تعادل ثابت تعادل عدد ثابتی است که از جایگزین کردن غلظت های تعادلی مواد شرکت کننده در واکنش، در عبارت ثابت تعادل به دست می آید.
۱۰	rate constant	ثابت سرعت واکنش ثابت سرعت واکنش در شرایط استاندارد گفته می شود. در این شرایط غلظت مولی همه می مواد شرکت کننده در واکنش یک مول بر لیتر است.
۵۹	water ionization	ثابت یونش (تفکیک) آب ثابت یونش (تفکیک) آب حاصل ضرب غلظت یون های H_3O^+ و OH^- حاصل از خود- یونش آب در دمای معین می باشد.
۵۷	acid ionization constant (K_a)	ثابت یونش اسیدی ثابت یونش اسیدی مقدار ثابت تعادل برای یونش یک اسید در محلول آبی در دمای معین است.
۶۸	base ionization constant (K_b)	ثابت یونش باز ثابت یونش باز مقدار ثابت تعادل برای یونش یک باز در محلول آبی در دمای معین است.
۲۱	adsorption	جذب سطحی جذب سطحی یک فرایند جذب و نگاهداری مولکول های یک ماده هی جذب شده روی سطح یک

		ماده‌ی جامد	
جذب شیمیایی	chemisorption	۲۱ نوعی جذب که ذره‌های ماده‌ی جذب شده با سطح ماده‌ی جذب کننده پیوند شیمیایی برقرار می‌کند.	جذب شیمیایی
جذب فیزیکی	physical adsorption	۲۱ نوعی جذب که ذره‌های ماده جذب شده تنها به کمک نیروهای ضعیف وان دروالسی روی سطح جذب و نگاهداری می‌شود.	جذب فیزیکی
جفت الکترون پیوندی	bonding pair electron	دو الکترون جفت شده‌ای که در یک پیوند کووالانسی در میان دو اتم متصل به هم قرار می‌گیرند.	جفت الکترون پیوندی
جفت الکترون ناپیوندی	lone pair electron	دو الکترون جفت شده‌ای که روی یک اتم قرار دارد و می‌تواند در تشکیل پیوند داتیو شرکت کند.	جفت الکترون ناپیوندی
حالت فیزیکی	physical state	۸ حالتی (جامد، مایع یا گاز) است که ماده می‌تواند داشته باشد.	حالات
حالات	transition state	۱۵ پیچیده‌ی فعال، ساختار بسیار ناپایداری که در یک واکنش شیمیایی از برخورد ذره‌های واکنش دهنده پدید می‌آید.	حالات
حفاظت کاتدی	cathodic protection	۹۷ حفاظت یک فلز در برابر خوردگی از راه اتصال فلز به یک قطعه فلز واکنش پذیرتر	خارج قسمت واکنش
خارج قسمت واکنش	reaction quotient	۳۷ رابطه‌ای ریاضی است که نسبت حاصل ضرب غلظت‌های فراورده (ها) به توان ضرب استوکیومتری آن‌ها به حاصل ضرب غلظت‌های واکنش دهنده (ها) به توان ضرب استوکیومتری آن‌ها را نشان می‌دهد.	خارج قسمت واکنش
خود-یونش آب	autoionization of water	۵۴ فرایند انتقال پروتون (H^+) میان دو مولکول آب که به ایجاد یون‌های هیدرونیوم (H_3O^+) و هیدروکسید (OH^-) می‌انجامد.	خود-یونش آب
خوردگی	corrosion	۹۶ فرایندی است که طی آن یک فلز بر اثر یک واکنش شیمیایی تخریب می‌شود..	رسانای الکترونی
رسانای الکترونی	electronic conductor	۸۶ ماده‌ای که جریان برق را به کمک جریان الکترون‌ها از خود عبور می‌دهد.	رسانای یونی
رسانای یونی	ionic conductor	۸۶ ماده‌ای که جریان برق را به کمک حرکت یون‌ها از خود عبور می‌دهد.	سازوکار واکنش
سازوکار واکنش	reaction mechanism	۱۷ چگونگی انجام یک واکنش شیمیایی نسبت تغییر ویژگی‌های قابل اندازه‌گیری واکنش دهنده (ها) یا فراورده (ها)، به زمان را نشان می‌دهد.	سرعت واکنش
سرعت واکنش	reaction rate	۳ کمیتی تجربی که برای یک واکنش شیمیایی از اکسایش پتانسیل کاوشی استاندارد مرتب شده‌اند.	سرعت واکنش
سلول الکتروشیمیایی	electrochemical cell	۸۶ دونیم‌سلول که به وسیله‌ی رسانای الکترونی و یک پل نمکی به هم متصل هستند.	سلول الکتروشیمیایی
سلول الکتروولتی	electrolytic cell	۹۳ نوعی سلول الکتروشیمیایی است که با عبور جریان برق (انرژی الکتریکی) از آن یک تغییر شیمیایی روی می‌دهد.	سلول الکتروولتی
سلول سوختی	fuel cell	۹۵ نوعی سلول گالوانی نوع اول است که انرژی الکتریکی از اکسایش یک سوخت گازی شکل مانند هیدروژن یا متان به دست می‌آید.	سلول سوختی
سلول گالوانی	galvanic cell	۹۳ نوعی سلول الکتروشیمیایی که طی یک واکنش شیمیایی انرژی الکتریکی تولید می‌کند.	سلول گالوانی
سینتیک شیمیایی	chemical kinetics	۲ مبحثی از شیمی که درباره‌ی سرعت واکنش‌های شیمیایی و سازوکار آن‌ها گفت و گو می‌کند.	سینتیک شیمیایی
شناساگر	indicator	۶۳ ماده‌ای شیمیایی است که بر اثر تغییر pH در یک محلول آبی دچار تغییر رنگ می‌شود.	شناساگر
صابون	soap	۷۶ نمک حاصل از آبکافت روغن یا چربی با بازهای قوی	صابون
صابونی شدن	saponification	۷۷ به آبکافت استرها در محیط قلیایی گفته می‌شود.	صابونی شدن
عبارت ثابت تعادل			عبارت ثابت تعادل
		۲۹ رابطه‌ای ریاضی است که نسبت حاصل ضرب غلظت تعادلی فراورده (ها) به توان	
		equilibrium constant expression	

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.

۳	نسبت مقدار ماده ای حل شده به حجم معینی از محلول	concentration	غلظت
۲۰	بخشی از یک سامانه که خواص شدتی آن در همهٔ جهت‌ها کاملاً یکسان است.	phase	فاز
۱۰	معادله‌ی تجربی است که ارتباط سرعت واکنش شیمیایی با غلظت مولی مواد rate law		قانون سرعت
	واکنش دهنده را نشان می دهد.		
۵۲	بازهایی هستند که در آب انحلال پذیرند.	alkali	قلیا
۱۹	ماده‌ای که بر سرعت واکنش‌های شیمیایی می‌فزاید.	catalyst	کاتالیزگر
۲۰	کاتالیزگر ناهمگن	heterogeneous catalyst	کاتالیزگر ناهمگن
۲۰	کاتالیزگری است که با مواد واکنش دهنده هم فاز نیست.		
۲۰	کاتالیزگر همگن	homogeneous catalyst	کاتالیزگر همگن
۸۷	الکترودی که در سطح آن عمل کاهش روی می دهد.	cathode	کاتد
۸۰	فرایندی که طی آن اتم‌ها، یون‌ها یا مولکول‌ها الکترون دریافت می‌کنند.	reduction	کاهش
۸۱	گونه‌ای است که در یک واکنش اکسایش-کاهش گونه‌ی دیگر را کاهش می دهد.	reductant	کاهنده
۷۳	محلولی که علی‌رغم افزایش یون‌های هیدروژنیوم و هیدروکسید به آن، در برابر تغییر pH مقاومت می کند.	buffer solution	محلول بافر

مرحله‌ی تعیین‌کننده سرعت

۱۸ کندترین مرحله‌ی یک واکنش چندمرحله‌ای که سرعت کل واکنش را در کنترل خود دارد.

۵۶	مولکولی است که دارای پیوندهای قطبی است و قطبی بودن این پیوندها در کل، دو قطب مثبت و منفی روی مولکول ایجاد می‌کند.	polar molecule	مولکول قطبی
۱۱	بر طبق این نظریه یک واکنش شیمیایی هنگامی روی می‌دهد که بین ذره‌های واکنش دهنده برخورده می‌گیرد.	collision theory	نظریه‌ی برخورد
۷۱	نمکی که pH محلول آبی آن ۷ است.	neutral salt	نمک خنثی
۸۹	اختلاف پتانسیل الکترودی استاندارد دو نیم‌سلول یک سلول الکتروشیمیایی	electromotive force	نیروی الکتروموتوری
۸۶	نیمی از یک سلول الکتروشیمیایی که الکترود و الکترولیت را شامل می‌شود.	half-cell	نیم‌سلول
۸۰	واکنشی است که در یک نیم‌سلول روی می‌دهد.	half-reaction	نیم‌واکنش
			واکنش اکسایش-کاهش

۸۱ واکنشی که در آن یک یا چند الکترون از گونه‌ای به گونه دیگر منتقل می‌شود.

۸۶ واکنش اکسایش با کاهش که در مرز میان رسانای الکترونی و رسانای یونی روی می‌دهد.

۱۵	واکنشی است که می‌تواند در دو جهت (رفت و برگشت) پیشرفت کند.	reversible reaction	واکنش برگشت‌پذیر
۲۳	واکنشی است که تنها در یک جهت پیش می‌رود.	irreversible reaction	واکنش برگشت‌ناپذیر
۱۸	واکنشی که در آن فرآورده از برخورد مستقیم واکنش دهنده‌ها به دست می‌آید.	elementray reaction	واکنش بنیادی
۱۸	واکنشی که از چند واکنش بنیادی تشکیل شده است.	multistep reaction	واکنش چندمرحله‌ای
۵۲	واکنش میان یک اسید و یک باز که طی آن همهٔ یون هیدروژنیوم تولیدی اسید با همهٔ یون‌های هیدروکسیدی باز واکنش می‌دهد.	neutralization reaction	واکنش خنثی شدن

۳۵ واکنشی که در آن ثابت تعادل بسیار بزرگ است و بیش‌تر واکنش دهنده (ها) به فراورده (ها) تبدیل می‌شود.

۱۶ واکنشی که طی آن گرمای جذب شود.

