

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

شیمی

فرایندهای شیمیایی

دورهٔ پیش دانشگاهی

رشته‌های علوم تجربی و علوم ریاضی

وزارت آموزش و پرورش
سازمان پژوهش و برنامه‌ریزی آموزشی

برنامه‌ریزی محتوا و نظارت بر تألیف: دفتر تألیف کتاب‌های درسی ابتدایی و متوسطه نظری

نام کتاب: شیمی - ۲۸۹/۱

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

شورای برنامه‌ریزی: نعمت‌الله ارشدی، سیف‌الله جلیلی، حسن حذرخانی، احمدروح الهی و دوست‌محمد سمیعی

ویراستار علمی: نعمت‌الله ارشدی

آماده‌سازی و نظارت بر چاپ و توزیع: ادارهٔ کل نظارت بر نشر و توزیع مواد آموزشی

تهران: خیابان ایرانشهر شمالی - ساختمان شمارهٔ ۴ آموزش و پرورش (شهید موسوی)

تلفن: ۸۸۸۳۱۱۶۱ - ۹، دورنگار: ۸۸۳۰۹۲۶۶، کد پستی: ۱۵۸۴۷۴۷۳۵۹

وبسایت: www.chap.sch.ir

مدیر امور فنی و چاپ: سید احمد حسینی

رسم: هدیه بُندار

طراح 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 جادهٔ مخصوص کرج - خیابان ۶۱ (داروپخش)

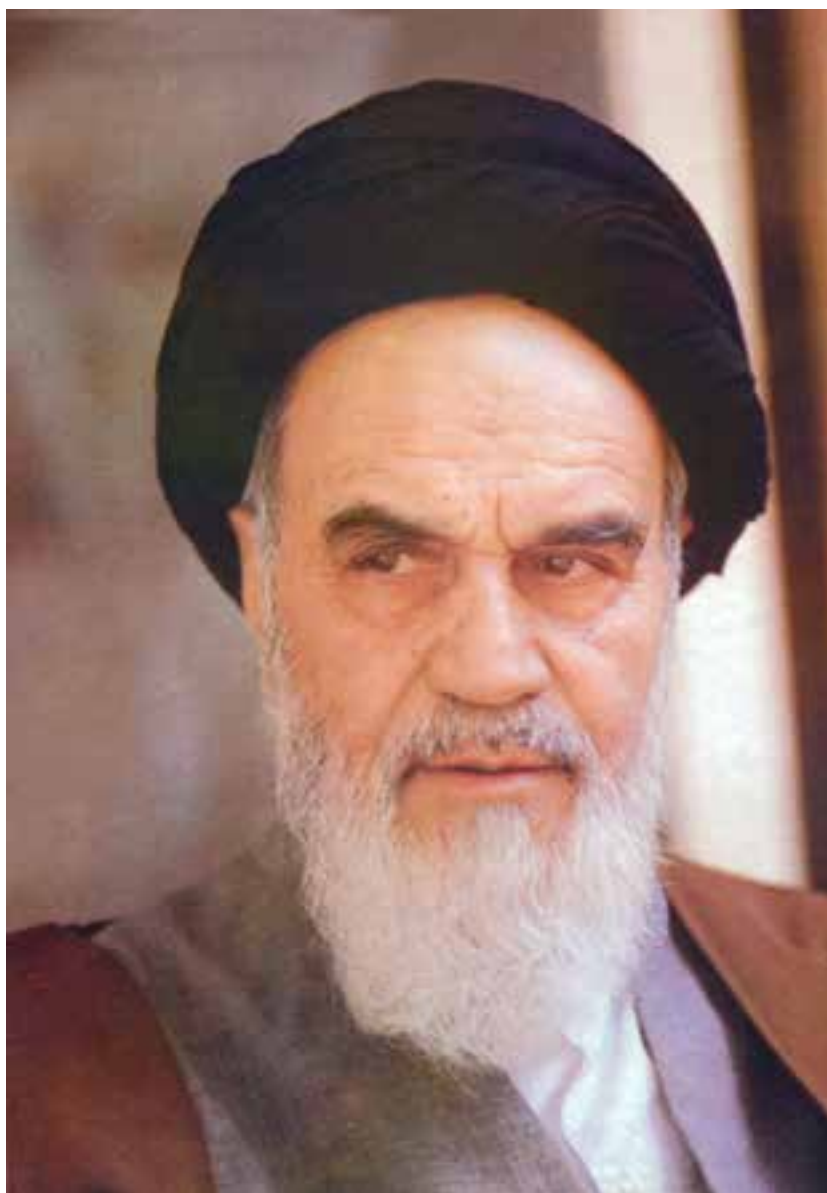
تلفن: ۵ - ۴۴۹۸۵۱۶۱، دورنگار: ۴۴۹۸۵۱۶۰، صندوق پستی: ۳۷۵۱۵-۱۳۹

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

سال انتشار و نوبت چاپ: چاپ دهم ۱۳۹۲

حق چاپ محفوظ است.

شابک X-۱۴۴۲-۵-۹۶۴ ISBN 964-05-1442-X



من در این جا به جوانان عزیز کشورمان، به این سرمایه ها و ذخیره های عظیم الهی و به این گل های معطر و نوشکفته جهان اسلام سفارش می کنم که قدر و قیمت لحظات شیرین زندگی خود را بدانید و خودتان را برای یک مبارزه علمی و عملی بزرگ تا رسیدن به اهداف عالی انقلاب اسلامی آماده کنید.

امام خمینی (ره)

فهرست

بخش ۱

سینتیک شیمیایی

۱



بخش ۲

تعادل شیمیایی

۲۳



بخش ۳

اسیدها و بازها

۴۸



بخش ۴

الکترو شیمی

۷۹



معلمان محترم، صاحب نظران، دانش آموزان عزیز و اولیای آنان می توانند نظر اصلاحی خود را در باره مطالب
این کتاب از طریق نامه به نشانی تهران - صندوق پستی ۱۵۸۵۵/۳۶۳ - گروه درسی مربوط و یا پیام نگار (Email)
talif@talif.sch.ir ارسال نمایند.
دفترتالیف کتاب های درسی ابتدایی متوسطه نظری

سخنی با شما دانش آموز عزیز

کتابی که پیش روی شماست، مجموعه ای 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، ویژگی های برجسته و کاربرد واکنش های شیمیایی آشنا سازد و دو مورد اساسی و بسیار مهم از فرایندهای شیمیایی یعنی واکنش اسید و باز و واکنش های اکسایش - کاهش را بررسی کند. ساختار هر بخش به گونه ای طراحی شده است که یادگیری مفاهیم ارایه شده بدون مشارکت فعال شما در فرایند یاددهی - یادگیری آن هم از طریق درگیر شدن در فعالیت های کلاسی بویژه بحث های گروهی پیرامون برخی مفاهیم چالش برانگیز و حل مسایل عددی و تحلیل داده های حاصل از آن ها ممکن نخواهد بود.

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

در ضمن یادآور می شود که همراه داشتن ماشین حساب ساده، جدول تناوبی عنصرها و جدول پتانسیل های کاهشی استاندارد در جلسه ی امتحان مانعی ندارد. امید است ساختار و محتوای این کتاب در علاقه مند کردن شما به درس شیمی گامی به جلو برداشته باشد.

گروه شیمی دفتر تألیف کتاب های درسی ابتدایی و متوسطه نظری

از اظهارنظر شما عزیزان پیرامون ساختار و محتوای این کتاب به گرمی استقبال می کند و

در پایگاه اینترنتی خود به آدرس

chemistry-dept.talif.sch.ir

چشم انتظار ارایه آن ها می ماند.

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.

شیمی‌دان‌ها 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 نگهداری و افزایش طول عمر فراورده‌های

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 فراورده‌ها و تغییر آنتروپی، امکان وقوع واکنش را بررسی می‌کند در حالی که سینتیک درباره‌ی چگونگی تبدیل آن‌ها به یک‌دیگر و شرایط بهینه برای انجام شدن واکنش گفت‌وگو می‌کند.

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

آشکار است که این توانایی به دست نخواهد آمد مگر شیمی دان‌ها درباره‌ی 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.



(آ)



(ب)

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

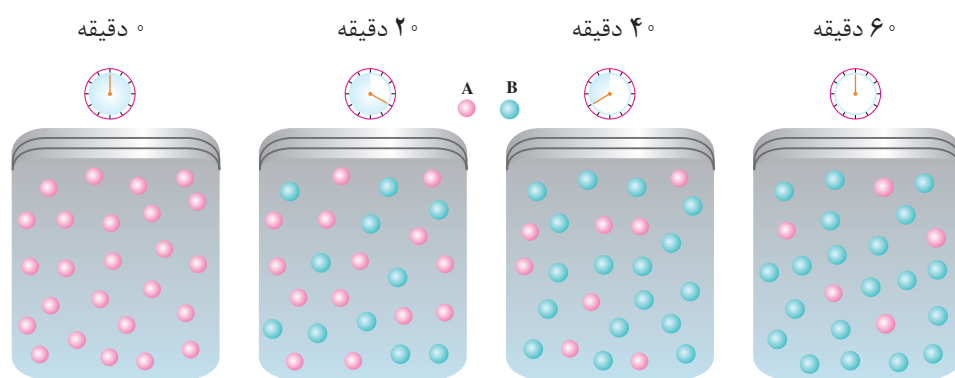
مفهوم سرعت چیست؟

فرض کنید که شما با یک خودرو در آزادراهی 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

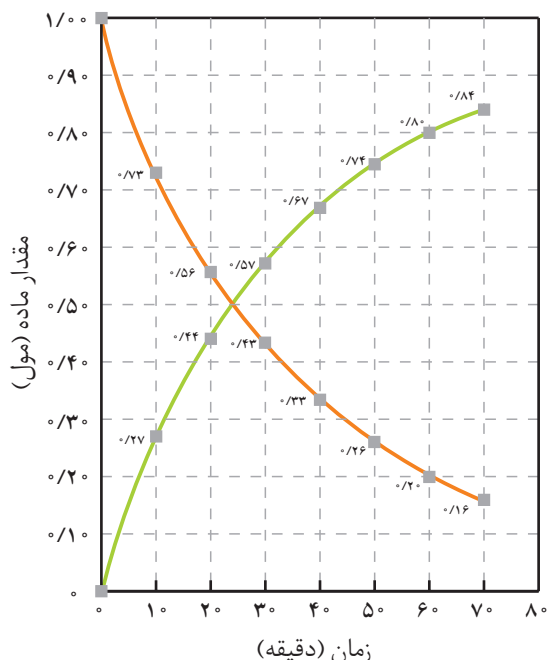
زمان طی مسیر است. بنابراین با محاسبه‌ای ساده درمی‌یابید که سرعت حرکت شما $60 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ است. این عدد سرعت متوسط حرکت را معین می‌کند. زیرا این امکان وجود دارد که در طول راه به دلیل نزدیک شدن به یک خودرو ناگزیر به کاهش سرعت شده باشید یا برای زدن بنزین یا رفع یک ایراد فنی، اندکی توقف 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 این رو، 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 دهنده‌ی $4/0^\circ$ 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 $A \rightarrow B$ در فاز گازی در ظرفی به حجم یک لیتر. این واکنش با یک مول A شروع می‌شود. هر گوی را هم‌ارز $4/0^\circ$ 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
 $A \rightarrow B$ در یک ظرف یک لیتری؛
 کدام نمودار تغییر تعداد مول A و
 کدام یک تغییر تعداد مول B را در حین
 پیشرفت واکنش با گذشت زمان نشان
 می دهد؟

همان طوری که مشاهده می شود تعداد مول های ماده ی A در دقیقه ی بیست ام
 0.56 mol و بیست دقیقه پس از آن 0.33 mol است. بنابراین تغییر تعداد مول های آن
 (Δn_A) در این بیست دقیقه برابر است با:

$$\Delta n_A = n_2 - n_1 = 0.33 \text{ mol} - 0.56 \text{ mol} = -0.23 \text{ mol}$$

علامت منفی نشان دهنده ی کاهش مقدار A طی واکنش است. به عبارت دیگر با
 گذشت زمان از مقدار A کم می شود. با تقسیم Δn_A بر زمان وقوع این کاهش، سرعت
 متوسط واکنش به دست می آید.

$$\begin{aligned} \text{سرعت متوسط مصرف A} &= - \frac{\text{تغییر تعداد مول های A}}{\text{زمان وقوع این تغییر}} = - \frac{-0.23 \text{ mol}}{20 \text{ min}} \\ &= 1.15 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \end{aligned}$$

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

از آن جا که واکنش $A \rightarrow B$ در فاز گازی و در ظرفی به حجم یک لیتر روی می دهد،
 برای محاسبه ی سرعت متوسط واکنش بایستی از تغییر غلظت مولی هریک از مواد
 شرکت کننده در واکنش استفاده کرد.

$$\text{غلظت مولی A در دقیقه ی بیست ام} = [A]_1 = 0.56 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{غلظت مولی A در دقیقه ی چهل ام} = [A]_2 = 0.33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{تغییر در غلظت مولی A} = \Delta[A] = [A]_2 - [A]_1 = -0.23 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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

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

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

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 نشان دهنده‌ی افزایش مقدار B طی واکنش است. به عبارت دیگر با گذشت زمان بر مقدار B افزوده می‌شود.

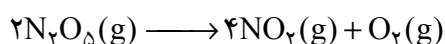
..... خود را بیازمایید

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

سرعت متوسط تولید B	تغییر غلظت B $\Delta[B]$	سرعت متوسط مصرف A	تغییر غلظت A $\Delta[A]$	گستره‌ی زمانی ۲۰ دقیقه
				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.

زمان (s)	$[\text{NO}_2(\text{g})]$	$\Delta[\text{NO}_2(\text{g})]$	$(+\frac{\Delta[\text{NO}_2(\text{g})]}{\Delta t})^*$
۰	۰		
۱۰۰	۰/۰۰۶۳		
۲۰۰	۰/۰۱۱۵		
۳۰۰	۰/۰۱۶۰		
۴۰۰	۰/۰۱۹۷		
۵۰۰	۰/۰۲۲۹		
۶۰۰	۰/۰۲۵۶		

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

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

* سرعت متوسط مصرف $N_2O_5(g)$

۲- با توجه به داده‌های 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 پرسش‌های 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.

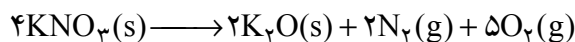
ت. سرعت متوسط تشکیل گاز اکسیژن در این واکنش برحسب $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ چه قدر است؟

راهنمایی: مطابق معادله‌ی موازنه 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 شرکت کننده در واکنش بر ضریب استوکیومتری آن در معادله‌ی موازنه شده، سرعت واکنش به دست می‌آید. برای واکنش یاد شده این سرعت را با استفاده از سرعت متوسط تشکیل یا مصرف همه‌ی مواد شرکت کننده در واکنش به دست آورید و داده‌های به دست آمده را با هم مقایسه کنید. چه نتیجه‌ای می‌گیرید؟

خود را بیازمایید

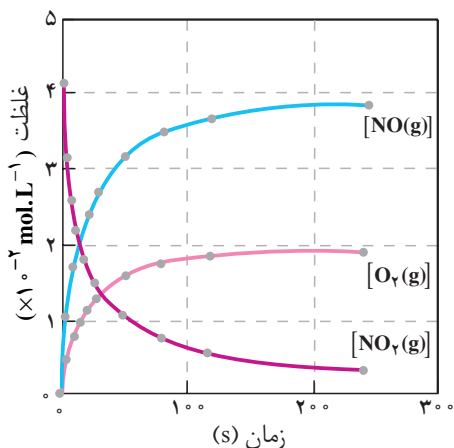
۱- پتاسیم نیترات در ظرفی به حجم $2/0$ لیتر و دمایی بالاتر از 500°C مطابق واکنش زیر تجزیه می‌شود.



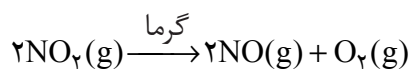
در صورتی که سرعت متوسط تولید گاز اکسیژن $4\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ باشد، سرعت متوسط تشکیل $N_2(g)$ را برحسب $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ محاسبه کنید.

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

شده است:



غلظت ($\times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)		زمان (s)	
$[\text{NO}_2(\text{g})]$	۴/۰	۰	۴/۱
$[\text{NO}(\text{g})]$	۰/۳	۰/۵	۰/۷
$[\text{O}_2(\text{g})]$	۰/۳	۰/۵	۰/۷
$[\text{NO}_2(\text{g})]$	۳/۸	۳/۶	۳/۴
$[\text{NO}(\text{g})]$	۱/۹	۱/۸	۱/۷
$[\text{O}_2(\text{g})]$	۱/۹	۱/۸	۱/۷
$[\text{NO}_2(\text{g})]$	۱/۶	۱/۶	۱/۳
$[\text{NO}(\text{g})]$	۱/۳	۱/۳	۱/۱
$[\text{O}_2(\text{g})]$	۱/۳	۱/۳	۱/۱
$[\text{NO}_2(\text{g})]$	۱/۰	۱/۰	۰/۸
$[\text{NO}(\text{g})]$	۲/۰	۲/۳	۲/۱
$[\text{O}_2(\text{g})]$	۲/۰	۲/۳	۲/۱
$[\text{NO}_2(\text{g})]$	۲/۱	۲/۱	۲/۵
$[\text{NO}(\text{g})]$	۲/۵	۲/۵	۳/۱
$[\text{O}_2(\text{g})]$	۲/۵	۲/۵	۳/۱
$[\text{NO}_2(\text{g})]$	۲/۸	۳/۶	۳/۴
$[\text{NO}(\text{g})]$	۳/۸	۳/۶	۳/۴
$[\text{O}_2(\text{g})]$	۳/۸	۳/۶	۳/۴
$[\text{NO}_2(\text{g})]$	۳/۰	۳/۰	۳/۰
$[\text{NO}(\text{g})]$	۳/۰	۳/۰	۳/۰
$[\text{O}_2(\text{g})]$	۳/۰	۳/۰	۳/۰



ا. سرعت متوسط تولید $\text{O}_2(\text{g})$ و سرعت متوسط مصرف $\text{NO}_2(\text{g})$ را در ده ثانیه ی دوم واکنش محاسبه کنید.

ب. با توجه به پاسخ قسمت (آ) چه رابطه ای میان سرعت متوسط تولید $\text{O}_2(\text{g})$ و سرعت متوسط مصرف $\text{NO}_2(\text{g})$ وجود دارد؟

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

ت. در جدول زیر غلظت $\text{NO}(\text{g})$ و $\text{NO}_2(\text{g})$ در زمان های مختلف پس از شروع واکنش داده شده است. این جدول را کامل کنید. از مقایسه ی داده های به دست آمده در دو ستون آخر، چه نتیجه ای می گیرید؟

زمان (s)	$[\text{NO}_2(\text{g})]$ ($\times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)	$[\text{NO}(\text{g})]$ ($\times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)	$-\frac{\Delta[\text{NO}_2(\text{g})]}{\Delta t}$	$+\frac{\Delta[\text{NO}(\text{g})]}{\Delta t}$	ضریب استوکیومتری $\text{NO}_2(\text{g})$	ضریب استوکیومتری $\text{NO}(\text{g})$
۰	۴/۱۰	۰/۰	$-\frac{1/0 \times 10^{-2}}{5}$	$+\frac{1/0 \times 10^{-2}}{5}$	1×10^{-3}	1×10^{-3}
۵	۳/۱۰	۱/۰۰				
۱۰	۲/۵۰	۱/۶۰				
۱۵	۲/۱۰	۲/۱۰				
۲۰	۱/۸۰	۲/۳۰				
۳۰	۱/۴۰	۲/۷۰				
۵۰	۱/۰۰	۳/۱۰				
۸۰	۰/۷۰	۳/۴۰				
۱۲۰	۰/۵۰	۳/۶۰				
۲۴۰	۰/۳۰	۳/۸۰				

شمار اندکی از واکنش های شیمیایی همواره با سرعت ثابتی پیشرفت می کنند. بیش تر واکنش ها در آغاز یعنی هنگامی که غلظت واکنش دهنده ها زیاد است، سریع هستند ولی با گذشت زمان و با مصرف واکنش دهنده ها سرعت آن ها رفته رفته کاهش می یابد. این کاهش ادامه می یابد تا این که سرانجام به صفر برسد. در این هنگام می گویند که واکنش به طور کامل انجام شده است. واکنش هایی هم وجود دارد که سرعت آن ها پس از مدتی نه به صفر بلکه به مقدار ثابتی می رسد. با این گونه واکنش ها در بخش بعد آشنا خواهید شد.



پتاسیم در آب



آهن در آب

عوامل مؤثر بر سرعت واکنش

می دانید که عوامل گوناگونی بر سرعت واکنش های شیمیایی اثر می گذارند. ماهیت واکنش دهنده ها، حالت فیزیکی، غلظت، دما و کاتالیزگر. ماهیت (نوع یا جنس) واکنش دهنده ها اگر چه به عنوان یک متغیر برای بهبود سرعت یک واکنش مطرح نیست ولی از چهار عامل دیگر مهم تر است. برای مثال زدن جرقه در مخلوطی از $O_2(g)$ و $H_2(g)$ وقوع واکنشی را سبب می شود که بسیار سریع و به حالتی انفجاری روی می دهد. این درحالی است که با ایجاد همین جرقه در مخلوطی از $H_2(g)$ و $N_2(g)$ پدیده ای روی نمی دهد. واکنش آهن و پتاسیم با آب نیز به اهمیت اثر این عامل بر سرعت واکنش اشاره دارد، شکل ۴.

شکل ۴ پتاسیم به سرعت با آب واکنش می دهد. آهن نیز با آب واکنش می دهد اما سرعت واکنش آن بسیار آهسته تر از واکنش پتاسیم با آب است. چرا؟

حالت فیزیکی

می دانید که ماده می تواند به سه حالت جامد، مایع و گاز وجود داشته باشد. از آن جا که برای انجام واکنش باید واکنش دهنده ها مخلوط شوند تا در مجاورت یک دیگر قرار گیرند، بنابراین واکنش میان مواد گوناگون در فازهایی که چنین امکانی را برای آن ها فراهم کند، سریع تر خواهد بود. از این رو اگر واکنش دهنده ها در یک فاز قرار داشته باشند، مثلاً همگی گاز یا محلول در آب باشند، واکنش با سرعت بیش تری روی می دهد. این در حالی است که مجاورت دو فاز مختلف برای مثال مجاورت یک گاز با یک ماده ی جامد یا دو مایع مخلوط نشدنی در کنار هم، چنین شرایطی را برای وقوع واکنش فراهم نمی آورد. زیرا مجاورت واکنش دهنده های یاد شده تنها به مرز میان دو فاز وابسته است. از این رو تنها با خرد کردن ماده ی جامد می توان این سطح تماس را افزایش داد. به این ترتیب انتظار می رود که سرعت واکنش، افزایش چشم گیری پیدا کند، شکل ۵.



شکل ۵ چوب در کدام حالت بهتر می سوزد؟ 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 می شود. این ماده چیست؟ و تشکیل آن را چگونه توجیه می کنید؟

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

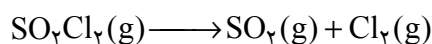
۲- در یک کارخانه ی تولیدکننده ی نشاسته از آرد گندم، انفجار مهیبی روی داده است. در کدام مکان احتمال وقوع چنین انفجاری بیش تر است؟ انبار گندم یا انبار آرد. چرا؟

غلظت

به شکل ۶ نگاه کنید. در شکل ۶- آلیاف آهن در مجاورت هوا روی شعله قرار گرفته است. همان طوری که مشاهده می کنید الیاف آهن داغ و سرخ شده است ولی نمی سوزد. در شکل ۶- ب همان مقدار الیاف آهن داغ و سرخ شده در یک ارلن پر از اکسیژن خالص وارد شده است، همان طوری که مشاهده می کنید الیاف آهن به شدت در اکسیژن خالص می سوزد. تفاوت چشم گیر مشاهده شده در سرعت این واکنش را چگونه می توان توجیه کرد؟

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

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



شماره ی آزمایش	غلظت $SO_2Cl_2(g)$ در آغاز واکنش ($mol.L^{-1}$)	سرعت واکنش پس از گذشت مدت کوتاهی از آغاز واکنش ($mol.L^{-1}.s^{-1}$)
۱	۰/۱۰۰	$۲/۲ \times ۱۰^{-۶}$
۲	۰/۲۰۰	$۴/۴ \times ۱۰^{-۶}$
۳	۰/۳۰۰	$۶/۶ \times ۱۰^{-۶}$

همان طوری که دیده می شود سرعت واکنش در این سه آزمایش با هم تفاوت می کند. در آزمایش های ۲ و ۳ افزایش غلظت واکنش دهنده سبب افزایش سرعت واکنش شده است. به طوری که در آزمایش ۲، با دو برابر شدن غلظت سولفوریل کلرید، سرعت واکنش دو برابر شده است. آیا می توانید میان غلظت $SO_2Cl_2(g)$ و سرعت واکنش رابطه ای پیدا کنید که افزایش مشاهده شده در سرعت را توجیه کند؟



(آ)

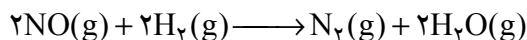


(ب)

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

خود را بیازمایید

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



سرعت واکنش پس از گذشت مدت کوتاهی از آغاز واکنش ($\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	غلظت واکنش دهنده ها در آغاز واکنش (mol.L^{-1})		شماره ی آزمایش
	[NO(g)]	[$\text{H}_2\text{(g)}$]	
$1/23 \times 10^{-3}$	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

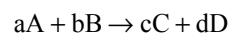
با توجه به داده های جدول به پرسش های مطرح شده پاسخ دهید.

آ. سرعت واکنش چه رابطه ای با $[\text{H}_2]$ دارد؟ چرا؟

ب. در رابطه ی زیر، مقدار m را بیابید.

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

از مطالعه ی سرعت
بسیاری از واکنش های
شیمیایی آشکار شده است
که همواره می توان رابطه ای
میان سرعت واکنش و غلظت
واکنش دهنده ها برقرار کرد.
برای مثال واکنش زیر را در
نظر بگیرید:



برای این واکنش می توان
نوشت:

$$k[\text{A}]^m. [\text{B}]^n = \text{سرعت واکنش}$$

این رابطه را **قانون**

سرعت می گویند.

در این رابطه m و n
به ترتیب مرتبه ی واکنش را
نسبت به واکنش دهنده های
 A و B مشخص می کنند.
این مقادیر که می توانند
عددهایی درست یا اعشاری
باشند، به طور تجربی
به دست می آیند. k نیز
کمیتی تجربی است و **ثابت**
سرعت واکنش گفته
می شود.

دما

دما یکی از مهم ترین عوامل مؤثر بر سرعت واکنش های شیمیایی است. معمولاً افزایش دما سرعت واکنش های شیمیایی را افزایش می دهد. در یک لوله ی آزمایش مقداری آب سرد و در لوله ی آزمایش دیگری مقداری آب جوش وجود دارد. اگر در هر دو لوله ی آزمایش مقدار مساوی منیزیم (صیقل داده شده) اضافه شود، ملاحظه می شود که واکنش منیزیم با آب سرد بسیار کند ولی واکنش آن با آب جوش سریع تر روی می دهد. در هر دو حالت واکنش انجام شده به صورت زیر است:



تجربیات روزانه نیز نشان می دهند که با افزایش دما سرعت واکنش های شیمیایی زیاد می شود. به عنوان مثال، با نگاه داری مواد غذایی در یخچال سرعت فرایندهای شیمیایی منجر به فساد کند می شود، در حالی که گرمای شعله ی اجاق گاز سرعت فرایندهای شیمیایی منجر به پختن غذا را افزایش می دهد.



شکل ۷ منیزیم در آب سرد (آ) به کندی واکنش می‌کند، درحالی‌که در آب داغ (ب) با سرعت بیش‌تری با آب واکنش می‌دهد.

نظریه‌های سینتیک شیمیایی

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

آ - نظریه‌ی برخورد

ب - نظریه‌ی حالت گذار

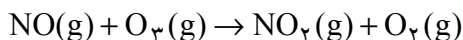
گرچه اساس هر دو نظریه، برخورد بین ذره‌های واکنش‌دهنده است ولی میان آن‌ها تفاوت‌هایی بنیادی وجود دارد.

نظریه‌ی برخورد

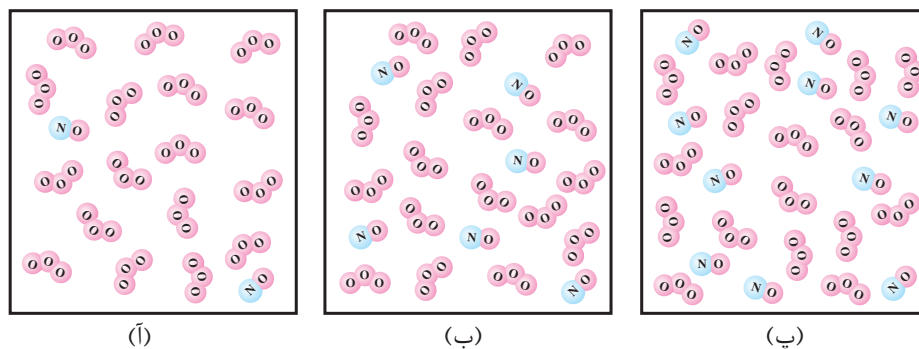
مطابق با این نظریه یک واکنش شیمیایی هنگامی روی می‌دهد که بین ذره‌های واکنش‌دهنده برخوردی مؤثر صورت گیرد. برخورد هنگامی مؤثر است و به تولید فراورده می‌انجامد که طی آن ذره‌های برخوردکننده جهت‌گیری مناسب و انرژی کافی داشته باشند. البته افزایش تعداد برخورد میان ذره‌ها نیز احتمال وقوع برخوردهای مؤثر را افزایش می‌دهد. (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 مولکول های O_3 ثابت ولی تعداد مولکول های NO افزایش یافته است.



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

فکر کنید

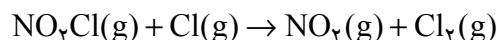
- ۱- با کمی دقت در شکل ۸ مشخص کنید که احتمال برخورد مولکول های NO با مولکول های O_3 از (آ) به (پ) چه تغییری کرده است؟
- ۲- اگر بتوان نتیجه گرفت که افزایش غلظت باعث افزایش تعداد برخوردها و در نتیجه افزایش سرعت واکنش می شود، باین وصف سرعت واکنش در کدام ظرف بیش تر است؟

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

جهت گیری مناسب ذره های برخوردکننده

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

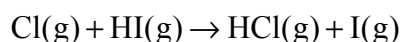
۱- واکنش زیر را در نظر بگیرید:



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

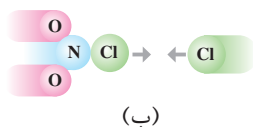
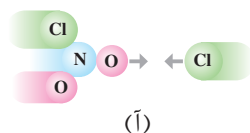
کدام جهت برای برخورد، به تولید فراورده می‌انجامد؟ چرا؟

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

از میان همه‌ی برخوردها فقط تعداد معدودی منجر به انجام واکنش می‌شود. این تعداد

افزون بر داشتن جهت گیری مناسب باید دارای انرژی کافی نیز باشند. برای درک اثر این عامل

بر سرعت واکنش‌های شیمیایی، واکنش $\text{NO(g)} + \text{O}_3\text{(g)} \rightarrow \text{NO}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$ را دوباره در نظر بگیرید. در

شکل ۹ برخوردها بین مولکول‌های واکنش دهنده از سه جهت مختلف نشان داده شده است.

مولکول‌های O_3 و NO دارای انرژی جنبشی هستند و در ظرف واکنش پیوسته با

یک دیگر برخورد می‌کنند. ولی همه‌ی برخوردهای بین مولکول‌های واکنش دهنده به

واکنش نمی‌انجامد، زیرا همه‌ی آن‌ها دارای انرژی کافی نیستند. همان‌طوری که در شکل

۹ دیده می‌شود، فقط برخوردهای a به واکنش می‌انجامد و فراورده را تولید می‌کند ولی

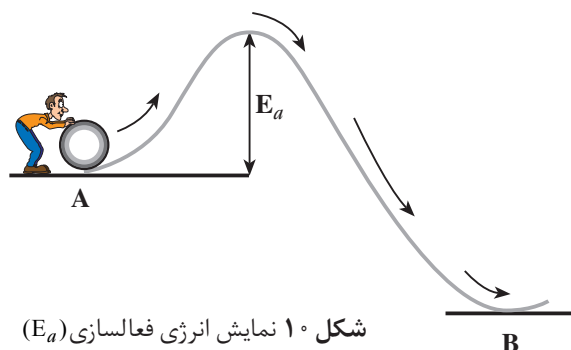
برخوردهای b و c فراورده‌ای تولید نمی‌کنند. (چرا؟)

به یک مثال توجه کنید. قطعه سنگی در نقطه‌ی A قرار دارد و شخصی می‌خواهد آن

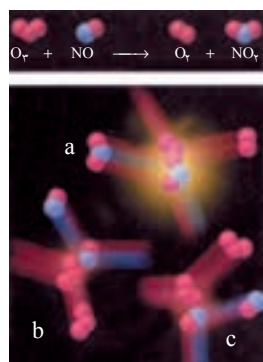
را به نقطه‌ی B منتقل کند ولی بین این دو نقطه یک قله وجود دارد، شکل ۱۰. برای

منتقل کردن قطعه سنگ از نقطه‌ی A به نقطه‌ی B قطعه سنگ 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 فعالساز (E_a)



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

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 فرآورده ها (حرکت از نقطه ی A به نقطه ی B) مقداری انرژی لازم است. این مقدار انرژی حداقل مقدار لازم برای شروع یک واکنش شیمیایی است و از آن با عنوان **انرژی فعالساز** یاد می شود. به نظر شما انرژی فعالساز 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.

بیش تر بدانید

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

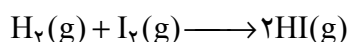
۱- نظریه ی برخورد برای واکنش های ساده در فاز گازی به کار می رود. از این نظریه نمی توان برای توجیه واکنش هایی استفاده کرد که در حالت محلول انجام می شوند. زیرا در حالت محلول فاصله ی بین ذره های واکنش دهنده کم است و نمی توان مانند فاز گازی ذره ها را جدا از یک دیگر و مستقل در نظر گرفت. ۲- در نظریه ی برخورد، ذره های واکنش دهنده به صورت گوی هایی سخت در نظر گرفته می شوند که برخوردی کشسان دارند، در صورتی که می دانیم ذره های واکنش دهنده ضمن مبادله ی انرژی بر یک دیگر نیز اثر می گذارند.

۲- در نظریه ی برخورد، 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 ی انجام واکنش نقش دارند.

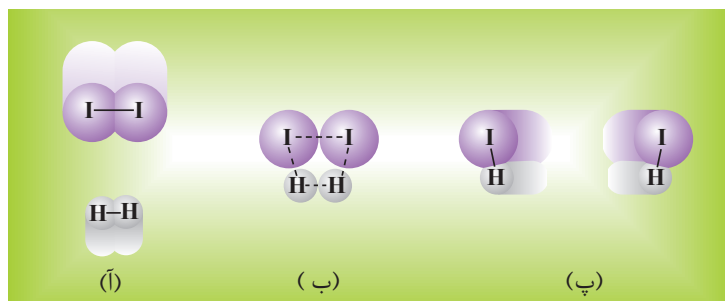
۴- با استفاده از نظریه ی برخورد فقط می توان گفت که انرژی فعالساز وجود دارد ولی نمی توان مقدار آن را محاسبه کرد.

نظریه ی حالت گذار

در نظریه ی حالت گذار برخی از نارسایی های نظریه ی برخورد برطرف شده است. از جمله آن که این مدل افزون بر واکنش در فاز گازی برای فاز محلول نیز قابل استفاده است. واکنش $H_2(g)$ با $I_2(g)$ را در نظر بگیرید:



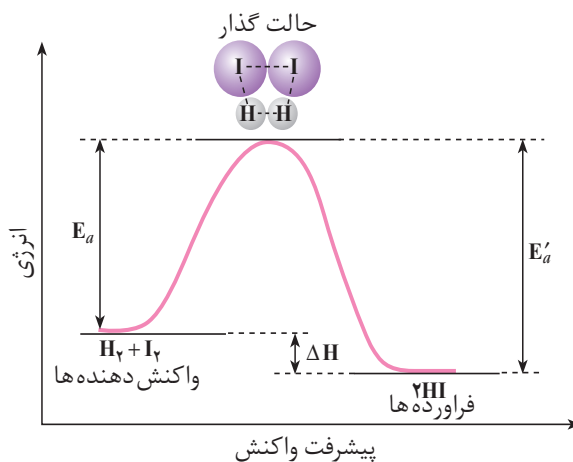
وقتی مولکول های واکنش دهنده یعنی H_2 و I_2 با هم برخورد کنند، مدت زمانی در کنار یک دیگر قرار می گیرند. در این هنگام (یعنی هنگام برخورد) پیوندهای موجود در ذره های واکنش دهنده دچار دگرگونی می شوند. به واقع پیوندهای اولیه ی آن ها تا حدودی سست شده، تشکیل پیوندهای تازه ای خودنمایی می کند، شکل ۱۱.



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

همان طوری که ملاحظه می‌کنید برای تشکیل مولکول‌های HI پیوندهای $H-H$ و $I-I$ به تدریج شکسته و پیوند $H-I$ 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. پیچیده فعال گونه‌ی بسیار ناپایداری است. از این رو نمی‌توان آن را حین واکنش‌ها جداسازی و شناسایی کرد.

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



شکل ۱۲ نمودار انرژی برحسب پیشرفت واکنش برای واکنش $H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$. E_a انرژی فعالسازای این واکنش است. E'_a انرژی فعالسازای واکنش $2HI(g) \longrightarrow H_2(g) + I_2(g)$ 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 واکنش دهنده را دوباره تولید کنند. چنین واکنش‌هایی برگشت‌پذیر نامیده می‌شوند.

همان طوری که برای واکنش یاد شده در نمودار شکل ۱۲ دیده می شود، مقدار انرژی فعالسازی واکنش برگشت بیش تر از انرژی فعالسازی واکنش رفت است. از این رو سرعت واکنش برگشت کم تر از سرعت واکنش رفت است (چرا؟) تفاوت دو انرژی فعالسازی رفت و برگشت مقدار آنتالپی واکنش، ΔH ، را معین می کند.

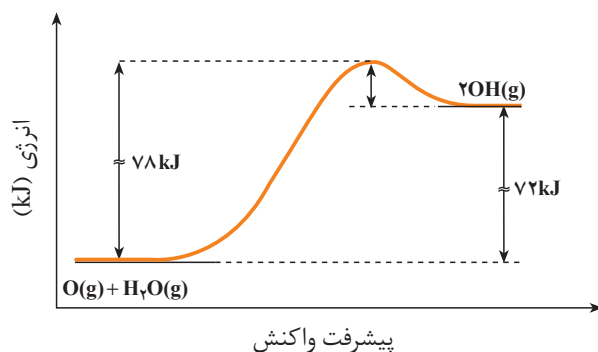
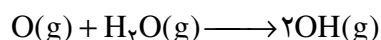
بنابراین می توان نتیجه گرفت که هر چه E_a برای یک واکنش کم تر باشد سرعت آن واکنش بیش تر است. در ضمن اگر (برگشت) $E_a < E_a$ (رفت) واکنش گرماده و اگر (برگشت) $E_a > E_a$ (رفت) واکنش گرماگیر خواهد بود.

فکر کنید

مخلوط هیدروژن-اکسیژن به شدت انفجاری و خطرناک است. اما می توان 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 می کنید؟

خود را بیازمایید

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



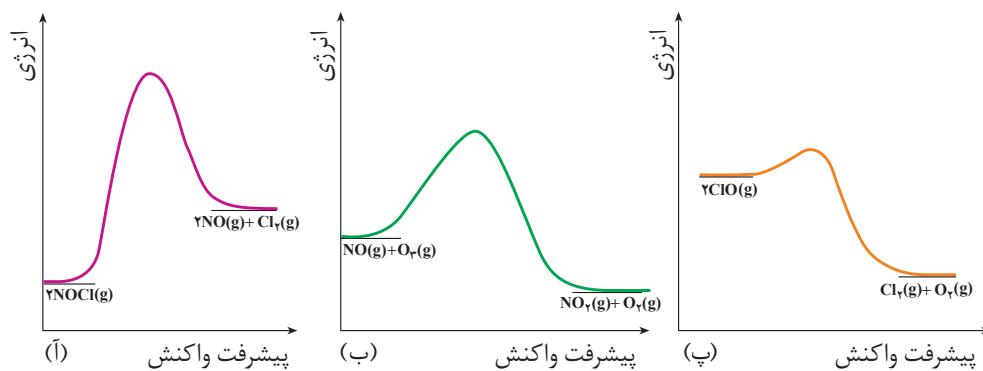
آ. آیا واکنش گرماده یا گرماگیر است؟

ب. چه رابطه ای میان ΔH و انرژی فعالسازی واکنش های رفت و برگشت وجود دارد؟

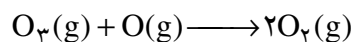
۲- هر یک از شکل های صفحه ی بعد به یک واکنش خاص تعلق دارد.

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

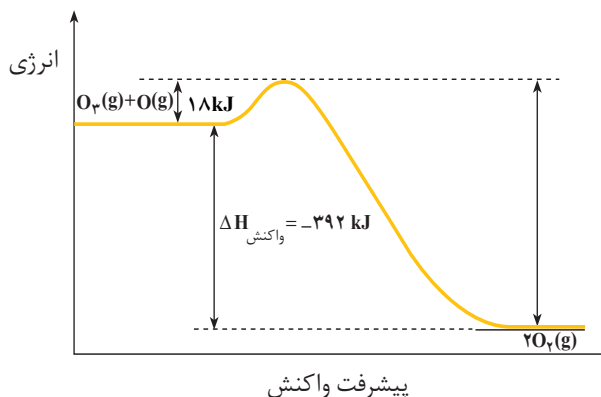
ب. سرعت کدام واکنش در شرایط یکسان بیش تر است؟ چرا؟



۳- واکنش زیر را در نظر بگیرید:

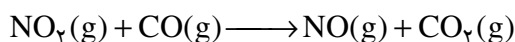


نمودار انرژی این واکنش به صورت زیر است. انرژی فعالسازی واکنش برگشت را محاسبه کنید.



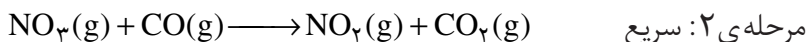
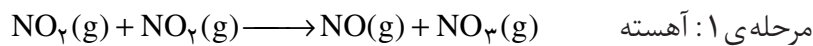
ساز و کار واکنش‌های شیمیایی

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 می شود:



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

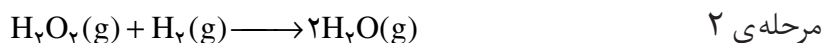
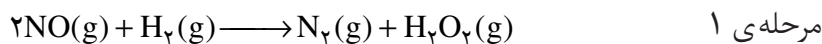
واکنش بنیادی واکنشی است یک مرحله‌ای که طی آن فراورده از برخورد مستقیم واکنش دهنده‌ها به دست می آید.

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

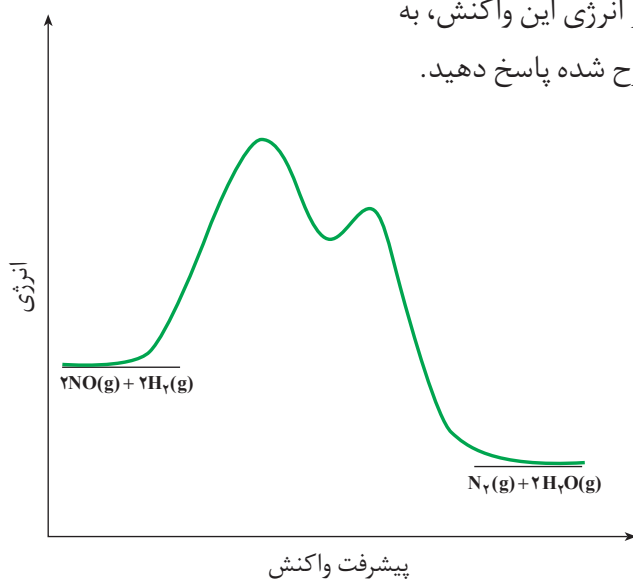
یک واکنش کلی اغلب از چند واکنش بنیادی تشکیل شده است. از این رو مرتبه‌ی واکنش‌های چندمرحله‌ای را باید به طور تجربی اندازه گیری کرد.

در واکنش‌های چندمرحله‌ای آهسته‌ترین مرحله، سرعت واکنش را در کنترل خود دارد. به این مرحله **تعیین کننده‌ی سرعت** می گویند.

سازوکار زیر برای یک واکنش پیشنهاد شده است:



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 کندتر است؟ چرا؟

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

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

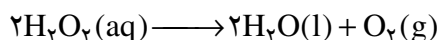
واسطه بنامیم، در این صورت گونه‌ی واسطه در این واکنش کدام است؟ در ضمن جای آن

روی نمودار کجاست؟

پاسخ خود را شرح دهید.

کاتالیزرها

آموختید که می‌توان با تغییر غلظت واکنش دهنده‌ها 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 اکسیژنه) را در نظر بگیرید:

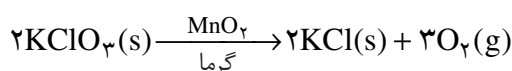


آب اکسیژنه در دمای اتاق با سرعت بسیار کمی تجزیه می‌شود، شکل ۱۳-آ. در صورتی که اگر به محلول واکنش اندکی آهن (II) سولفات جامد افزوده شود، واکنش با سرعتی چشم‌گیر به وقوع می‌پیوندد، شکل ۱۳-ب.

سرعت تجزیه‌ی محلول آب اکسیژنه را می‌توان با جمع‌آوری 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 است. 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 فراورده‌های حاصل از آن از نظر اقتصادی مقرون به صرفه 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 گرما حساس هستند و به سادگی در اثر گرما تجزیه می‌شوند. به همین دلیل اغلب مناسب‌تر است که برای افزایش سرعت واکنش‌های شیمیایی از کاتالیزرها استفاده کرد.

واکنش تجزیه‌ی پتاسیم کلرات بر اثر گرما را در نظر بگیرید. این واکنش با منگنز دی‌اکسید 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. همان گونه که مشاهده می‌شود کاتالیزگر از طریق کاهش انرژی فعالسازی سرعت واکنش را افزایش می‌دهد.

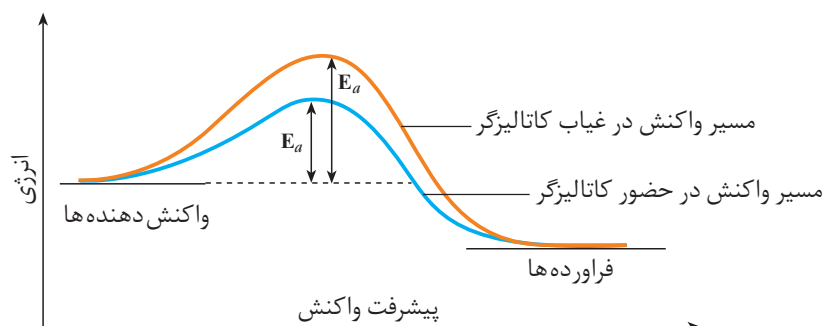


(آ)



(ب)

شکل ۱۳ واکنش تجزیه‌ی هیدروژن پراکسید در حضور محلول آبی دارای یون $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ به عنوان کاتالیزگر. (آ) پیش از افزایش محلول $\text{FeSO}_4(\text{aq})$ (ب) پس از افزایش محلول $\text{FeSO}_4(\text{aq})$.



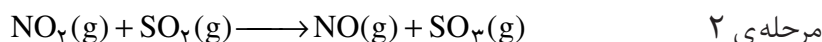
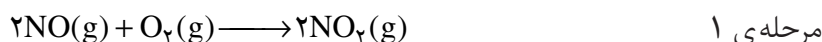
شکل ۱۴ اثر کاتالیزگر بر مسیر انجام شدن یک واکنش

انواع واکنش های کاتالیز شده

با توجه به نوع فاز کاتالیزگر و مواد واکنش دهنده، واکنش های کاتالیز شده به دو گروه همگن و ناهمگن تقسیم می شوند.

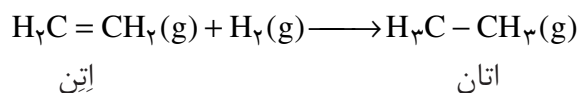
فکر کنید

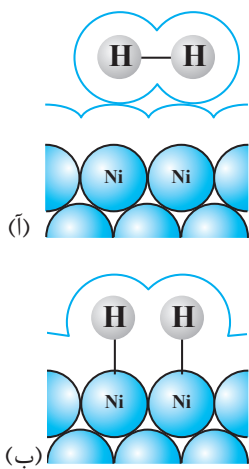
ساز و کار دو مرحله ای زیر را در نظر بگیرید.



معادله ی واکنش مرحله ی ۲ را در عدد ۲ ضرب کرده با معادله ی واکنش مرحله ی ۱ جمع کنید. با توجه به معادله ی کلی واکنش، هدف از انجام این واکنش تولید کدام ماده بوده است؟ کدام ماده نقش کاتالیزگر دارد؟ اگر در واکنشی کاتالیزگر و واکنش دهنده ها همگی در یک فاز باشند، به آن، واکنش کاتالیز شده ی همگن گفته می شود. آیا این واکنش، کاتالیز شده ی همگن است؟

یکی از واکنش های کاتالیز شده ی ناهمگن که در آن کاتالیزگر و واکنش دهنده ها در دو فاز گوناگون قرار دارند، واکنش افزایش مولکول H_2 به پیوند دوگانه در ترکیب های آلی سیر نشده (مانند آلکن ها) و تبدیل آن ها به یک ترکیب سیر شده (مانند آلکان ها) است. برای این منظور از فلزهایی مانند نیکل (Ni)، پلاتین (Pt) و پالادیم (Pd) استفاده می شود. به این واکنش هیدروژن دار شدن می گویند. واکنش هیدروژن دار شدن از جمله واکنش های مهم در صنعت نفت و به ویژه در صنایع غذایی (تهیه روغن های گیاهی جامد) به شمار می آید. ساده ترین مثال واکنش های هیدروژن دار کردن، تبدیل اِتن به اتان است.





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

این واکنش در غیاب کاتالیزگر بسیار آهسته انجام می شود 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 می شود. این فلزها با جذب مواد واکنش دهنده روی سطح خود واکنش هیدروژن دار شدن را کاتالیز می کنند.

جذب سطحی در سطح جامدها به دو صورت فیزیکی و شیمیایی انجام می شود، شکل ۱۵. در جذب فیزیکی ماده ی جذب شونده با سطح جاذب هیچ گونه پیوند شیمیایی تشکیل نمی دهد و تنها جاذبه هایی از نوع وان دروالسی ایجاد می شود، شکل ۱۵. آ. در صورتی که در جذب شیمیایی ماده ی جذب شونده با سطح جاذب پیوند شیمیایی تشکیل می دهد، شکل ۱۵. ب. آشکار است که جذب شیمیایی قوی تر از جذب فیزیکی است. در فرایند هیدروژن دار شدن این، جذب شیمیایی گاز هیدروژن روی سطح نیکل به واکنش سرعت می بخشد.

خود را بیازمایید

- در هر مورد نمودار انرژی بر حسب پیشرفت واکنش را روی یک کاغذ میلی متری رسم کنید.
- ۱- یک واکنش گرماگیر تک مرحله ای که آنتالپی آن $+10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ است.
 - ۲- یک واکنش دومرحله ای که در آن یک ترکیب واسطه تشکیل می شود و مرحله ی نخست آن گرماگیر و کل واکنش گرماده است.
 - ۳- یک واکنش تک مرحله ای که انرژی فعالسازی واکنش رفت و برگشت آن به ترتیب ۲۶ و ۴۳ کیلوژول بر مول است.
- اگر این واکنش در حضور کاتالیزگری انجام شود که انرژی فعالسازی واکنش رفت را به اندازه ی 15 kJ.mol^{-1} کاهش دهد، آنتالپی واکنش چه تغییری خواهد کرد؟ چرا؟

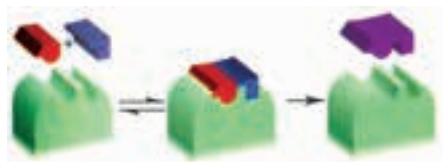
بیش تر بدانید

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

در بدن انسان مجموعه ای از واکنش های پیچیده انجام می شود. همه ی این واکنش ها باید با سرعت های کنترل شده و دقیقی انجام شوند تا انسان را زنده نگه دارند. آنزیم ها برای کنترل این واکنش ها نقش حیاتی دارند. بیش تر آنزیم ها پروتئین هایی با مولکول های 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 سوبسترا می‌گویند. با یک مدل ساده که به مدل قفل و کلید مشهور است می‌توان ویژه بودن عمل کاتالیزی آنزیم‌ها را نشان داد. در شکل زیر سوبسترا به صورتی که نشان داده شده است در جایگاه خاصی از آنزیم قرار می‌گیرد و واکنش مورد نظر به وقوع می‌پیوندد. این جایگاه خاص جایگاه فعال نامیده می‌شود.



نمایش ساده‌ای از شیوه‌ی عمل آنزیم‌ها به عنوان کاتالیزگرهای زیستی

تعادل شیمیایی



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

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
هیدرو کربنی چون متان
انجام داد؟ شیمی دان ها به
واکنش هایی که نمی توانند
در جهت برگشت پیش روند،
واکنش های برگشت ناپذیر
می گویند.

بی تردید شما نیز از دیدن مناظر زیبای طبیعت لذت می برید 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 برگشت پذیری

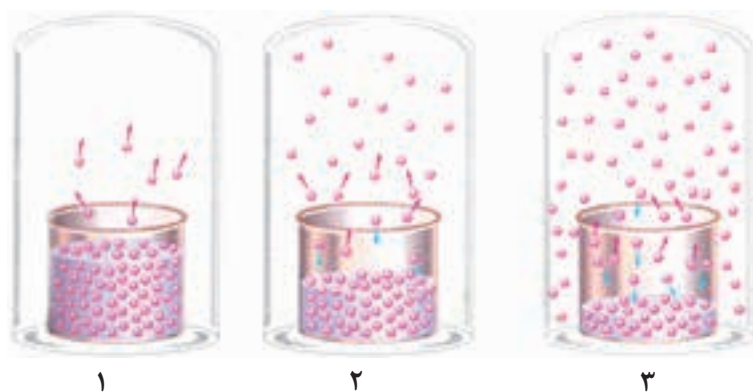
در سال‌های پیش، با نمک‌های آبپوشیده آشنا شدید. می‌دانید که در این نمک‌ها، تعداد معینی مولکول آب در ساختار بلور جای گرفته است. یکی از نمک‌های آبپوشیده، کبالت (II) کلرید ۶ آبه ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) است. این ترکیب صورتی رنگ بر اثر گرم شدن و از دست دادن مولکول‌های آب، آبی رنگ می‌شود.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

پ. در کدام شکل، سرعت تبخیر با سرعت میعان برابر شده است؟

ت. آیا برای برابر شدن سرعت تبخیر و میعان، 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 میعان است؟

تبادل های شیمیایی

با بررسی شکل های فکر کنید صفحه ی پیش پی بردیم که تبخیر یک مایع در محفظه ی بسته پس از مدتی به وضعیت ویژه ای می رسد؛ وضعیتی که در آن سرعت تبخیر با سرعت میعان برابر می شود. در این حالت، می گوییم که میان مایع و بخار آن **تبادل** برقرار شده است. تبادل میان یک مایع با بخار آن نمونه ای از **تبادل فیزیکی** است.



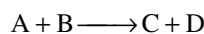
تغییرهایی که در این گونه تبادل ها رخ می دهند، تغییرهای فیزیکی هستند. چنین رفتاری در واکنش های شیمیایی برگشت پذیر نیز مشاهده می شود.

یکی از واکنش های شیمیایی برگشت پذیر مهم، واکنش گاز گوگرد دی اکسید با گاز اکسیژن و تشکیل گاز گوگرد تری اکسید است.

در تبادل شیمیایی



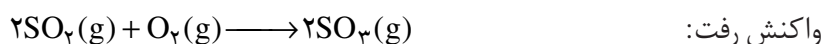
به واکنش



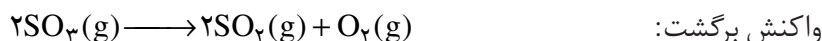
واکنش رفت و به واکنش



واکنش برگشت می گویند.



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

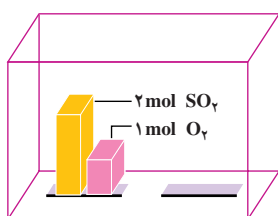


اکنون در نظر بگیرید که در ظرف واکنش، دو مول $SO_2(g)$ و یک مول $O_2(g)$ با هم مخلوط شده اند. در این حالت، تنها واکنش رفت انجام می شود، شکل ۱. آ. چون در شروع واکنش، غلظت $SO_2(g)$ و $O_2(g)$ زیاد است، واکنش رفت با سرعت انجام خواهد شد. برای این که واکنش برگشت انجام شود، باید دو مولکول گوگرد تری اکسید با هم برخورد کنند، اما در زمان شروع واکنش، غلظت گوگرد تری اکسید صفر است، بنابراین، سرعت واکنش برگشت صفر خواهد بود، شکل ۱. آ.

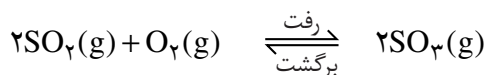
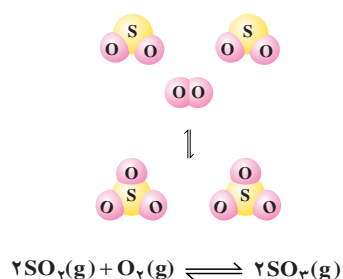
با گذشت زمان، به طور مرتب تعدادی از مولکول های واکنش دهنده (O_2 و SO_2) با هم واکنش می دهند که این موجب می شود غلظت واکنش دهنده ها به تدریج کاهش و غلظت فراورده (SO_3) به تدریج افزایش یابد. کاهش تدریجی غلظت واکنش دهنده ها منجر به کاهش تدریجی سرعت واکنش رفت و افزایش تدریجی غلظت فراورده، منجر به افزایش تدریجی سرعت واکنش برگشت می شود، شکل ۱. ب.

سرانجام، زمانی فرا می رسد که سرعت واکنش رفت با سرعت واکنش برگشت برابر می شود. در این حالت، می گویند که در سامانه ی $SO_2 - O_2 - SO_3$ تبادل برقرار شده است، شکل ۱. پ.

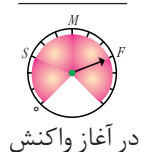
واکنش گاز گوگرد دی اکسید با گاز اکسیژن و تشکیل گاز گوگرد تری اکسید مرحله ی مهم در فرایند مجاورت برای تولید صنعتی ماده ی پرارزش سولفوریک اسید (H_2SO_4) است. واکنش یاد شده در مجاور کاتالیزگر پلاتین یا وانادیم پنتوکسید، $V_2O_5(s)$ ، انجام می شود. آیا می دانید که این اسید نخستین بار توسط چه کسی و چگونه تهیه شد؟ با جست و جو در شبکه ی جهانی وب پاسخ این پرسش را بیابید و نتیجه را در کلاس ارائه دهید.



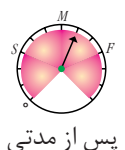
در زمان شروع، تنها واکنش میان مولکول های SO_2 و O_2 روی می دهد.



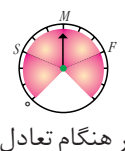
واکنش رفت



در آغاز واکنش

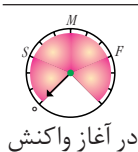


پس از مدتی

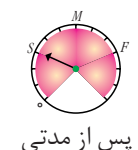


در هنگام تعادل

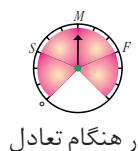
واکنش برگشت



در آغاز واکنش



پس از مدتی



در هنگام تعادل

(آ)

(ب)

(پ)

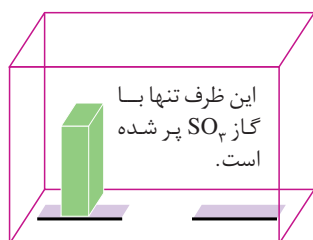
شکل ۱ بررسی سرعت واکنش تعادلی تشکیل گاز SO_3

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

برای این که نشان دهیم میان واکنش های رفت و برگشت، تعادل برقرار شده است از نماد [(بخوانید: در تعادل با) استفاده می کنیم. در تعادل، غلظت واکنش دهنده ها و فراورده ها ثابت می شود. از این رو، چنین به نظر می رسد که واکنش «متوقف» شده است، اما چنین نیست و هم چنان واکنش های رفت و برگشت در حال انجام شدن هستند. از این رو، می گویند، تعادل پویا است. یعنی در سطح میکروسکوپی، همواره تبدیل مواد به یک دیگر در حال انجام شدن است.

در برخی از کتاب ها برای نمایش تعادل به جای نماد [از نماد] استفاده می شود.

خود را بیازمایید



۱. مطابق شکل روبه رو، در یک دمای مشخص، ظرف

واکنش که در ابتدا فقط دارای گاز SO_2 بود، پس از مدتی

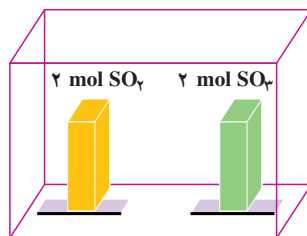
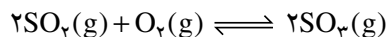
مطابق واکنش $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$

تجزیه شده تعادلی شامل گازهای SO_2 ، O_2 و SO_3 در آن

برقرار می شود. چگونگی برقراری تعادل را در این سامانه با

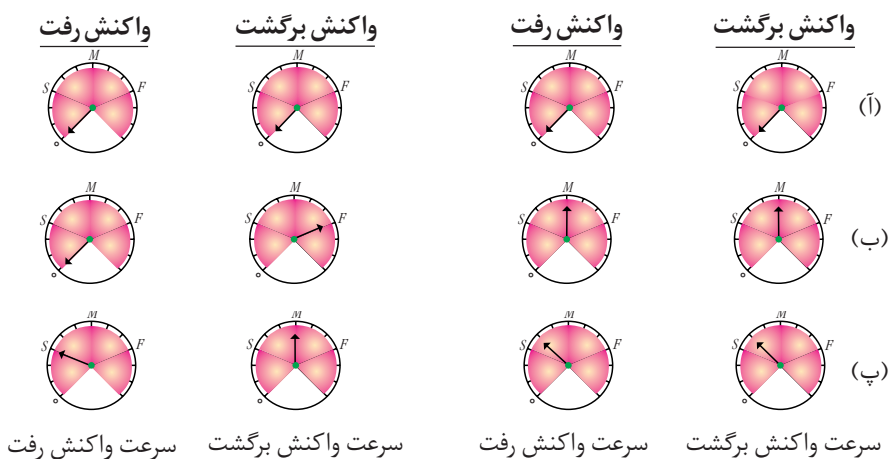
رسم شکل توضیح دهید.

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.

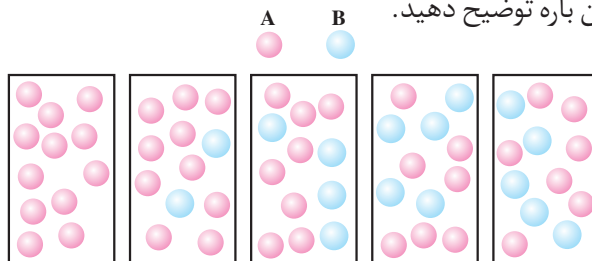


در آغاز واکنش

در هنگام تعادل



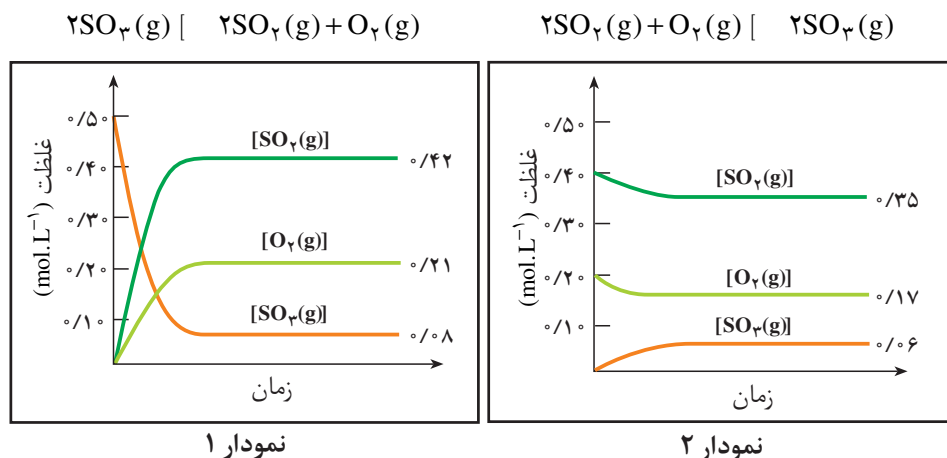
۳. شکل‌های زیر، واکنش فرضی $\text{A}(\text{g}) \longrightarrow \text{B}(\text{g})$ را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهند. آیا با توجه به ترتیب شکل‌ها از چپ به راست، میان گونه‌های A و B تعادل برقرار شده است؟ در این باره توضیح دهید.



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 اولیه ی $\text{SO}_2(\text{g})$ و $\text{O}_2(\text{g})$ صفر است؟

ب. در کدام نمودار، غلظت اولیه ی $\text{SO}_3(\text{g})$ 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).

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

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

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

چ. آیا می‌توان نتیجه گرفت 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

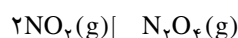
غلظت واکنش دهنده‌ها هر یک به توان ضریب استوکیومتری همواره مقدار ثابتی است؟

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

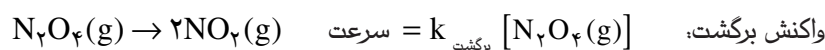
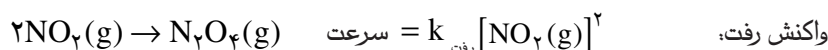
ح. اگر این رابطه، عبارت ثابت تعادل واکنش و مقدار عددی حاصل از جایگزین کردن غلظت‌های تعادلی در این عبارت ثابت تعادل باشد، آیا ثابت تعادل دارای یکا خواهد بود؟ آیا همواره یکای آن برای همه‌ی واکنش‌ها یکسان است؟

بیش‌تر بدانید

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



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



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

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

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:

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

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

مقدار ثابت، همان ثابت تعادل (K) است.

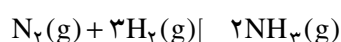
ثابت تعادل را با حرف K یا K_{eq} نشان می‌دهند.

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

فکر کنید

واکنش تشکیل آمونیاک را در نظر بگیرید. ثابت تعادل این واکنش در دمای اتاق

$$4.0 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \text{ است.}$$



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 این جا، 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 شرکت‌کننده در تعادل، در یک فاز هستند. برای نمونه، در تعادل $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ همه‌ی مواد شرکت‌کننده در تعادل، در یک فاز یعنی فاز گازی هستند. از این رو، این واکنش تعادلی جزو تعادل‌های همگن به شمار می‌رود. در **تعادل ناهمگن**، مواد شرکت‌کننده 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.



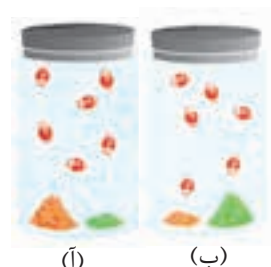
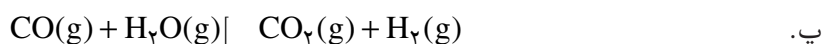
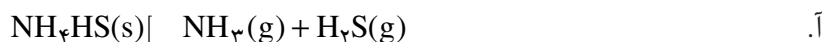
این تعادل، نمونه‌ای از یک تعادل ناهمگن سه‌فازی است. (این فازها کدامند؟) اکنون عبارت ثابت تعادل را برای تعادل یاد شده بنویسید. در هنگام نوشتن عبارت ثابت تعادل با مسأله‌ی تازه‌ای روبه‌رو می‌شوید. به‌طور کلی، موقع نوشتن عبارت ثابت تعادل از نوشتن غلظت مواد جامد یا مایع خالص صرف‌نظر می‌کنیم. از این رو، عبارت 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.

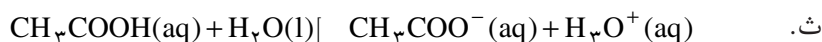
خود را بیازمایید

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



شکل ۲ اگر چه مقدار $\text{CaO}(\text{s})$ و $\text{CaCO}_3(\text{s})$ در حالت (آ) و (ب) متفاوت است، اما تا زمانی که دما 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 این رو، غلظت چنین ماده‌ای بدون توجه به مقدار آن ثابت خواهد بود.



محاسبه‌ی ثابت تعادل

پیش از این دیدید که با قرار دادن 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 $500^\circ C$ ، غلظت $N_2(g)$ ، $H_2(g)$ و $NH_3(g)$ به ترتیب برابر 0.11 ، 0.42 و 0.6 مول بر لیتر باشد، ثابت تعادل برابر $0.27 \text{ mol}^{-2} \cdot L^2$ خواهد شد، زیرا:

$$K = \frac{[NH_3(g)]^2}{[N_2(g)][H_2(g)]^3} = \frac{(0.11 \text{ mol} \cdot L^{-1})^2}{(0.6 \text{ mol} \cdot L^{-1})(0.42 \text{ mol} \cdot L^{-1})^3} = 0.27 \text{ mol}^{-2} \cdot L^2$$

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 $1/0^\circ L$ و با دمای $250^\circ C$ و 0.3° مول $PCl_5(g)$ وارد می‌شود. پس از برقراری تعادل $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ ، 0.26° مول $PCl_3(g)$ در محفظه وجود دارد. ثابت تعادل را در این دما حساب کنید.

پاسخ

نخست، غلظت اولیه‌ی هر سه گاز را حساب می‌کنیم.

$$[PCl_5(g)] = \frac{0.3^\circ \text{ mol}}{1/0^\circ L} = 0.3^\circ \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad [PCl_3(g)] = 0^\circ \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad [Cl_2(g)] = 0^\circ \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

با توجه به اطلاعات مسأله، می‌توانیم غلظت تعادلی $PCl_3(g)$ را حساب کنیم.

$$[PCl_3(g)] = \frac{0.26^\circ \text{ mol}}{1/0^\circ L} = 0.26^\circ \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

با توجه به این داده‌ها جدول زیر را رسم می‌کنیم.



0.3°	0°	0°	غلظت اولیه
?	?	?	تغییر غلظت
?	0.26°	?	غلظت تعادلی

چون در آغاز واکنش غلظت $PCl_3(g)$ برابر صفر و در تعادل غلظت آن برابر

0.26 mol.L^{-1} است، تغییری که در غلظت $\text{PCl}_3(\text{g})$ به وجود آمده، همان 0.26 mol.L^{-1} است. از آن جا که مطابق معادله ی واکنش، به ازای تشکیل ۱ مول $\text{PCl}_3(\text{g})$ ، ۱ مول $\text{Cl}_2(\text{g})$ نیز تشکیل می شود، نتیجه می گیریم که غلظت $\text{Cl}_2(\text{g})$ تولید شده با غلظت $\text{PCl}_3(\text{g})$ تولید شده برابر است. آشکار است که تغییر غلظت $\text{Cl}_2(\text{g})$ برابر 0.26 mol.L^{-1} خواهد شد. از سوی دیگر با توجه به معادله ی موازنه شده می توان گفت که برای تولید ۱ مول $\text{PCl}_3(\text{g})$ باید ۱ مول $\text{PCl}_5(\text{g})$ مصرف شود، از این رو، تغییر غلظت $\text{PCl}_5(\text{g})$ برابر 0.26 mol.L^{-1} خواهد شد. بنابراین، غلظت تعادلی $\text{PCl}_5(\text{g})$ برابر 0.4 mol.L^{-1} می شود.

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



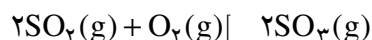
غلظت اولیه	۰	۰	۰/۳۰
تغییر غلظت	+۰/۲۶	+۰/۲۶	-۰/۲۶
غلظت تعادلی	۰/۲۶	۰/۲۶	۰/۰۴

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

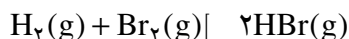
$$K = \frac{[\text{PCl}_3(\text{g})][\text{Cl}_2(\text{g})]}{[\text{PCl}_5(\text{g})]} = \frac{(0.26 \text{ mol.L}^{-1})(0.26 \text{ mol.L}^{-1})}{(0.4 \text{ mol.L}^{-1})} = 0.169 \text{ mol.L}^{-1}$$

خود را بیازمایید

۱- در محفظه ای به حجم 10 L در یک دمای معین 25°C مول $\text{SO}_2(\text{g})$ و 20°C مول O_2 باهم واکنش می دهند. پس از برقراری تعادل، 16°C مول $\text{SO}_3(\text{g})$ در محفظه وجود دارد. در این دما، ثابت تعادل را حساب کنید. معادله ی واکنش انجام شده عبارت است از:



۲- مخلوطی دارای $1/37$ گرم $\text{H}_2(\text{g})$ و $7/31$ گرم $\text{Br}_2(\text{g})$ در محفظه ای به حجم $2/0 \text{ L}$ و با دمای 427°C باهم واکنش می دهند. پس از برقراری تعادل، 57°C گرم $\text{H}_2(\text{g})$ در محفظه وجود دارد. در این دما، ثابت تعادل را حساب کنید. معادله ی واکنش انجام شده به صورت روبه رو است:



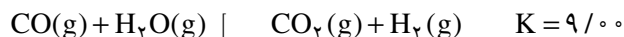
محاسبه ی غلظت های تعادلی

در قسمت قبل چگونگی محاسبه ی 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 درنظر بگیرید:



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

پاسخ

نخست، غلظت اولیه‌ی مواد شرکت‌کننده 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 $1/00$ مول از هر واکنش‌دهنده، $1/00$ مول از هریک از فراورده‌ها تشکیل می‌شود. از این‌رو، اگر تغییر غلظت گاز CO (و نیز بخار آب) برای رسیدن به تعادل را $-x$ درنظر بگیریم، میزان تغییر غلظت هریک از گازهای CO_2 و H_2 برای رسیدن به تعادل $+x$ خواهد شد. این اطلاعات را در جدولی وارد می‌کنیم.



$1/00$	$1/00$	0	0	غلظت اولیه
$-x$	$-x$	$+x$	$+x$	تغییر غلظت
$1/00 - x$	$1/00 - x$	x	x	غلظت تعادلی

غلظت‌های تعادلی را در عبارت ثابت تعادل قرار می‌دهیم:

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

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

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

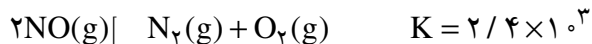
با مشخص شدن x ، غلظت‌های تعادلی را حساب می‌کنیم:

$$[\text{CO}_2(\text{g})] = [\text{H}_2(\text{g})] = 0.75 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{CO}(\text{g})] = [\text{H}_2\text{O}(\text{g})] = 1.00 - 0.75 = 0.25 \text{ mol.L}^{-1}$$

خود را بیازمایید

۱- واکنش زیر را در نظر بگیرید.



چنانچه در محفظه‌ای به حجم $1/00 \text{ L}$ در دمای 2000°C مقدار $3/00 \text{ mol}$ $\text{NO}(\text{g})$

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

۲- در دمای 150°C ، ثابت تعادل واکنش $2\text{IBr}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g})$ برابر 28°

است. اگر $103/4^\circ \text{C}$ گرم IBr در محفظه‌ای به حجم $3/00 \text{ L}$ وارد شود، چند مول از هریک از

گونه‌های شرکت کننده در تعادل وجود خواهد داشت؟

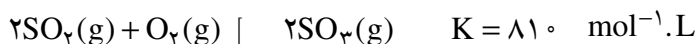
تفسیر ثابت تعادل

تا این جا 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.

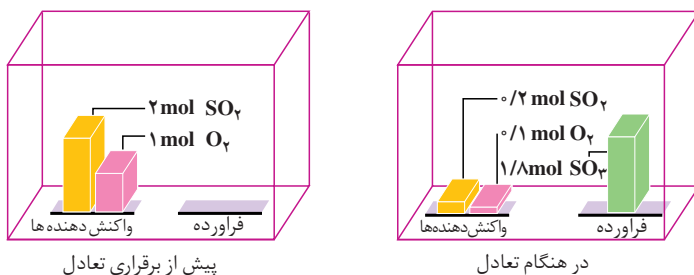


چنانچه در ظرفی به حجم $1/00 \text{ L}$ مقدار $2/00 \text{ mol}$ گاز گوگرد دی‌اکسید و $1/00 \text{ mol}$

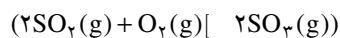
گاز اکسیژن باهم مخلوط شوند، پس از برقراری تعادل، مقدار گاز SO_3 از مقدار دو گاز دیگر

بیش تر خواهد بود. به بیان دیگر، مقدار قابل توجهی از واکنش دهنده‌ها به فراورده تبدیل

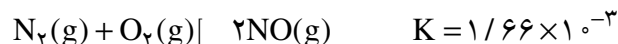
شده‌اند. در این حالت، می‌گوییم تعادل در سمت راست یا سمت فراورده‌ها قرار دارد، شکل ۳.



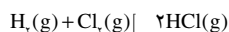
شکل ۳ برقراری تعادل در سامانه‌ی $\text{SO}_2 - \text{O}_2 - \text{SO}_3$



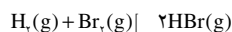
مقدار عددی ثابت تعادل برای واکنش گاز نیتروژن با گاز اکسیژن و تشکیل گاز نیتروژن مونواکسید در دمای 2027°C برابر $10^{-3} \times 1/66$ است.



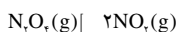
واکنش‌های متفاوت،
ثابت‌های تعادل متفاوتی
دارند. برای نمونه، به موارد
زیر توجه کنید.



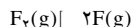
(در دمای 27°C) $K = 4/0 \times 10^{27}$



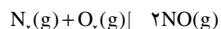
(در دمای 27°C) $K = 1/9 \times 10^{27}$



(در دمای 100°C) $K = 0/21$

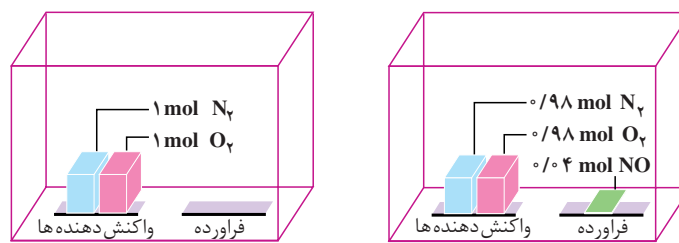


(در دمای 727°C) $K = 1/2 \times 10^{-2}$



(در دمای 25°C) $K = 1 \times 10^{-27}$

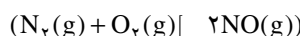
چنان چه در ظرفی به حجم $1/0^{\circ}\text{L}$ مقدار $1/0^{\circ}$ مول گاز نیتروژن و $1/0^{\circ}$ مول گاز اکسیژن مخلوط شود، پس از برقراری تعادل، مقدار ناچیزی گاز نیتروژن مونواکسید تشکیل می‌شود. به بیان دیگر، مقدار کمی از واکنش دهنده‌ها به فراورده تبدیل شده است. در این حالت، می‌گوییم تعادل در سمت چپ یا سمت واکنش دهنده‌ها قرار دارد، شکل ۴.



پیش از برقراری تعادل

در هنگام تعادل

شکل ۴ برقراری تعادل در سامانه $\text{N}_2 - \text{O}_2 - \text{NO}$

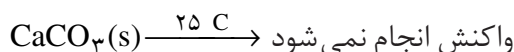


از سوی دیگر، گاهی اوقات با واکنش‌هایی روبه‌رو می‌شویم که مقدار عددی ثابت تعادل آن‌ها «بسیار بزرگ» یا «بسیار کوچک» است. برای نمونه، به واکنش گاز هیدروژن و گاز اکسیژن و تشکیل بخار آب توجه کنید:



چنان چه $2/0^{\circ}$ مول گاز هیدروژن با $1/0^{\circ}$ 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 واکنش دهنده به طور کامل مصرف می‌شود. به طور کلی، اگر مقدار عددی ثابت تعادل واکنشی بسیار بزرگ باشد، آن واکنش تا کامل شدن یا مرز کامل شدن پیش می‌رود. در این صورت، می‌توان با بهره‌گیری از اصول استوکیومتری، محاسبه‌های کمی را برای واکنش یاد شده 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 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ و $\text{CaO}(\text{s})$ 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.



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.



مجسمه‌ی مرمرین حضرت داوود (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 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ در دمای 25°C است. سنگ‌های مرمر $\text{CaCO}_3(\text{s})$ تقریباً خالص هستند.

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

فکر کنید

۱- در شکل سمت راست، تصویر چهار احتمال متفاوت برای واکنش فرضی $A \rightarrow B$ 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.

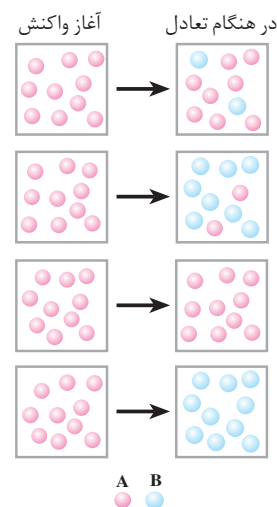
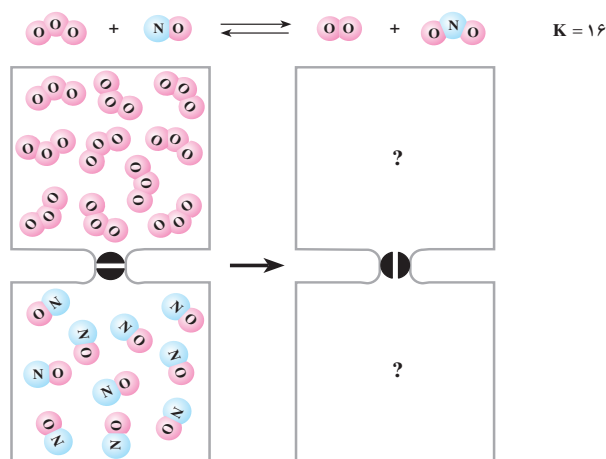
آ- تعادل در سمت چپ قرار دارد.

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.

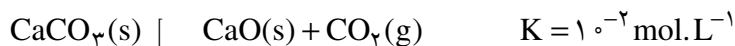


تصویر مخلوط را پس از برقراری تعادل رسم کنید.

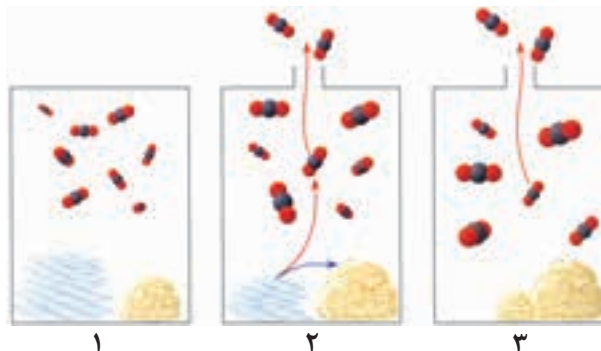
توجه: حجم هر محفظه را یک لیتر و هر ذره را هم ارز 1 mol در نظر بگیرید.

۳- در صنعت، از گرما دادن به کلسیم کربنات جامد در کوره‌ای با دمای حدود

827°C ، کلسیم اکسید جامد را به دست می‌آورند.



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



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

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

پ. در کدام شکل، واکنش کامل شده است؟

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

می‌کنید؟

پیش‌بینی جهت پیشرفت واکنش

فرض کنید که $2/00$ مول $\text{H}_2(\text{g})$ ، $1/00$ مول $\text{N}_2(\text{g})$ و $2/00$ مول $\text{NH}_3(\text{g})$ در

محفظه‌ای به حجم $1/00 \text{ L}$ در دمای 500°C باهم مخلوط شود. به نظر شما برای برقراری

تعادل، $\text{N}_2(\text{g})$ با $\text{H}_2(\text{g})$ واکنش می‌دهد و $\text{NH}_3(\text{g})$ را تولید می‌کند، یا این که $\text{NH}_3(\text{g})$

تجزیه می‌شود و بر اثر آن $\text{N}_2(\text{g})$ و $\text{H}_2(\text{g})$ تشکیل می‌شود؟ وقتی غلظت واکنش دهنده‌ها و

فرآورده‌ها در عبارت ثابت تعادل قرار می‌گیرد، آن چه به دست می‌آید، **خارج قسمت واکنش**

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



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

از مقایسه‌ی Q و K درمی‌یابیم 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 و K یکی می‌شود ($Q = K$). به بیان دیگر، K حالت ویژه‌ای از Q است. چنانچه غلظت‌های مولار $H_2(g)$ ، $N_2(g)$ و $NH_3(g)$ را در عبارت ثابت تعادل قرار دهیم، به عدد $L^2 \cdot mol^{-2} \cdot 5$ می‌رسیم، زیرا:

$$\frac{[NH_3(g)]^2}{[N_2(g)][H_2(g)]^3} = \frac{(2/5 \cdot mol \cdot L^{-1})^2}{(1/5 \cdot mol \cdot L^{-1})(2/5 \cdot mol \cdot L^{-1})^3} = 5 \cdot mol^{-2} \cdot L^2$$

ثابت تعادل برای واکنش تعادلی $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ در دمای $500^\circ C$

برابر $L^2 \cdot mol^{-2} \cdot 5$ است. بنابراین، خارج قسمت $\frac{[NH_3(g)]^2}{[N_2(g)][H_2(g)]^3}$ باید از 5 به

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 این رو، 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 واکنش‌دهنده‌هاست، صورت خارج قسمت واکنش برابر صفر می‌شود. از این رو، $Q = 0$. به تدریج که واکنش پیش می‌رود، غلظت فراورده‌ها افزایش و غلظت واکنش‌دهنده‌ها کاهش می‌یابد و در نتیجه مقدار Q زیاد خواهد شد. در لحظه‌ای که همه‌ی واکنش‌دهنده‌ها به فراورده‌ها تبدیل می‌شود (واکنش کامل است) مقدار Q بی‌نهایت خواهد شد. (چرا؟)

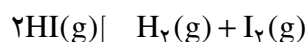
در شرایطی که Q کم‌تر از K است، تعادل در صورتی برقرار می‌شود که واکنش رفت در مقایسه با واکنش برگشت به میزان بیش‌تری روی دهد تا سرانجام Q با K برابر شود.

فکر کنید

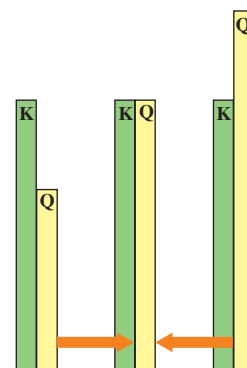
برای یک واکنش تعادلی اگر مقدار Q بیش‌تر از K باشد، لازمه‌ی برقراری تعادل وقوع چه تغییری در میزان انجام شدن واکنش‌های رفت یا برگشت است؟

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 $0/5$ ، $3/0$ و $3/5$ مولار



مقایسه‌ی مقدار Q و K و تعیین جهت پیش‌روی 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.

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

با مقایسه‌ی 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 1000°C ثابت تعادل واکنش $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ برابر $3/6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$ است. در کدام حالت داده شده، مخلوط در تعادل نیست؟ در این مورد، جهت پیشرفت واکنش تا رسیدن به تعادل را مشخص کنید.

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

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

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

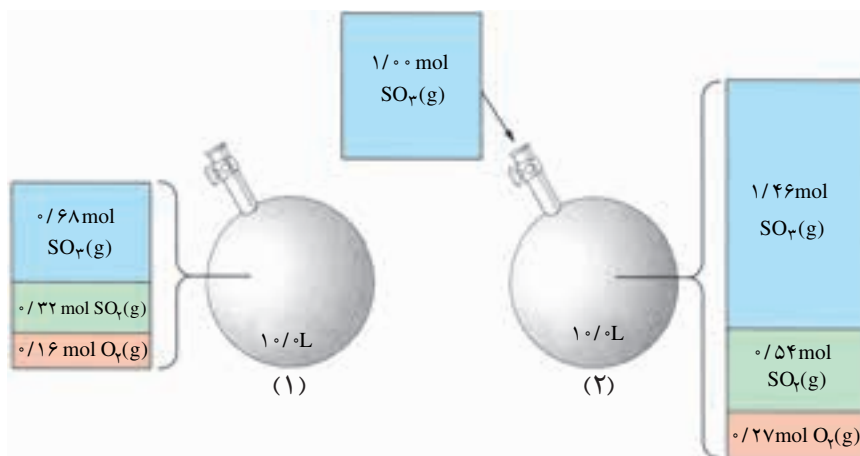
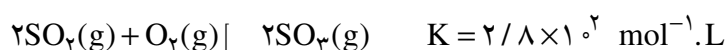
عوامل مؤثر بر تعادل

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

فکر کنید

در ظرفی به حجم ثابت $1/0 \text{ L}$ و در دمای 727°C تعادل صفحه‌ی بعد برقرار است. به

شکل زیر نگاه کنید.



پس از بررسی دقیق شکل یاد شده به پرسش های مطرح شده پاسخ دهید.
آ. جدول زیر را کامل کنید.

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

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

پ. افزایش غلظت کدام یک از گونه ها از آن چه انتظار می رود، کم تر است؟ از این

موضوع، چه نتیجه ای می گیرید؟

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

این جابه جایی بر ثابت تعادل اثر می گذارد؟

ث. سرعت واکنش های رفت و برگشت ضمن افزودن $\text{SO}_2(\text{g})$ چه تغییری خواهد

کرد؟ پس از برقراری تعادل جدید، سرعت واکنش های رفت و برگشت چگونه خواهد شد؟

ج. بر اثر افزوده شدن $\text{SO}_2(\text{g})$ ، خارج قسمت واکنش (Q) چه تغییری خواهد کرد؟

با توجه به این تغییر، جهت جابه جایی تعادل را مشخص کنید.

همان طور که ملاحظه می کنیم، تعادل در برابر تغییر غلظت از خود عکس العمل

نشان می دهد. به این ترتیب چنان چه عاملی موجب برهم زدن حالت تعادلی یک سامانه

شود، سامانه در جهتی جابه جا می شود که با عامل مزاحم مقابله کرده، تا آن جا که امکان



هنری لویی لوشاتلیه
(۱۸۵۰-۱۹۳۶)

شیمی فیزیک دان و
مهندس فرانسوی. وی در
سال ۱۸۸۴ یکی از
مهم ترین مفاهیم در مبحث
تعدادل های شیمیایی را
مطرح کرد. او علاقه ی
زیادی به ارتباط علم و
صنعت داشت.

دارد اثر آن را برطرف کند. بدین ترتیب در سامانه ی یاد شده یک تعادل جدید برقرار می شود.
این توجیه را نخستین بار لوشاتلیه شیمی دان فرانسوی بیان کرد. بیانی که امروزه
اصل لوشاتلیه گفته می شود.

نمونه ی حل شده

تعدادل $2SO_3(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g)$ در ظرفی با حجم ثابت و در دمای $727^\circ C$
برقرار شده است. اثر هریک از تغییرهای زیر را بر تعدادل 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، تعدادل را در جهت مصرف آن جابه جا می کند. در
این حالت، تعدادل با جابه جا شدن به راست، می تواند مقداری از $O_2(g)$ را مصرف کند.
بنابراین، تعدادل به راست جابه جا می شود.
ب. به طور کلی، خارج کردن یک ماده، تعدادل را در جهت تولید آن جابه جا می کند.
در این حالت، تعدادل با جابه جا شدن به چپ، می تواند مقداری از کمبود $SO_2(g)$ را جبران
کند. بنابراین، تعدادل به چپ جابه جا می شود.

خود را بیازمایید

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

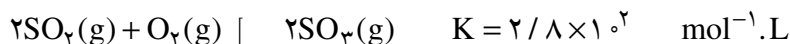
آ. افزودن $N_2(g)$ ب. خارج کردن $NH_3(g)$ پ. خارج کردن $H_2(g)$

اثر تغییر فشار

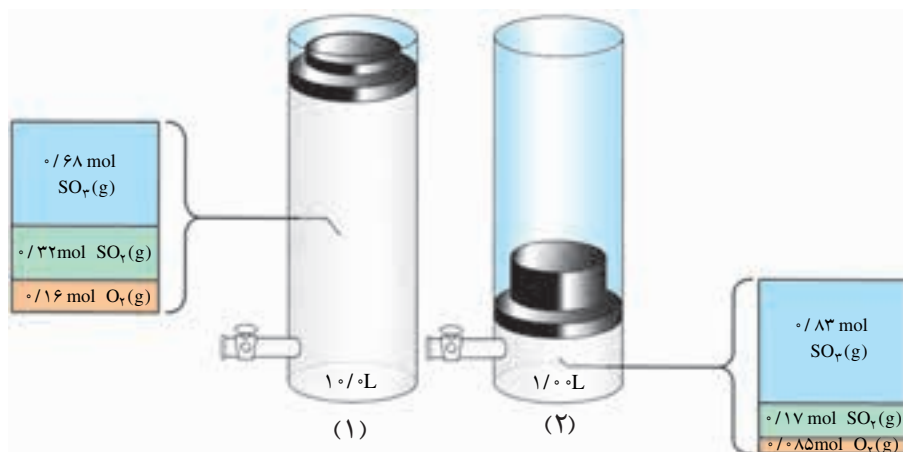
یکی از روش هایی که می توان به کمک آن فشار یک سامانه ی گازی در حال تعادل را
در دمای ثابت تغییر داد، تغییر حجم سامانه است. برای نمونه، با تغییر حجم یک سیلندر
می توان فشار آن را تغییر داد. آشکار است که با کاهش حجم، فشار زیاد و با افزایش حجم،
فشار کم می شود.

فکر کنید

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



مطابق شکل زیر، بر اثر 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. بر اثر 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 $2\text{HI(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{(g)} + \text{I}_2\text{(g)}$ اثری بگذارد؟

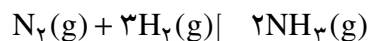
چرا؟

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 ۱/۰۰ لیتری

به یک ظرف ۲/۰۰ 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،

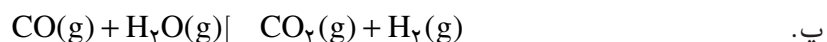
تعادل برای جبران کاهش فشار به سمت تعداد مول گاز بیش‌تر جابه‌جا می‌شود. در واقع

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.

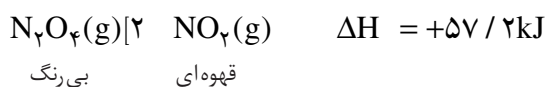
خود را بیازمایید

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

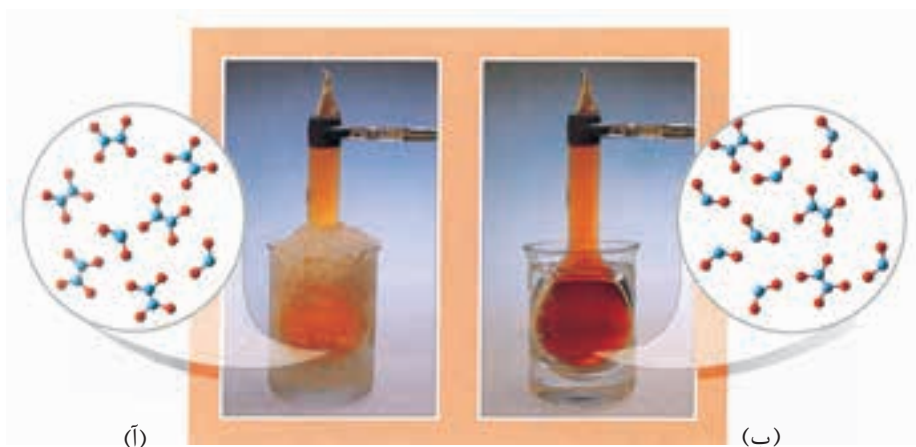


اثر تغییر دما

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، پررنگ‌تر از رنگ مخلوط درون محفظه‌ی واکنش در مخلوط آب و یخ، شکل ۵-آ، است. با دقت به این دو شکل نگاه کنید. در کدام حالت، تعداد مولکول‌های $\text{NO}_2(\text{g})$ بیش‌تر است؟ در کدام حالت، تعداد مولکول‌های $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ بیش‌تر است؟ آیا با توجه به این شکل می‌توانید جهت جابه‌جایی تعادل هنگام سرد کردن یا گرم کردن مخلوط واکنش را مشخص کنید؟



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

به‌طورکلی، هرگاه دما افزایش یابد، تعادل در جهتی جابه‌جا می‌شود که گرما را جذب کند. در واکنش گرماگیری، مانند تعادل $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ با $\text{NO}_2(\text{g})$ ، گرما در صورتی

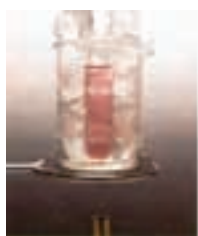
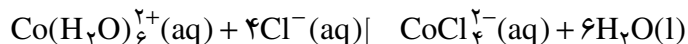
جذب می شود که واکنش دهنده ها به فراورده ها تبدیل شود. به این معنا که افزایش دما موجب جابه جایی تعادل به سمت راست و در نتیجه افزایش مقدار K می شود. بنابراین، در تعادل یادشده افزایش دما به تشکیل مقدار بیش تری $\text{NO}_2(\text{g})$ می انجامد، شکل ۵-ب. در واکنش های گرماده، عکس این وضعیت روی می دهد. آیا 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 گرماگیر، 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

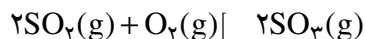


آبی رنگ

آیا این واکنش گرماده یا گرماگیر است؟ چرا؟

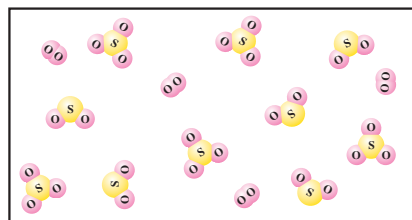
۲- آ. تعادل زیر را در نظر بگیرید. با افزایش دما مقدار K چه تغییری کرده است؟ آیا

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



دما (C)	K ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$)
۲۵	4.0×10^{24}
۲۲۷	2.5×10^{10}
۴۳۶	2.5×10^4

ب. دانش آموزی شکل روبه رو را برای نمایش



مخلوط تعادلی این سه گاز در دمای 436°C رسم کرده است. آیا او تعداد مولکول های SO_3 را درست کشیده است؟ (فرض کنید حجم ظرف ۱ L و هر مولکول نشان دهنده ی $4 \times 10^{-23} \text{ mol}$ از هر ماده است).

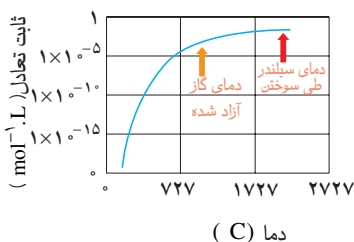
پ. اگر دمای واکنش تا 1027°C افزایش یابد، مخلوط تعادلی در چه جهتی جابه‌جا خواهد شد؟

۳- تعادل روبه‌رو را در نظر بگیرید.
 $2\text{A(g)} \rightleftharpoons \text{B(g)}$
 با توجه به داده‌های جدول زیر گرماده یا گرماگیر بودن این واکنش را معلوم کنید.

دما (C)	تعادلی [A]	تعادلی [B]
۲۰۰	۰/۰۱	۰/۸۴
۳۰۰	۰/۱۷	۰/۷۶
۴۰۰	۰/۲۵	۰/۷۲

بیش‌تر بدانید

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



همان‌طوری که دیده می‌شود، این واکنش گرماگیر است. یعنی، هنگام تشکیل NO(g) از عنصرهای سازنده‌اش گرما جذب می‌شود. براساس اصل لوشاتلیه، با افزایش دما، تعادل به سمت راست جابه‌جا شده، مقدار بیش‌تری NO(g) تولید می‌شود. ثابت تعادل (K) برای تشکیل یک مول NO(g) از عنصرهای سازنده‌اش در دمای 27°C در حدود 10^{-15} است. با وجود این، در دمای 2127°C ، ثابت تعادل این واکنش 10^{-3} مرتبه بزرگ‌تر شده، به حدود 10^{-5} می‌رسد. نمودار سمت چپ، روند تغییر ثابت تعادل واکنش یاد شده را با دما نشان می‌دهد.

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

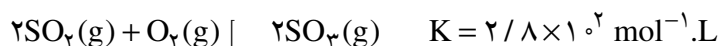
گازهایی که از سیلندر موتور خارج می‌شود، هنوز گرم است و احتمالاً دمایی در حدود 927°C دارد. همان‌گونه که در این نمودار می‌بینید، ثابت تعادل واکنش تشکیل NO(g) بسیار کوچک است. با وجود این، سرعت تبدیل NO(g) به $\text{N}_2(\text{g})$ و $\text{O}_2(\text{g})$ نیز آن‌قدر کم است که طی سرد شدن کامل

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

همان‌گونه که در کتاب شیمی (۲) اشاره شد، یکی از کاربردهای مبدل‌های کاتالیزی در خودروها افزایش سرعت تجزیه‌ی NO(g) به N_۲(g) و O_۲(g) در دمایی است که گازهای خروجی موتور دارد. امروزه، کاتالیزگرهای دیگری برای این واکنش به بازار عرضه شده‌است که در شرایط سخت درون خودرو، بسیار مؤثرتر عمل می‌کنند. با وجود این، دانشمندان و مهندسان همواره در جست‌وجوی مواد تازه‌ای هستند که کاتالیزگرهای مؤثرتری برای تجزیه‌ی اکسیدهای نیتروژن باشند.

اثر کاتالیزگر

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



غلظت‌های تعادلی گازهای SO_۲، O_۲ و SO_۳ در بود یا نبود کاتالیزگر به این شرط که دما ۷۲۷ C باشد، یکسان خواهد بود. اگرچه در مجاورت کاتالیزگر، تعادل سریع‌تر برقرار می‌شود.

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

فرایند هابر، نمونه‌ای از کاربرد واکنش‌های تعادلی در صنعت

آمونیاک ماده‌ی پرارزشی است که در تهیه‌ی کودهای شیمیایی، مواد منفجره و مواد شیمیایی صنعتی - تجاری بسیاری به کار می‌رود. طی سال‌های متمادی، تعدادی از شیمی‌دان‌ها تلاش کردند تا این ماده را از نیتروژن و هیدروژن تهیه کنند تا این که سرانجام، فریتس هابر 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

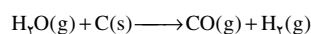


فريتس هابر
(۱۸۶۸-۱۹۳۴)

شیمی دان مشهور
آلمانی و برنده ی جایزه ی
نوبل شیمی در سال
۱۹۱۸. وی به همراه
کارل بوش دیگر شیمی دان
آلمانی این جایزه را به خاطر
تلاش برای ساختن آمونیاک
از واکنش $N_2(g)$ و
 $H_2(g)$ دریافت کرد.

آلمانی ها با تولید صنعتی
آمونیاک در سال ۱۹۱۳
موفق شدند به مواد منفجره
دست پیدا کنند. این
موفقیت آن ها را به پیروزی در
جنگ جهانی اول امیدوار
کرد. اگرچه طی بیش از ۴
سال جنگ و خون ریزی 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
می آید.



در ضمن، هیدروژن را
می توان از پالایش نفت خام
نیز به دست آورد.
در صنعت، آمونیاک را در
دمایی حدود $550^\circ C$ و
فشاری در گستره ی 15° تا
 35° اتمسفر در مجاورت
آهن و اکسیدهای فلزی مانند
 MgO و Al_2O_3 تهیه
می کنند.

بیش تر آمونیاک شود. از این رو، فرایند هابر تا آن جا که ممکن باشد، در فشارهای بالا انجام می شود.

از سوی دیگر، چون فرایند هابر گرماده است، کاهش دما، واکنش را در جهت تولید آمونیاک بیش تر جابه جا خواهد کرد. اما کاهش دما منجر به کاهش سرعت واکنش های رفت و برگشت می شود. بنابراین، اگرچه تولید آمونیاک در دماهای پایین مطلوب به نظر می رسد، با این حال تعادل آن قدر آهسته برقرار می شود که تهیه آمونیاک در عمل امکان پذیر نخواهد بود. به همین علت، این فرایند را در دماهای بالا انجام می دهند. 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 می شوند، نشان داده شده است.

افزودن کاتالیزگر موجب می شود که تعادل سریع تر برقرار شود. درواقع، کاتالیزگر کمک می کند تا در دماهای به نسبت کم تری، آمونیاک سریع تر تشکیل شود و در نتیجه $NH_3(g)$ به مقدار بیش تر و ارزان تر تولید شود.

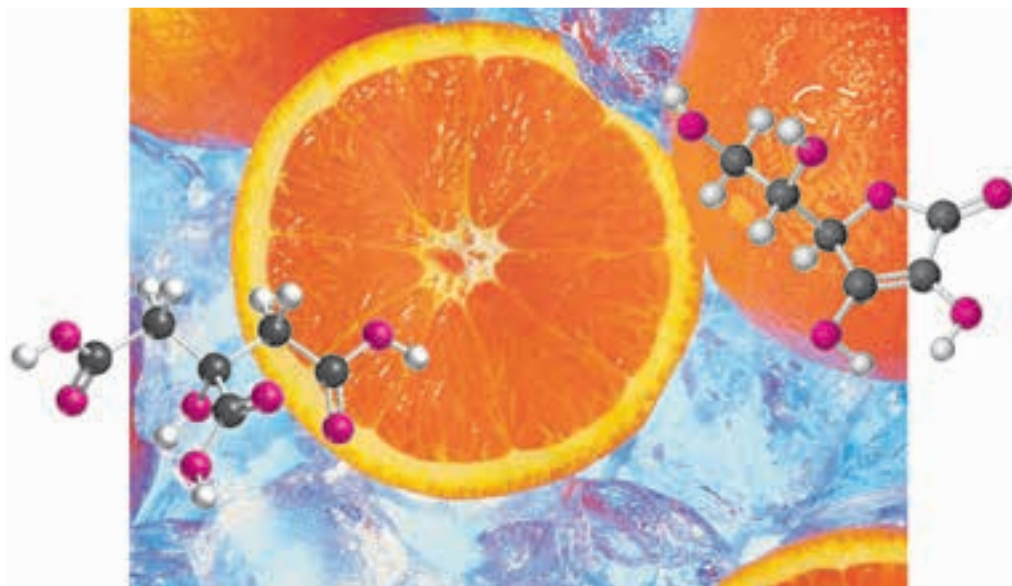
یکی از ویژگی های اصلی فرایند هابر، خارج کردن $NH_3(g)$ از محیط واکنش از طریق مایع کردن گاز آمونیاک است. با این کار تعادل به سمت کامل شدن پیش می رود. در ضمن $N_2(g)$ و $H_2(g)$ واکنش نکرده بازگردانی می شود.

جدول ۳ اثر دما و فشار بر مقدار آمونیاک تولید شده

دما ($^\circ C$)	K ($mol^{-2}.L^2$)	درصد مولی NH_3 در مخلوط تعادلی		
		$100^\circ atm$	$10^\circ atm$	$1^\circ atm$
۲۰۹	۶۵۰	۹۸	۸۲	۵۱
۴۶۷	۰/۵	۸۰	۲۵	۴
۷۵۸	۰/۰۱۴	۱۳	۵	۰/۵

بخش ۳

اسیدها و بازها



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

خوب و بد، زشت و زیبا، سایه و روشن و سرما و گرما زوج‌های متضادی هستند که رویارویی آن‌ها با یک‌دیگر به زندگی معنای ویژه‌ای بخشیده است. در شیمی نیز با زوج‌هایی از این دست روبه‌رو 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 مشاهدات علمی با چنین قالبی درک رفتار عناصرها 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 ما را
در حفظ محیط زیست
راستخ‌تر و تواناتر می‌کند.

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

جوهر لیمو (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. بی‌تردید 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 به‌ترتیب با گذاشتن □ یا × مشخص کنید. اگر مفهوم گفته‌ای برای شما ناآشناست 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 ماندی را روی پوست دست به‌وجود می‌آورد.
- ۳- اسیدها کاغذ لیت‌موس را آبی‌رنگ 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 $H^+(aq)$ به‌صورت آب پوشیده و با فرمول مولکولی $H_3O^+(aq)$ نیز یافت می‌شود.
- ۷- محلول همه‌ی 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- فسفریک 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 pH 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 $\text{pH} > 7$ 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 ی 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.

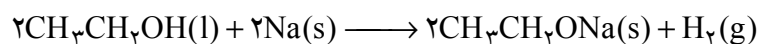
سرگذشت اسیدها و بازها

شیمی دان ها مدت ها پیش از آن که ساختار اسیدها و بازها شناخته شود، با ویژگی های هرکدام 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 لاووازیه اکسیژن را عنصر اصلی سازنده ی 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، فراگیر نبودن دیدگاه لاووازیه درباره ی اسیدها را به اثبات رساند. با این کشف، هیدروژن که در ساختار اسیدهای مورد نظر لاووازیه 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 می آید. به نظر می رسد که طی این واکنش به جای اتم هیدروژن در فرمول اسید، اتم سدیم قرار گرفته است. از این رو، با تعریف یاد شده می توان اتم هیدروژن در HCl را هیدروژن اسیدی نامید.

فکر کنید

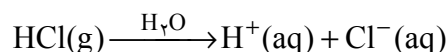
اتانول ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) که یک ترکیب آلی اکسیژن دار است مطابق معادله ی شیمیایی زیر با فلز سدیم واکنش می کند. با توجه به تعریف هیدروژن اسیدی، کدام یک از اتم های هیدروژن موجود در اتانول را می توان اسیدی به شمار آورد؟ از این مثال چه نتیجه ای می گیرید؟



با انجام مشاهده های بیش تر و دقیق تر و پیشرفت مباحث نظری شیمی، در اواخر قرن نوزدهم و اوایل قرن بیستم مدل های نظری پیچیده ولی فراگیرتری برای اسیدها و بازها ارائه شد.

مدل آرنیوس

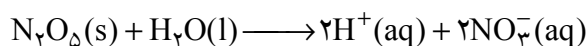
سوانت آرنیوس شیمی دان سوئدی طی پژوهش هایی که در دهه ی ۱۸۹۰ روی رسانایی الکتریکی و برقکافت ترکیب های محلول در آب انجام می داد، به مدلی برای اسیدها و بازها دست یافت. او اسید را ماده ای تعریف کرد که در آب حل می شود و یون هیدروژن ($\text{H}^+(\text{aq})$) یا پروتون آزاد کرده یا تولید می کند. از نگاه او گاز هیدروژن کلرید ($\text{HCl}(\text{g})$) چنین ماده ای است. زیرا به هنگام حل شدن در آب یون های هیدروژن ($\text{H}^+(\text{aq})$) و کلرید ($\text{Cl}^-(\text{aq})$) تولید می کند. محلول آبی حاصل که دارای این یون ها است، هیدروکلریک اسید نامیده می شود.



به این فرایند که طی آن یک ترکیب خنثی به یون هایی با بار مخالف تبدیل می شود

یونش می گویند.

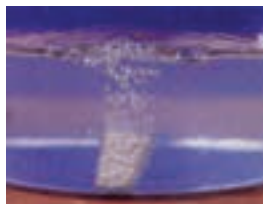
اکسید نافلزها، برای مثال دی نیتروژن پنتوکسید (N_2O_5) به هنگام حل شدن در آب، واکنش می دهند و یون هیدروژن تولید می کنند.



اکسید نافلزها، اسید آرنیوس به شمار می آید و از این رو به آن ها **اکسید اسیدی** می گویند.

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

($\text{OH}^-(\text{aq})$) آزاد کرده یا تولید می کند. برای مثال از دید آرنیوس KOH یک باز است. زیرا

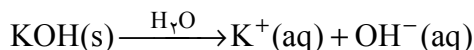


واکنش سدیم با اتانول؛
این واکنش چه تفاوت هایی
با واکنش سدیم با آب دارد؟

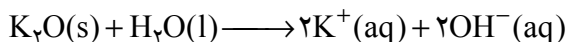


سوانت آرنیوس
(۱۸۵۹-۱۹۲۷)
برنده ی جایزه ی نوبل
شیمی در سال ۱۹۰۳

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

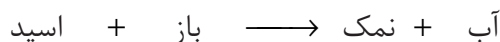
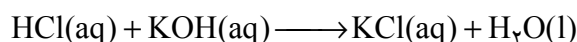


برخی بازهای انحلال‌پذیر، یون هیدروکسید ندارند ولی بر اثر واکنش با آب این یون را تولید می‌کنند. اکسیدهای فلزی برای مثال پتاسیم اکسید (K_2O) به صورت زیر با آب واکنش می‌دهند و محلولی قلیایی ایجاد می‌کنند.

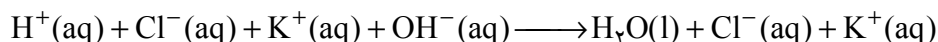


اکسید اغلب فلزها، باز آرنیوس به شمار می‌آیند و از این رو به آن‌ها **اکسید بازی** می‌گویند.

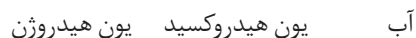
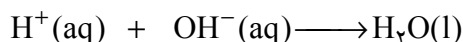
اگر محلول آبی هیدروکلریک اسید و محلول آبی پتاسیم هیدروکسید مطابق معادله‌ی زیر با یک دیگر واکنش دهند، محلولی به دست می‌آید که برطبق نظر آرنیوس نه خاصیت اسیدی و نه بازی دارد. به این محلول خنثی و به واکنش یادشده **واکنش خنثی شدن** می‌گویند.



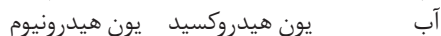
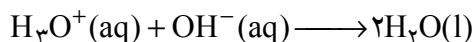
این واکنش را می‌توان برحسب یون‌های شرکت‌کننده در واکنش نیز نوشت:



همان‌طوری که دیده می‌شود فقط یون‌های هیدروژن ($\text{H}^+(\text{aq})$) و یون‌های هیدروکسید ($\text{OH}^-(\text{aq})$) در واکنش شرکت کرده‌اند و یون‌های $\text{Cl}^-(\text{aq})$ و $\text{K}^+(\text{aq})$ تماشاگر این واکنش بوده‌اند، بنابراین می‌توان نوشت:



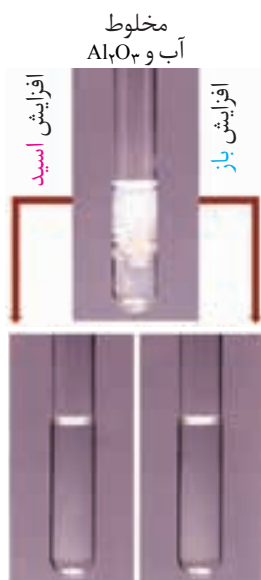
آرنیوس این واکنش را واکنش اصلی در فرایندی درنظر گرفت که **خنثی شدن اسید** - باز نامیده شده است. از این رو می‌توان معادله‌ی واکنش اصلی خنثی شدن را به صورت درست‌تر زیر نوشت.



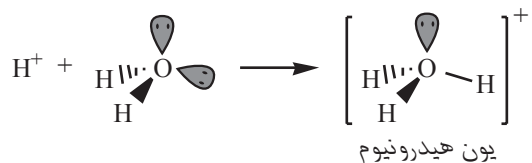
از آن جا که به واسطه‌ی کوچک بودن شعاع یون هیدروژن (H^+) چگالی بار الکتریکی

به یک باز که در آب انحلال‌پذیر است قلیا و محلول حاصل را قلیایی می‌گویند.

آلومینیم اکسید ($\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$) در آب انحلال‌پذیر 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.

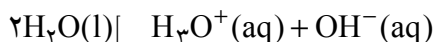


آن بسیار زیاد است، به حالت محلول در آب به شدت آب پوشیده می شود و می تواند یون هایی با فرمول مولکولی H_3O^+ ، $H_5O_2^+$ ، $H_7O_3^+$ و $H_9O_4^+$ به وجود آورد. اما برای نمایش یون هیدروژن آب پوشیده، به طور معمول آن را با فرمول ساده تر H_3O^+ نشان می دهند. H_3O^+ را یون هیدرونیوم می گویند. در این یون، کاتیون هیدروژن از طریق تشکیل پیوند داتیو به اتم اکسیژن مولکول آب متصل شده است.



فکر کنید

همواره در آب خالص مقادیر ناچیزی یون های $H_3O^+(aq)$ و $OH^-(aq)$ وجود دارد که رسانایی اندک آب خالص را به وجود آن ها نسبت می دهند. این یون ها از یونش جزیی مولکول آب طی واکنش تعادلی زیر ایجاد می شود.



حل شدن یک اسید یا یک باز در آب غلظت کدام یک از این یون ها را افزایش می دهد؟



توماس لوری
(۱۸۷۴-۱۹۳۶)
شیمی دان انگلیسی



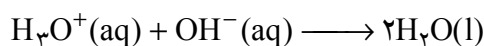
یوهانس برونستد
(۱۸۷۹-۱۹۴۷)
شیمی دان دانمارکی

مدل لوری-برونستد

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

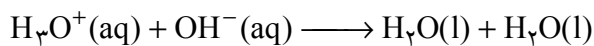
در سال ۱۹۲۳ یوهانس برونستد و توماس لوری به طور مستقل تعریف تازه و فراگیرتری از اسید و باز ارائه کردند. بر طبق مدل آن ها اسید ماده ای است که بتواند یک یون هیدروژن یا پروتون به ماده ای دیگری بدهد. درحالی که باز ماده ای است که می تواند یون هیدروژن یا پروتون را از ماده ای دیگری بپذیرد. به عبارت دیگر **اسید لوری-برونستد دهنده ی پروتون** و **باز لوری-برونستد پذیرنده ی پروتون** است.

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



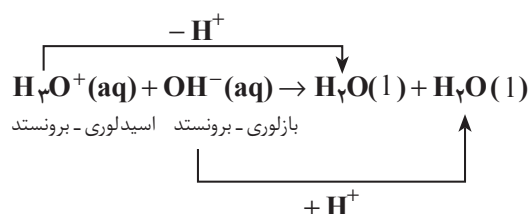
آب یون هیدروکسید یون هیدرونیوم

یا



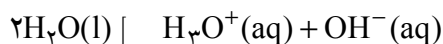
آب آب یون هیدروکسید یون هیدرونیوم

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- معادله ی یونش جزیی آب را درنظر بگیرید:



یا



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

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

* آب همواره اسید لوری - برونستد است.

* آب همواره باز لوری - برونستد است.

* آب هم اسید و هم باز است. درواقع آب ماده ای **آمفوتر** است.

* آب نه اسید و نه باز است.

۲- هیدروکلریک 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 اسیدلوری - برونستد هنگامی به عنوان یک دهنده ی پروتون عمل می کند که یک باز لوری - برونستد برای پذیرش آن پروتون در محیط حضور داشته باشد.



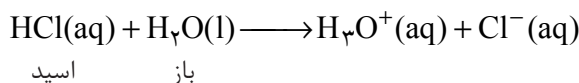
گاز بی‌رنگ هیدروژن کلرید از مولکول‌های دو اتمی HCl تشکیل شده است. هنگامی که این گاز در آب حل می‌شود، مولکول‌های دو اتمی آن به یون تبدیل می‌شود. در واقع طی این فرایند هر مولکول آن یک پروتون خود را به یک مولکول آب می‌دهد و به یون کلرید $\text{Cl}^-(\text{aq})$ تبدیل می‌شود.



واکنش گاز آمونیاک با گاز هیدروژن کلرید. این واکنش به تولید جامد یونی سفیدرنگی می‌انجامد که آمونیوم کلرید گفته می‌شود.



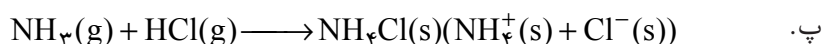
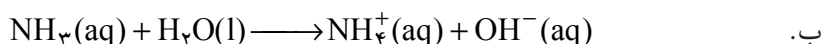
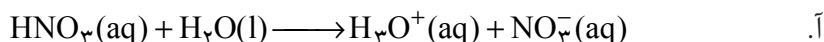
گیلبرت نیوتون لوویس
(۱۸۷۵-۱۹۴۶)



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

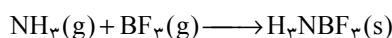
۳- طی یک واکنش اسید - باز همواره یک باز با از دست دادن پروتون به یک اسید تبدیل می‌شود. به باز حاصل که در سمت راست معادله‌ی این واکنش نوشته می‌شود، اسید مزدوج می‌گویند.

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



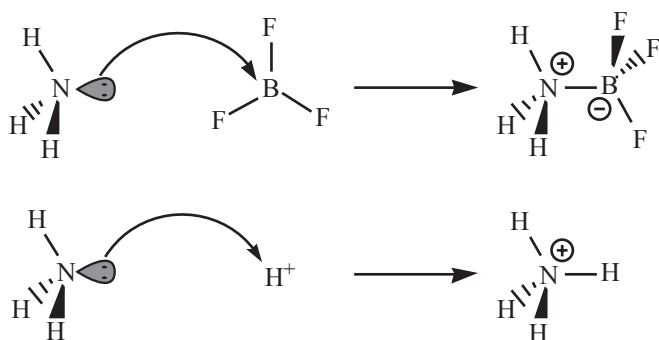
بیش‌تر بدانید

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



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

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

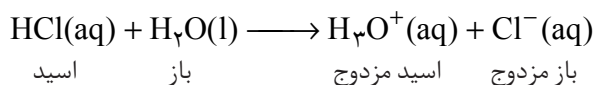


واکنش گاز آمونیاک
(NH_3) با گاز بورتری
فلوئورید (BF_3)

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.

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 می‌شکنند 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 در نظر بگیرید.

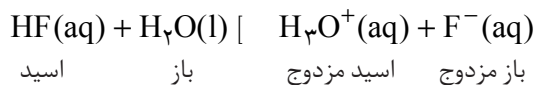


در خلال این واکنش، همه‌ی مولکول‌های هیدروژن کلرید یونیده شده، به یون‌های هیدروژن (هیدرونیوم) و کلرید تبدیل می‌شوند.

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 به‌طور کامل یونش می‌یابند. درحالی که اسیدهای ضعیف در آب به‌طور جزئی یونیده می‌شوند و همواره اندک یون‌های حاصل از یونش آن‌ها با مولکول‌های یونیده نشده، در تعادل هستند. برای مثال در محلول $1 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ هیدروفلوئوریک اسید (HF) از هر 1000 مولکول 24 مولکول آن یونیده می‌شود. درواقع 976 مولکول به‌صورت 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 به‌صورت درصد گزارش می‌کنند. درصد

یونش (-) برای محلول $1/0 \text{ mol.L}^{-1}$ هیدروفلوئوریک اسید ۲/۴ درصد است. این موضوع نشان می‌دهد که واکنش یونش مولکول‌های هیدروفلوئوریک اسید و واکنش ترکیب شدن یون فلئورید و یون هیدروژن هم‌زمان و با سرعت یکسانی انجام می‌شود.



برای این واکنش تعادلی می‌توان رابطه‌ی زیر را نوشت:

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

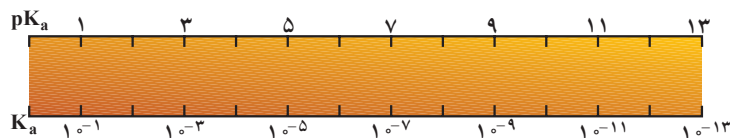
مقادیر درون کروشه غلظت تعادلی هرگونه را برحسب mol.L^{-1} مشخص می‌کند. از آن‌جا که غلظت آب ثابت است، بنابراین با یک جابه‌جایی در معادله‌ی بالا خواهیم داشت:

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

K_a ثابت تعادل واکنش یاد شده است و ثابت یونش هیدروفلوئوریک اسید گفته می‌شود. مقدار K_a برای HF در 25°C برابر $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ 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 $\text{p}K_a$ (منفی لگاریتم K_a) استفاده می‌شود.

$$\text{p}K_a = -\log K_a \Rightarrow \text{p}K_a(\text{HF}) = 3/25$$

هرچه مقدار $\text{p}K_a$ 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 $\text{p}K_a$

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

برای هر عدد مثبت (n) لگاریتم معمولی ($\log_{10} n$) توانی است که باید عدد پایه (در این‌جا عدد ۱۰) به آن توان برسد تا n به‌دست بیاید. برای مثال $\log_{10} 3 = 0/3$ است، یعنی $10^{0/3} = 3$.

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

$$\text{ثابت آووگادرو} = 6/022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

(عدد آووگادرو) $\log_{10}$

$$= \log(6/022 \times 10^{23})$$

$$= 23/78$$

توجه داشته باشید که این عدد یکایی ندارد.

جدول ۱ قدرت نسبی برخی اسیدها

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

خود را بیازمایید

در هر مورد کدام اسید قوی تر است؟

آ. هیدروفلوئوریک اسید (HF) با $\text{pK}_a = 3/25$ یا هیدروسیانیک اسید (HCN) با

$$\text{pK}_a = 9/40$$

ب. هیپوبرمو اسید (HOBr) با $\text{K}_a = 2/0 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ یا هیپوکلرو اسید

$$\text{K}_a = 3/7 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1} \text{ (HOCl)}$$

اسیدهای چند پروتون دار

به اسیدی مانند هیدروفلوئوریک اسید که قادر است پس از حل شدن در آب تنها یک

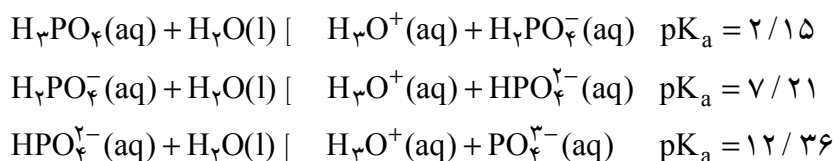
پروتون به مولکول آب بدهد، اسید تک پروتون دار می گویند. این درحالی است که برخی

اسیدها مانند سولفوریک اسید و فسفریک اسید به ترتیب می توانند دو و سه پروتون به آب

بدهند. در این گونه اسیدها از دست دادن هر پروتون طی یک مرحله ی تعادلی انجام می شود.

برای مثال، فسفریک اسید طی سه مرحله ی زیر یونیده می شود.

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، پاک کننده‌های
صابونی و غیرصابونی،
تصفیه‌ی آب، خوراک دام و
داروسازی به کار می‌رود.



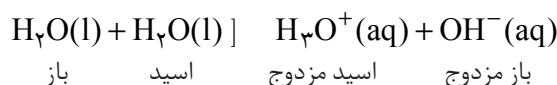
فکر کنید

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

- ۱- کدام باز مزدوج حاصل از یونش، آشفوتر 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

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



ثابت تعادل این واکنش به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$K = \frac{[H_3O^+(aq)][OH^-(aq)]}{[H_2O(l)]}$$

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

$$K \cdot [H_2O(l)] = [H_3O^+(aq)][OH^-(aq)] = K_w$$

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. در واقع هرگونه تغییری در غلظت یون $H_3O^+(aq)$ یا $OH^-(aq)$ تأثیری بر مقدار K_w ندارد. به عبارت دیگر K_w مقدار ثابتی است که غلظت این دو یون را به هم مرتبط می‌کند.

سولفوراسید (H_2SO_4)
و کربنیک اسید (H_2CO_3)
اسیدهای دو پروتون دار نام
آشنایی هستند که بیش‌تر به
واسطه‌ی نمک‌هایشان
شهرت یافته‌اند. این دو اسید
ناپایدارند و تاکنون به صورت
خالص جدا نشده‌اند. از
این رو به جای این فرمول‌های
شیمیایی بهتر است که
آن‌ها را به ترتیب با
نمادهای $SO_4(aq)$ و $CO_3(aq)$
نمایش داد.

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

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 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ است. (چرا؟)

نمونه‌ی حل شده

غلظت یون هیدرونیوم در یک نمونه آب در 25°C برابر $2.5 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ است. غلظت یون $OH^-(aq)$ را در این نمونه آب محاسبه کنید. K_w در این دما $1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2.\text{L}^{-2}$ است.

پاسخ

برای محاسبه، 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.

$$1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2.\text{L}^{-2} = 2.5 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1} \times [OH^-(aq)]$$

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

$$[OH^-(aq)] = 4.0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

خود را بیازمایید

غلظت یون $OH^-(aq)$ در یک محلول آبی در 25°C برابر $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ 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



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

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



شکل ۲ مقیاس pH و
رابطه‌ی آن با غلظت یون
هیدرونیوم

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 می کرد. سورن سورن سن در سال ۱۹۰۹ در تلاش برای حل این مشکل معیاری برای اندازه گیری میزان اسیدی بودن محلول ها یافت. این معیار میزان اسیدی بودن یک محلول را با یک عدد ساده بیان می کند. پی اچ (pH) نامی بود که سورن سن بر این مقیاس نهاد.

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

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

یا

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

مقیاس pH در دمای اتاق گستره‌ای از صفر تا حداکثر ۱۴ را در بر می گیرد، شکل ۲. pH آب خالص و محلول های خنثی ۷ است. درحالی که pH محلول های اسیدی کمتر از ۷ و pH محلول های بازی بیش تر از ۷ است. به این ترتیب با اندازه گیری pH میزان اسیدی بودن و به عبارت درست تر غلظت یون $H_3O^+(aq)$ در یک محلول آبی مشخص می شود.

خود را بیازمایید

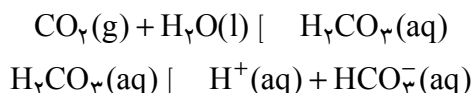
۱- pH محلولی از هیدروفلوئوریک اسید را محاسبه کنید که در آن غلظت یون هیدرونیوم $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ است. ۳/۵

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

بیش تر بدانید

یک انسان بالغ روزانه بین ۲ تا ۲ لیتر شیرهای معده تولید می کند. شیرهای معده یک مایع گوارشی اسیدی و رقیق است که به وسیله‌ی غده‌های موجود در دیواره‌ی داخلی معده ترشح می شود. از جمله موادی که در این شیر وجود دارد، هیدروکلریک اسید است. pH شیرهای معده به دلیل وجود این اسید در حدود ۱/۵ بوده، غلظت HCl در آن $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ است. اسیدی با این غلظت می تواند فلز روی را در خود حل کند! علت وجود محیطی با این قدرت اسیدی چیست؟ یون های $H^+(aq)$ این محیط از کجا تأمین می شود؟ اگر مقدار یون های $H^+(aq)$ بیش از اندازه باشد، چه روی می دهد؟

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 فراورده‌های پایانی سوخت و ساز در بدن، گاز CO_2 است. بر اثر آبپوشی 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.

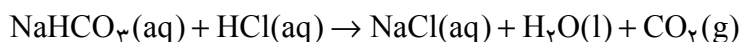


این واکنش‌ها در پلاسمای خون روی می‌دهد. با عبور خون از کنار سلول‌های یاد شده یون‌های $H^+(aq)$ طی فرایندی به نام انتقال فعال از میان غشای این سلول‌ها عبور کرده، وارد معده می‌شود. آنزیم‌ها این فرایند را تسریع می‌کنند. برای حفظ توازن الکتریکی، به همان تعداد یون $Cl^-(aq)$ نیز از پلاسمای خون وارد معده می‌شود. 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. در نتیجه، 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 شیرهای معده است. شیر منیزی یکی از متداول‌ترین ضد اسیدها 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 ضد اسیدها 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 وادار به بادگلو می‌کند.

بیشتر بدانید

شناساگرها خود اسیدها یا بازهای ضعیفی هستند که بین شکل های 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 یاد شده جابه جا می شود و یکی از دو شکل (مولکولی یا یونی) بر دیگری برتری می یابد. برای مثال در زیر تعادل میان این دو شکل را در فنول فتالین (Hph) می بینید.



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

محاسبه ی pH محلول اسیدهای قوی

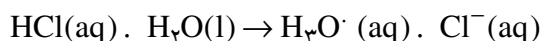
برای محاسبه ی pH محلول یک اسیدی قوی کافی است که غلظت یون H_3O^+ (aq) را از غلظت اسید محاسبه کرد و در معادله ی pH قرار داد.

نمونه ی حل شده

pH محلول $4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ هیدروکلریک اسید چه قدر است؟

پاسخ

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



همان طوری که دیده می شود، به ازای هر مول HCl(aq) یک مول $[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]$ در

محلول تولید می شود. بنابراین غلظت یون $[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]$ با غلظت اسید اولیه برابر است:

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

با قرار دادن این مقدار در معادله ی pH خواهیم داشت:

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

$$\text{pH} = 2.4$$

خود را بیازمایید

۱- pH محلول $6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ هیدروکلریک اسید چه قدر است؟

۲- pH محلول حاصل از حل کردن ۳/۲۱۲g هیدروژن برمید در یک لیتر آب حدوداً

چه قدر است؟

محاسبه ی pH محلول اسیدهای ضعیف

همان طوری که گفته شده هیدروفلوئوریک اسید یک اسید ضعیف است و به محض حل شدن در آب به حالت تعادل می رسد. تعادلی که میان مولکول های یونیده نشده ی HF(aq) و یون های $F^{-}(aq)$ و $H_3O^{+}(aq)$ برقرار می شود. در این تعادل غلظت یون $H_3O^{+}(aq)$ بسیار اندک است. غلظت این یون را می توان به کمک درصد یونش و از روی غلظت اسید به دست آورد.

نمونه ی حل شده

pH محلول $1/0 \text{ mol.L}^{-1}$ هیدروفلوئوریک اسید چه قدر است؟ درصد یونش این اسید در این محلول ۲/۴ درصد است.

پاسخ

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



غلظت HF(aq) پیش از برقراری تعادل $1/0 \text{ mol.L}^{-1}$ بوده است. اما پس از برقراری تعادل، از تعداد مولکول های یونیده نشده و در نتیجه غلظت آن ها کاسته می شود. این کاهش به کمک درصد یونش و به صورت زیر معین می شود.

غلظت هریک از یون های حاصل از یونش ($F^{-}(aq)$ یا $H_3O^{+}(aq)$)

غلظت اسید

درصد یونش

$$= 1/0 \text{ mol.L}^{-1} HF(aq) \times \frac{2/4 \text{ mol } H_3O^{+}(aq) \text{ یا } F^{-}(aq)}{1/0 \text{ mol } HF(aq)}$$

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

با قرار دادن این مقدار در معادله ی pH خواهیم داشت:

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

$$pH = 1/6$$

خود را بیازمایید

pH محلول $2/0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ هیدروسیانیک اسید ($HCN(aq)$) چه قدر است؟ درصد یونش این اسید در این محلول ۱۴ درصد است. در محلول این اسید تعادل زیر وجود دارد.



فکر کنید

اندازه گیری ها نشان می دهد که pH آب خالص در دمای اتاق $7/0^{\circ}$ و در حین جوشیدن $6/12$ است. آیا از این مشاهده می توان نتیجه گرفت که آب جوش خاصیت اسیدی دارد؟ چرا؟

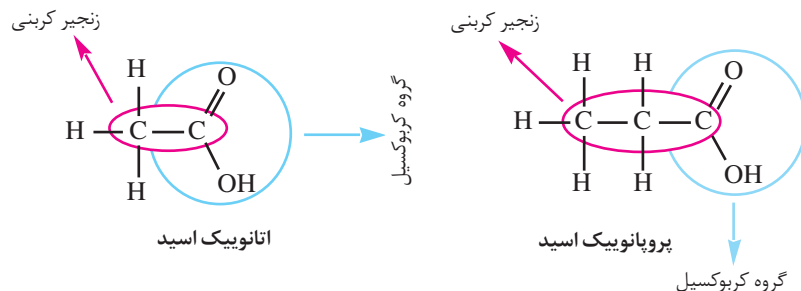
راهنمایی: خود - یونش آب یک فرایند گرماگیر است.

هم چون دانشمندان

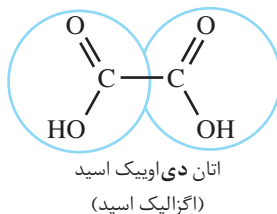
کربوکسیلیک اسیدها دسته ای از ترکیب های آلی هستند که یک یا چند گروه عاملی کربوکسیل (COOH) در آن ها یافت می شود. متانویک اسید (HCOOH) ساده ترین کربوکسیلیک اسید و اتانویک اسید (CH_3COOH) آشناترین آن هاست.

کربوکسیلیک اسیدهای سبک (حداکثر با چهار اتم کربن) به خوبی در آب حل می شوند ولی با افزایش طول زنجیر کربنی از انحلال پذیری آن ها در آب کاسته می شود (چرا؟)، به طوری که بسیاری از آن ها در عمل در آب نامحلول هستند.

اسیدهای کربوکسیلیک را با افزودن پسوند اویک اسید به نام زنجیر کربنی آن ها نام گذاری می کنند.



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



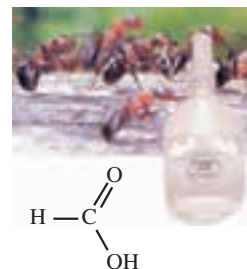
کربوکسیلیک اسیدها اسیدهای ضعیفی هستند و بر اثر حل شدن در آب تعدادی از مولکول های آن ها پروتون اسیدی خود را به مولکول های آب می دهند و به سرعت به حالت تعادل می رسند.



درون این بشرها یکی محلول $1/0^{\circ}$ مولار اتانویک اسید و در دیگری به همان حجم و غلظت محلول هیدروکلریک اسید وجود دارد. کدام بشر دارای محلول $1/0^{\circ}$ مولار اتانویک اسید است؟ کدام یک از این دو، اسید قوی تری است؟



واکنش دو قطعه ای مساوی از نوار منیزیم با حجم هایی مساوی از محلول های $1/0^{\circ}$ مولار اتانویک اسید و هیدروکلریک اسید در کدام بشر اتانویک اسید وجود دارد؟ کدام یک از این دو، اسید قوی تری است؟





مقادیر 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
اتانویک اسید	CH_3COOH	۴٫۷۶	
پروپانویک اسید	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	۴٫۸۷	
فلوئورواتانویک اسید	FCH_2COOH	۲٫۶۶	
کلرواتانویک اسید	ClCH_2COOH	۲٫۸۶	
برموواتانویک اسید	BrCH_2COOH	۲٫۹۰	
دی‌کلرواتانویک اسید	Cl_2CHCOOH	۱٫۲۹	
تری‌کلرواتانویک اسید	Cl_3CCOOH	۰٫۶۵	

- ۱- در این مجموعه قوی‌ترین 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؟

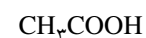
راهنمایی: پایداری به این معنا که آنیون حاصل از یونش اسید قوی‌تر، تمایل کم‌تری برای پس گرفتن پروتون از خود نشان می‌دهد. در واقع این آنیون تمایل بیش‌تری برای باقی ماندن به صورت یون آب‌پوشیده دارد.

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

۵- مقدار pK_a برای فلوئورواتانویک اسید، کلرواتانویک اسید و برمواتانویک اسید را در برابر الکترون‌گاتیوی اتم هالوژن موجود در آن‌ها، به صورت یک نمودار روی یک کاغذ میلی‌متری رسم کنید. با استفاده از این نمودار pK_a یدواتانویک اسید (ICH_2COOH) را پیش‌بینی کرده، با یافتن مقدار تجربی pK_a ی 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 تری‌فلوئورواتانویک اسید (CF_3COOH) به طور تقریبی پیش‌بینی کنید؟ پاسخ خود را شرح دهید.

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

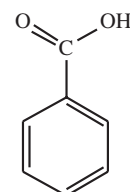
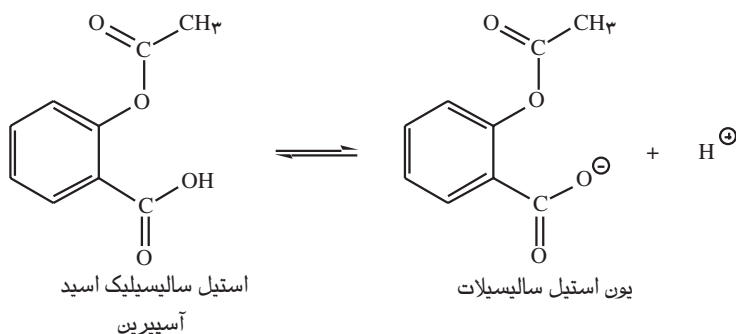


اتانویک اسید



یون اتانوات

آسپیرین (استیل سالیسیلیک اسید) اسیدی نسبتاً ضعیف است. از این رو می تواند به دیواره‌ی داخلی معده آسیب برساند.



بنزویک اسید یک کربوکسیلیک اسید آروماتیک است که در تمشک و پوسته‌ی برخی درختان یافت می شود. از این اسید و برخی نمک های آن به عنوان محافظ مواد غذایی و ضد اکسایش در نوشابه ها، سس ها و آب میوه ها استفاده می شود.

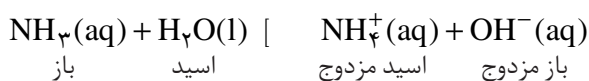
اگر غلظت یون $H^+(aq)$ در معده زیاد باشد، این اسید تنها به مقدار ناچیزی یونیده می شود. مولکول استیل سالیسیلیک اسید می تواند به درون غشای سلول های سازنده‌ی دیواره‌ی معده نفوذ کند. از آن جا که درون غشای یاد شده مولکول های آب وجود دارد، مولکول استیل سالیسیلیک اسید به وسیله‌ی مولکول های آب آبپوشیده شده، به یون های $H^+(aq)$ و آنیون استیل سالیسیلات یونیده می شود. این گونه های یونی در بخش های درونی غشا به دام می افتند. به این ترتیب، با افزایش تدریجی غلظت این یون ها، ساختار غشا ضعیف و سرانجام، خون ریزی آغاز می شود. بر اثر مصرف یک قرص آسپیرین، تقریباً ۲ میلی لیتر خون از دست می رود. این رویداد خطر چندانی ندارد. با وجود این، آسپیرین در برخی افراد می تواند موجب خون ریزی شدید شود. گفتنی است که وجود الکل در معده موجب انحلال بیش تر استیل سالیسیلیک اسید در غشا و در پی آن خون ریزی شدیدتر می شود.

بازها نیز ضعیف یا قوی هستند

همانند اسیدها قدرت بازها نیز به میزان تفکیک یا یونش آن ها در آب بستگی دارد. برخی به طور کامل و برخی دیگر به طور جزئی در آب تفکیک یا یونیده می شوند. بازهای معروفی مانند $NaOH$ و KOH بسیار قوی هستند. $Ba(OH)_2$ و $Ca(OH)_2$ نیز با آن که انحلال پذیری کمی دارند باز قوی به شمار می آیند، زیرا بر اثر انحلال مقدار کافی یون هیدروکسید در محلول آزاد می کنند. محلول آبی آمونیاک و همه‌ی بازهای آلی که به مقدار اندکی در آب یونیده می شوند، از جمله بازهای ضعیف به شمار می آیند. این بازها طی یک واکنش تعادلی با آب، یون های هیدروکسید تولید می کنند.

ثابت یونش بازها

با دقت به معادله‌ی زیر نگاه کنید.



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

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})]}{[\text{NH}_3(\text{aq})][\text{H}_2\text{O}(\text{l})]}$$

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

$$K \times [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = \frac{[\text{NH}_4^+(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})]}{[\text{NH}_3(\text{aq})]} = K_b$$

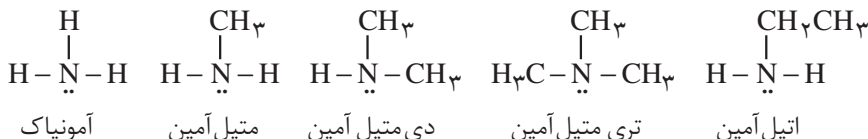
$$\text{p}K_b = -\log_{10} K_b$$

مقدار K_b را **ثابت یونش باز** می‌گویند. همانند ثابت یونش اسید (K_a) مقدار K_b

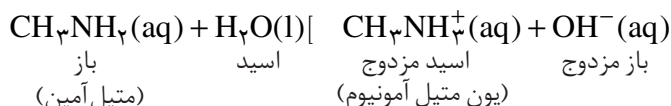
نیز کوچک است و به این دلیل آن را به صورت $\text{p}K_b$ نمایش می‌دهند. برای بازها نیز هرچه مقدار $\text{p}K_b$ کوچک‌تر باشد، باز قوی‌تر است و یون بیش‌تری در حالت محلول تولید می‌شود.

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.



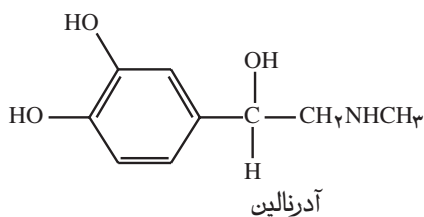
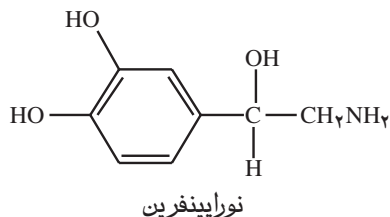
آمین‌ها بازهای ضعیفی هستند و با پذیرفتن یک پروتون به یون آلکیل آمونیوم تبدیل می‌شوند.



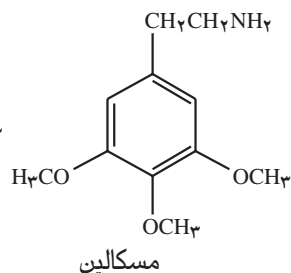
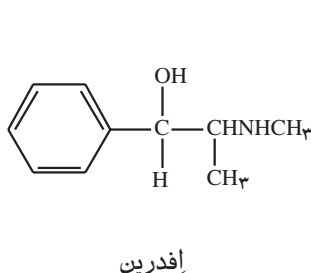
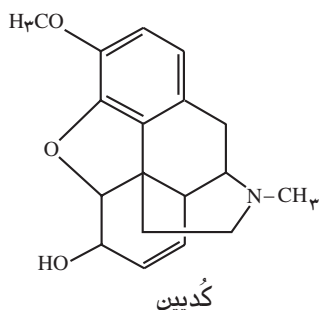
به دقت به داده‌های جدول زیر نگاه کنید. به نظر شما کدام یک از جفت آمین‌های داده شده باز ضعیف‌تری است؟ از این مقایسه‌ها چه نتیجه‌ای می‌گیرید؟

آمین	فرمول شیمیایی	$\text{p}K_b$
آمونیاک	NH_3	۴٫۷۵
متیل آمین	CH_3NH_2	۳٫۳۸
دی متیل آمین	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	۳٫۲۳
اتیل آمین	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	۳٫۳۷
دی اتیل آمین	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	۳٫۲۰

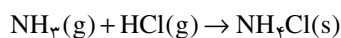
آمین‌ها به فراوانی در اندام گیاهان و جانوران یافت می‌شوند. اغلب، آمین‌های پیچیده نقش پیک یا تنظیم‌کننده را بر عهده دارند. برای نمونه در سامانه‌ی عصبی انسان، دو آمین وجود دارد که به عنوان ماده‌ی محرک عمل می‌کنند: نوراپینفرین و آدرنالین.



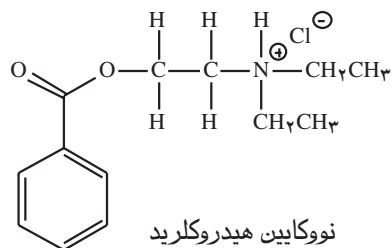
آفدرین آمینی است که چینی‌ها بیش از ۲۰۰۰ سال پیش، به عنوان دارویی برای رفع گرفتگی مجاری تنفسی به کار می‌بردند. سرخ‌پوستان مکزیکی نیز از مسکالین به عنوان داروی آرام بخش استفاده می‌کردند. این ماده قرن‌ها از کاکتوس‌های مکزیکی استخراج می‌شد.



کدیین 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 پروتون‌دار کرد. نمک به دست آمده را به صورت AHCl 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، نووکابین 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

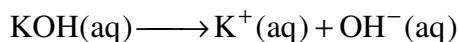
همانند اسیدهای قوی pH محلول آبی بازهای قوی را می‌توان از روی غلظت باز معین کرد.

نمونه‌ی حل شده

pH محلول 0.02 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 0.02 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.

$$[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = K_w \times \frac{1}{[\text{OH}^-(\text{aq})]} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \times \frac{1}{0.02 \text{ mol.L}^{-1}}$$

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

بنابراین:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = -\log(5.0 \times 10^{-14})$$

$$\text{pH} = 13.3$$

خود را بیازمایید

۱- pH محلول $0.04 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ باریم هیدروکسید در آب چه قدر است؟

۲- pH محلولی از سدیم هیدروکسید در آب 0.11 است. غلظت این محلول چه قدر

است؟

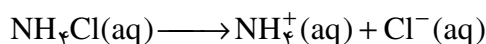
نمک‌های اسیدی، بازی و خنثی

همان طوری 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. درحالی 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. بر اثر انحلال این نمک در آب یون های سازنده از یک دیگر جدا شده، به صورت آب پوشیده درمی 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.



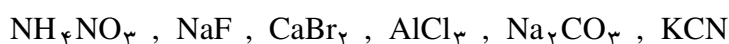
این درحالی است که یون $\text{Cl}^-(\text{aq})$ که باز مزدوج یک اسید قوی و کاملاً یونیده شونده ای مانند هیدروکلریک اسید (HCl) است، به این علت دچار آبکافت نمی شود. چنان چه از گفته های بالا برمی آید از میان یون های حاصل از انحلال آمونیوم کلرید، یون $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ بر اثر آبکافت، غلظت یون هیدرونیوم 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 اتانوات (سدیم استات – CH_3COONa) بیش تر از ۷ است. به این دلیل، آن را در دسته ی نمک های بازی قرار می دهند. با نوشتن معادله های لازم علت مشاهده ی این رفتار را شرح دهید.

خود را بیازمایید

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



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

بی‌تردید روی بسته‌بندی بسیاری از مواد غذایی نمادهایی مانند E212 را مشاهده کرده‌اید. در صنعت از این نماد که به آن عدد E می‌گویند، برای مشخص کردن نوع ماده‌ی افزوده‌شده 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 E	کاربرد به عنوان نگاه دارنده
سوربیک اسید	E200	نوشابه‌های گازدار و انواع کیک‌ها
سدیم سوربات	E201	{ ضد کپک در ماست، پنیر و سس مایونز
پتاسیم سوربات	E202	
بنزوئیک اسید	E210	آب میوه، نوشابه‌های گازدار و انواع سس‌ها
سدیم بنزوآت	E212	{ رب گوجه‌فرنگی
پتاسیم بنزوآت	E213	

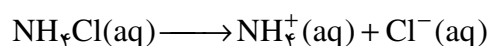
محلول‌های بافر

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 خنثی‌کننده‌ی اسید و هم خنثی‌کننده‌ی باز است. اما چگونه چنین چیزی ممکن است؟ پاسخ این پرسش را باید در ویژگی‌های اجزای سازنده‌ی یک محلول بافر جست‌وجو 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 $\text{NH}_3(\text{aq})$ و $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$ را در نظر بگیرید.

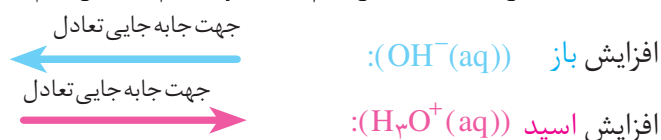
آمونیم کلرید بر اثر انحلال در آب به طور کامل به یون‌های سازنده‌اش تفکیک می‌شود.



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



حال تصور کنید که به این محلول مقدار کمی یون $\text{OH}^-(\text{aq})$ اضافه شود. این افزایش، تعادل یاد شده را بر هم می زند. بر طبق اصل لوشاتلیه تعادل برای تعدیل این تغییر به سمت چپ جابه جا می شود. افزودن یون $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ نیز از طریق مصرف کردن یون های $\text{OH}^-(\text{aq})$ موجود در سمت راست و تشکیل آب خنثی می شود. جابه جایی تعادل به سمت راست کمبود ناشی از مصرف یون های $\text{OH}^-(\text{aq})$ را جبران می کند. به این ترتیب مقاومت محلول های بافر در برابر افزایش مقدار اندکی اسید یا باز قابل درک است. تعادل موجود در محلول بافر یاد شده:



pH خون حدود ۷/۴ است و مصرف دارو، خوردن میوه ها و برخی از مواد غذایی هم چنین عوامل محیطی مانند فشار هوا می تواند میزان pH خون را تغییر دهد. ولی چون خون انسان به یک سامانه ی بافری مجهز است، pH آن تغییر چندانی نمی کند. هرگونه انحراف از این مقدار pH، خطرناک است و می تواند به مرگ بینجامد.



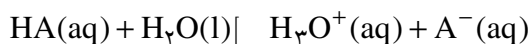
مقدار pH پلاسمای خون انسان تقریباً ثابت و برابر ۷/۴ است. تنظیم میزان اسیدی بودن خون برعهده ی پروتئینی به نام کربنیک آنهیدراز (CA) است. این پروتئین کاتالیزگر واکنش زیر است.



۵ لیتر خون انسان حداکثر می تواند افزایش ۱۵۰ mL محلول 1 mol.L^{-1} هیدروکلریک اسید را از طریق سامانه ی بافری خود بپذیرد!

فکر کنید

دانش آموزی برای محاسبه ی pH محلول بافر یک اسید ضعیف و نمک آن با نوشتن رابطه ی ثابت تعادل برای واکنش تعادلی یونش یک اسید فرضی، گرفتن لگاریتم از طرفین و جابه جا کردن عبارت ها به معادله ی زیر دست یافت:



اسید

باز مزدوج

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-(\text{aq})]_{\text{تعادلی}}}{[\text{HA}(\text{aq})]_{\text{تعادلی}}}$$

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

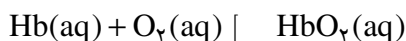
خواهد بود؟

۳- محلول بافری که در آن غلظت اتانویک اسید 0.1 mol.L^{-1} و غلظت سدیم اتانوات 0.2 mol.L^{-1} است چه pH دارد؟ $(\text{pK}_a = 4.76)$

۴- در محلول بافری با $\text{pH} = 3.76$ غلظت سدیم اتانوات در این محلول چند برابر غلظت اتانویک اسید است؟

بیش تر بدانید

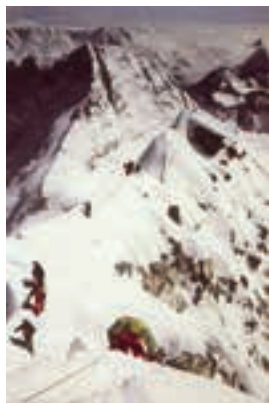
در بدن انسان، تعادل های شیمیایی بی شماری باید برقرار باشد تا سلامت بدن حفظ شود. اگر شرایط محیط زیست تغییر کند، بدن برای حفظ عملکرد خود باید با شرایط جدید سازگار شود. پیامدهای ناشی از تغییر ناگهانی ارتفاع، این واقعیت را به خوبی نشان می دهد. صعود به ارتفاعات می تواند موجب ناراحتی هایی هم چون سردرد، حالت تهوع و خستگی شود. همه ی این ها علائم بیماری هیپوکسیا است. بیماری ای که بر اثر کمبود مقدار اکسیژن موجود در بافت های بدن بروز می کند. در بدترین حالت، بیمار گاه به حالت کُما می رود و ممکن است در صورت عدم درمان به موقع، حتی جان بسپارد. با وجود این، اگر فردی به مدت چند هفته در بلندی ها زندگی کند، به تدریج ناراحتی های ناشی از تغییر ارتفاع بهبود می یابد و بدن با مقدار کم اکسیژن هوا سازگاری پیدا می کند. از این رو، فرد می تواند بدون هیچ گونه 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 می توان به وسیله ی معادله ی ساده ی زیر نشان داد:



در این معادله HbO_2 اوکسی هموگلوبین نام دارد، ترکیب پیچیده ی هموگلوبین - اکسیژن که مولکول اکسیژن را به بافت های بدن منتقل می کند. ثابت تعادل این واکنش عبارت است از:

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

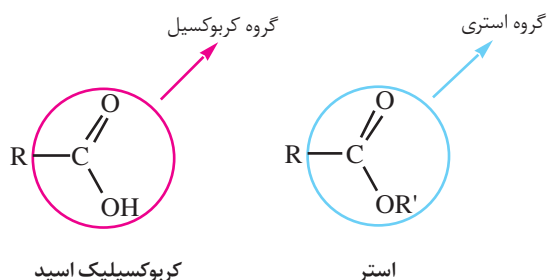
در ارتفاع ۲ کیلومتری از سطح دریا، فشار اکسیژن هوا تنها در حدود 0.14 atm است، درحالی که این فشار در سطح دریا 0.2 atm است. از این رو، براساس اصل لوشاتلیه، تعادل یاد شده با کاهش غلظت اکسیژن، از راست به چپ جابه جا می شود. در نتیجه، مقدار اوکسی هموگلوبین بدن کاهش یافته، بیماری هیپوکسیا بروز می کند. با گذشت زمان، بدن با تولید مولکول های هموگلوبین بیش تر، بر این مشکل غلبه می کند. به این ترتیب، تعادل به تدریج به طرف تشکیل اوکسی هموگلوبین جابه جا می شود. طی دو تا سه هفته، مقدار هموگلوبین تولید شده آن چنان افزایش می یابد که نیازهای اصلی بدن را رفع می کند. البته، برای بازگشت به شرایط مناسب اولیه ممکن است به چند سال زمان نیاز باشد. بررسی ها نشان می دهد که درصد هموگلوبین خون افرادی که در بلندی ها زندگی می کنند، بالا بوده، گاهی تا ۵۰٪ بیش تر از افراد ساکن در جاهای کم ارتفاع است.



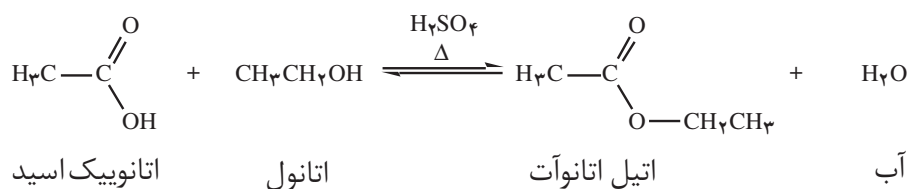
کوهنوردان پیش از صعود به قله های مرتفعی چون قله ی اورست، به هفته ها و حتی ماه ها زمان نیاز دارند تا به شرایط این بلندی ها عادت کنند.

صابون ها نمک هایی بازی هستند

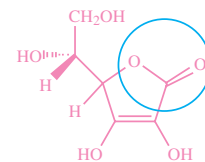
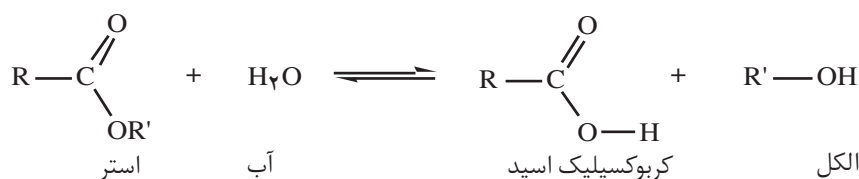
اگر به جای اتم هیدروژن گروه کربوکسیل یک گروه آلکیل قرار بگیرد ترکیبی به نام استر به دست می آید. استرها یکی از مهم ترین مشتق های کربوکسیلیک اسیدها هستند. استرهای سبک (با تعداد کمی اتم کربن) بوی بسیار مطبوعی دارند. طعم و بوی شاخص میوه ها و عطر گل ها اغلب به علت وجود این استرهاست.



استرها از واکنش کربوکسیلیک اسیدها با الکل ها به دست می آیند. برای مثال اتیل اتانوات (اتیل استات) طی یک واکنش تعادلی و در حضور مقدار اندکی سولفوریک اسید به عنوان کاتالیزگر به صورت زیر از اتانول و اتانویک اسید ساخته می شود.



استرها بر اثر واکنش با آب طی یک واکنش برگشت پذیر و بسیار آهسته به الکل و کربوکسیلیک اسید سازنده تجزیه می شوند. وقوع این واکنش است که استفاده از استرها را در ساخت برخی عطرها غیرمجاز کرده است. این گونه عطرها در عرق بدن به آرامی آبکافت می شوند. از آن جا که کربوکسیلیک اسید حاصل از آبکافت این استرها بویی نامطبوع دارد، بوی ناخوشایندی به بدن می دهد.



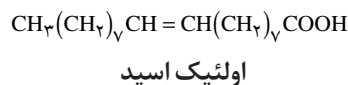
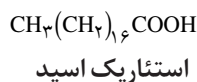
ویتامین C (آسکوربیک اسید) جامدی سفید رنگ، محلول در آب و غیر سمی است. که گفته می شود وجود آن در رژیم غذایی سامانه ای ایمنی بدن انسان را در برابر انواع بیماری ها تقویت می کند. بسیاری از میوه ها بویژه مرکبات سرشار از ویتامین C هستند. همان طوری که در فرمول ساختاری بالا دیده می شود ویتامین C یک استر حلقوی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

کاتالیزگرها تنها زمان رسیدن به تعادل را کاهش می دهند و بر غلظت های تعادلی مواد شرکت کننده در واکنش اثری ندارند.

اتیل اتانوات (اتیل استات) مایعی بی‌رنگ، خوش‌بو، فرار (با نقطه‌ی جوش ۷۷ °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.

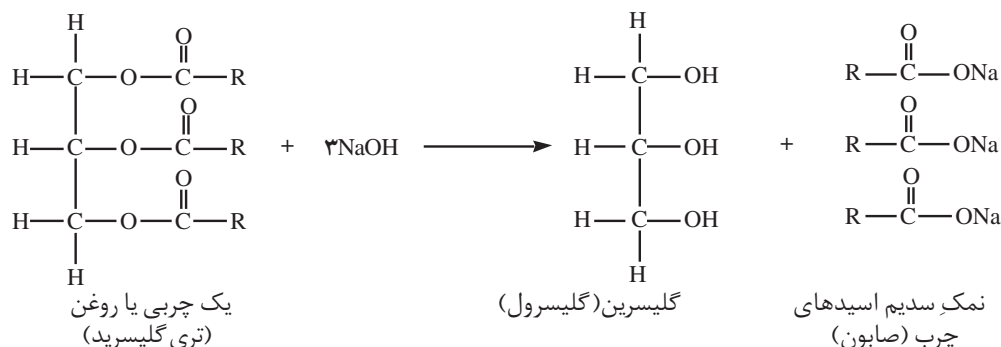


شکل ۶ صابون‌ها به طور عمده نمک‌های سدیم کربوکسیلیک اسیدهای بلند زنجیری هستند که اسیدهای چرب نامیده می‌شوند. این اسیدها که می‌توانند سیر شده (مانند استئاریک اسید) یا سیر نشده (مانند اولئیک اسید) باشد عموماً بین ۱۴ تا ۱۸ اتم کربن دارند.



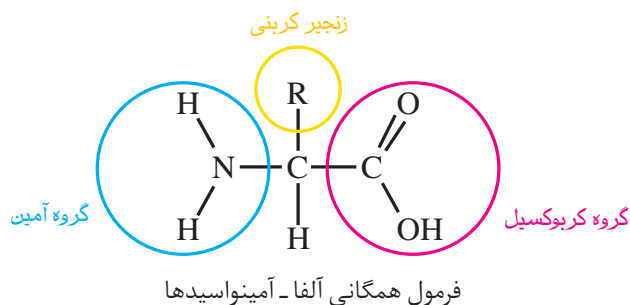
تفاوت چربی (fat) و روغن (oil) در حالت فیزیکی آن‌هاست. روغن‌ها در دمای اتاق مایع و چربی‌ها جامدند.

آبکافت استرها در محیط قلیایی به طور برگشت‌ناپذیر روی می‌دهد، از این رو 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. **صابونی شدن** 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

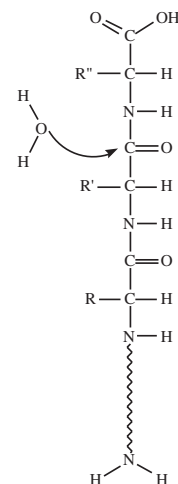
همان طوری که از نام آمینواسید برمی‌آید این ترکیب‌های آلی هم یک گروه بازی ($-\text{NH}_2$) و هم یک گروه اسیدی ($-\text{COOH}$) دارند، به عبارت دیگر می‌توانند هم با اسیدها و هم با بازها وارد واکنش شوند. این ترکیب‌ها در زیست‌شیمی اهمیت بسیاری دارند و واحدهای سازنده پلیمرهای طبیعی مهمی به نام **پروتئین‌ها**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



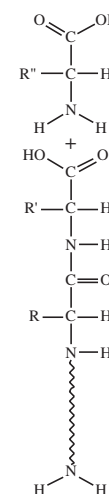
فکر کنید

آمینواسیدها جامدهایی با نقطه‌ی ذوب بالا هستند و انحلال پذیری کمی در حلال‌های ناقطبی دارند. در جدول زیر برخی ویژگی‌های گلی سین (آمینواتانویک اسید) همراه با خواص یک کربوکسیلیک اسید و یک آمین هم جرم با گلی سین، داده شده است. تفاوت نقطه‌ی ذوب و انحلال پذیری گلی سین با این دو ماده را چگونه می‌توان توجیه کرد؟

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



آنزیم

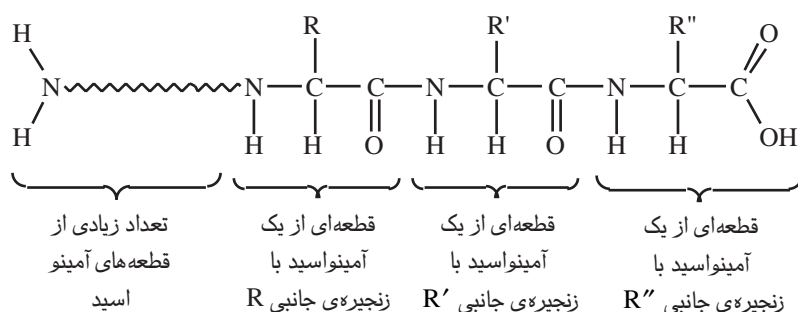


شکل ب. بر اثر واکنش یک مولکول آب با یک پروتیین، یک آمینواسید از پروتیین جدا می‌شود و پروتیینی کوچک‌تر باقی می‌ماند.

نام	فرمول شیمیایی	حالت فیزیکی	انحلال پذیری در دمای اتاق		
			آب	اتانول	دی اتیل اتر
گلی سین	H_2NCH_2COOH	جامد با نقطه‌ی ذوب بالا (C ۲۳۲)	خیلی زیاد	نامحلول	نامحلول
پروپانویک اسید	CH_3CH_2COOH	مایعی روغنی شکل (نقطه‌ی جوش C ۱۴۱)	خیلی زیاد	زیاد	زیاد
بوتیل آمین	$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$	مایعی فرار (نقطه‌ی جوش C ۷۸)	خیلی زیاد	خیلی زیاد	خیلی زیاد

بیش‌تر بدانید

پروتیین‌ها گروه مهمی از زیست مولکول‌ها هستند که از آمینواسیدها ساخته شده‌اند. از اتصال آمینواسیدهای مختلف، زنجیره‌های پلی مری بلندی به وجود می‌آید که همان پروتیین‌ها هستند، شکل آ.



شکل آ

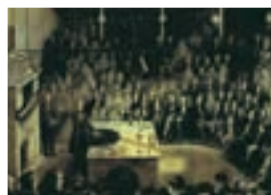
بدن انسان به پروتیین‌های خاصی نیاز دارد. هنگام گوارش، در آغاز پروتیین‌های موجود در غذا به آمینواسیدهای سازنده‌ی خود شکسته می‌شوند. سپس این آمینواسیدها در سلول‌های بدن برای ساخت پروتیین‌های جدید مورد استفاده قرار می‌گیرند. شکل ب واکنشی را نشان می‌دهد که در هر مرحله‌ی آن، یک پروتیین شکسته شده، یک آمینواسید از آن جدا می‌شود. توجه کنید که در این واکنش، یک مولکول آب با یک مولکول پروتیین واکنش می‌دهد و همراه با تولید یک آمینواسید، پروتیینی جدید نیز تولید می‌شود که یک آمینواسید کم‌تر دارد.

الکتروشیمی



بسیاری از مشاهدۀ‌های 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 تهیه 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.

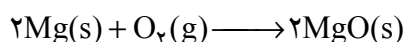
آشنایی شما با ماهیت الکتریکی ماده درک چنین ارتباطی را آسان می‌کند. با کمی دقت آشکار می‌شود آن چه این دو رشته را به هم پیوند می‌دهد الکترون است. ذره‌ای با بار الکتریکی منفی که استقرار آن میان اتم‌ها، تشکیل مولکول‌ها را ممکن می‌سازد و انتقال

آن از جایی به جای دیگر جریان برق را به وجود می آورد. با این وصف مشاهده‌ی یک تغییر شیمیایی بر اثر 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 می کنند. هنگامی که یک چراغ قوه را روشن می کنید یا برای روشن شدن خودرو استارت می زنید از انرژی الکتریکی استفاده می کنید. این انرژی بر اثر وقوع دسته‌ای از واکنش‌های شیمیایی در باتری‌ها فراهم می شود که با انتقال یک یا چند الکترون همراه هستند. اکسایش - کاهش نامی است که به این واکنش‌ها داده اند. مطالعه شیمی باتری‌ها و مباحثی هم چون برقکافت، آبکاری، و از همه مهم تر خوردگی که چالش برانگیزترین مسأله در جوامع صنعتی امروز به شمار می آید، همگی در سایه‌ی شناخت واکنش‌های اکسایش - کاهش قابل درک هستند. در این بخش، ابتدا با مفهوم اکسایش و کاهش آشنا می شوید و سپس با معرفی برخی مفاهیم پایه‌ای الکتروشیمی، با کاربردهای این شاخه‌ی مهم شیمی در زندگی و صنعت آشنا خواهید شد.

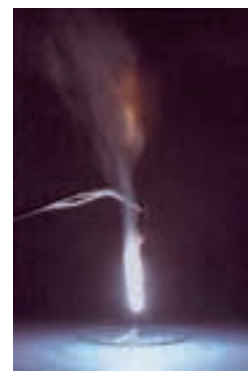
واکنش‌های اکسایش - کاهش

واکنش سوختن منیزیم در اکسیژن را در نظر بگیرید، شکل ۱. در این واکنش منیزیم $Mg(s)$ با شعله‌ی خیره کننده‌ای در اکسیژن $O_2(g)$ می سوزد و به منیزیم اکسید $MgO(s)$ تبدیل می شود. 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.

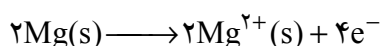
بی تردید واکنشی که طی آن گونه‌هایی خنثی به ذره‌هایی با بار الکتریکی تبدیل می شوند باید با انتقال الکترون بین گونه‌های یاد شده همراه باشد. با نگاهی دقیق آشکار می شود که منیزیم الکترون ازدست داده است و اکسیژن الکترون به دست آورده است. بنابراین می توان **اکسایش** را ازدست دادن الکترون و **کاهش** را به دست آوردن الکترون تعریف کرد. با این وصف واکنش اکسایش - کاهش به واکنشی گفته می شود 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 موازنه شده، اثری از انتقال الکترون دیده می شود؟ با تفکیک این واکنش به دو نیم واکنش به آسانی می توان به این اثر پی برد. یک نیم واکنش از دست دادن الکترون و نیم واکنش دیگر به دست آوردن الکترون را نشان می دهد.



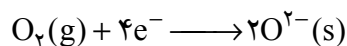
شکل ۱ منیزیم $Mg(s)$ در اکسیژن $O_2(g)$ می سوزد و منیزیم اکسید $MgO(s)$ تشکیل می شود.

نیم واکنش ها باید هم از نظر تعداد اتم ها (موازنه ی جرم) و هم از نظر بار الکتریکی (موازنه ی بار) موازنه باشند.

منیزیم الکترون از دست می دهد.



اکسیژن الکترون به دست می آورد.



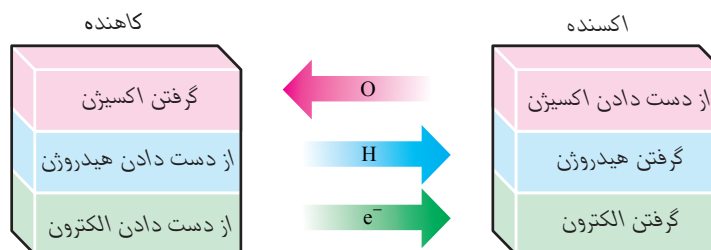
نیم واکنش نخست نیم واکنش اکسایش و نیم واکنش دوم نیم واکنش کاهش نامیده می شود. نیم واکنش های اکسایش و کاهش هم زمان روی می دهند. به عبارت دیگر، درحالی که یک گونه اکسایش می یابد گونه ی دیگر کاهش پیدا می کند. تفکیک واکنش اکسایش - کاهش به دو نیم واکنش نیز تنها به منظور آسان کردن درک ساز و کار این نوع واکنش هاست.

خود را بیازمایید

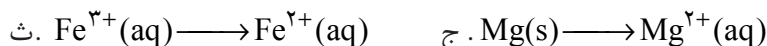
اگر ماده ای که با گرفتن الکترون از گونه های دیگر آن ها را اکسید می کند، اکسنده و ماده ای که با دادن الکترون به گونه های دیگر آن ها را کاهش می دهد، کاهنده بنامیم در واکنش سوختن منیزیم در اکسیژن اکسنده و کاهنده کدام است؟

فکر کنید

نمودار زیر سه تعریف مختلف ارائه شده برای اکسایش و کاهش را نشان می دهد. هر تعریف را در یک سطر بنویسید.



هم چنین در هر مورد مشخص کنید که واکنش دهنده، اکسایش یا کاهش یافته است؟ پاسخ خود را بر مبنای یکی از سه تعریف یاد شده شرح دهید. (معادله های شیمیایی داده شده کامل نیستند.)



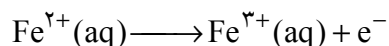
انتقال الکترون و عدد اکسایش

در واکنش‌های اکسایش-کاهش بسیاری ردیابی مبدأ و مقصد جابه‌جایی الکترون‌ها و تعیین گونه‌ی اکسند و کاهنده دشوار است. برای مثال در واکنش زیر هیچ تغییری در تعداد الکترون‌های ظرفیتی هر یک از اتم‌های درگیر در واکنش مشاهده نمی‌شود. از این رو، نمی‌توان گونه‌ای که اکسید شده یا کاهش یافته است را تشخیص داد. (مگر از طریق تعریف‌های قدیمی اکسایش-کاهش!)

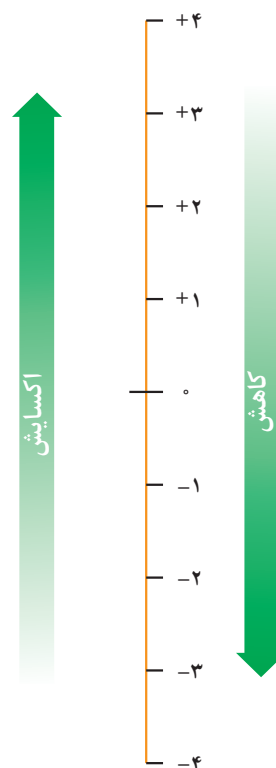


شیمی‌دان‌ها با معرفی مفهوم **عدد اکسایش** بر این مشکل غلبه کرده‌اند. برای این منظور به هر اتم موجود در یک ترکیب می‌توان یک عدد اکسایش نسبت داد. عدد اکسایش یک اتم در یک ترکیب برابر تعداد الکترون‌هایی است که بایستی آن اتم برای تبدیل شدن به یک اتم خنثی بگیرد یا از دست بدهد. برای مثال یون آهن Fe^{2+} با گرفتن دو الکترون به یک اتم خنثی تبدیل می‌شود. بنابراین عدد اکسایش آهن در یون Fe^{2+} برابر ۲+ است. حالت اکسایش این یون را به هنگام نوشتن به صورت آهن (II) یا $\text{Fe}(\text{II})$ نشان می‌دهند. هم‌چنین عدد اکسایش یون Fe^{3+} برابر ۳+ است. بنابراین، حالت اکسایش این یون به صورت آهن (III) یا $\text{Fe}(\text{III})$ نوشته می‌شود. دقت کنید که عدد رومی داخل پرانتز، عدد اکسایش گونه‌ی یاد شده را مشخص می‌کند.

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



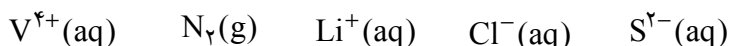
برای اکسایش عدد اکسایش آهن از ۲+ به ۳+ و حالت اکسایش آن از $\text{Fe}(\text{II})$ به $\text{Fe}(\text{III})$ تغییر می‌کند. به عبارت دیگر اکسایش با افزایش در عدد اکسایش همراه است، شکل ۲. واکنش معکوس یعنی تبدیل یون آهن (III) به یون آهن (II) را چگونه شرح می‌دهید؟



شکل ۲ افزایش عدد اکسایش به معنای ازدست دادن الکترون و بنابراین فرایند اکسایش است. درحالی که کاهش عدد اکسایش به معنای به‌دست آوردن الکترون و بنابراین فرایند کاهش است.

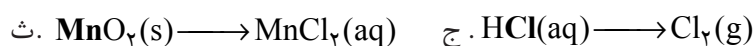
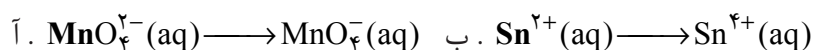
خود را بیازمایید

۱- عددهای اکسایش هر یک از گونه‌های داده شده را معین کنید.



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

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



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

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

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

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

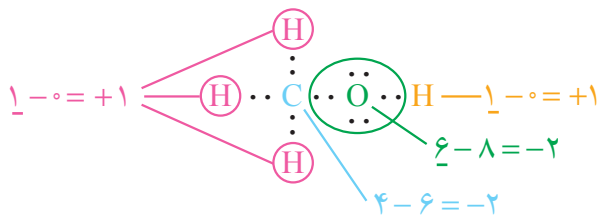
ت. همه‌ی الکترون‌های ناپیوندی روی هر اتم را به همان اتم نسبت دهید.

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

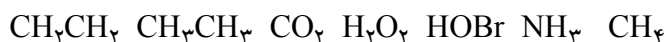
ج. تعداد الکترون‌های والانس نسبت داده شده را از تعداد الکترون‌های لایه‌ی والانس اتم یاد شده کم کنید. این مقدار عدد اکسایش اتم مورد نظر است.

نمونه‌ی حل شده

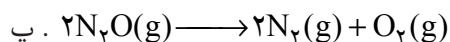
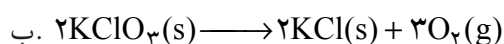
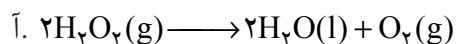
تعیین عدد اکسایش کربن، اکسیژن و هیدروژن در متانول (CH_3OH)



گونه‌های داده شده

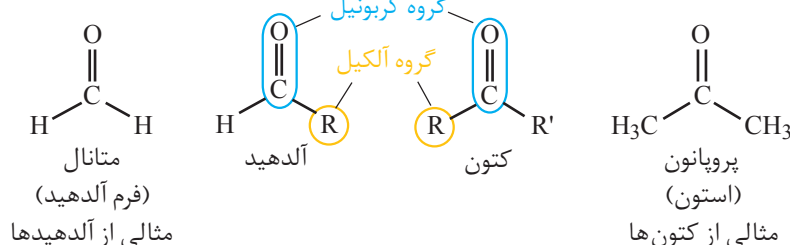


۴- از میان سه واکنش زیر یکی با دو واکنش دیگر تفاوت دارد. این واکنش کدام است؟ این تفاوت در چیست؟



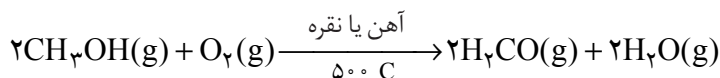
فکر کنید

آلدهیدها و کتون ها دو دسته ی مهم از ترکیب های آلی به شمار می آیند. این ترکیب ها هر دو در ساختار خود دارای گروه کربونیل ($C=O$) هستند. گروه کربونیل که یکی از مهم ترین گروه های عاملی در شیمی آلی است، شامل یک اتم اکسیژن است که با پیوند دوگانه به یک اتم کربن متصل شده است. فرمول عمومی آلدهیدها و کتون ها به صورت زیر است.



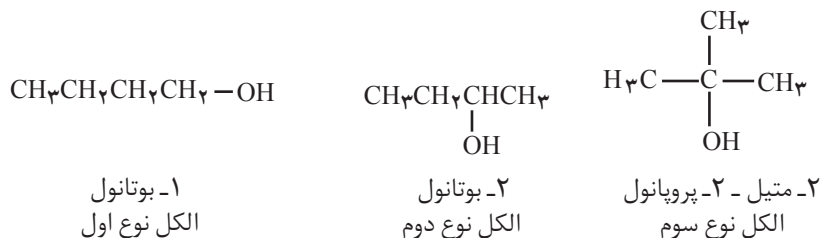
مهم ترین تفاوت میان آلدهیدها و کتون ها وجود اتم هیدروژن متصل به گروه کربونیل در آلدهیدهاست. وجود این اتم هیدروژن به آلدهیدها خاصیت کاهندگی چشم گیری می دهد. درحالی که کتون ها این خاصیت را ندارند و در برابر اکسایش نیز مقاومت می کنند. با توجه به این مطالب به پرسش های مطرح شده پاسخ دهید.

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

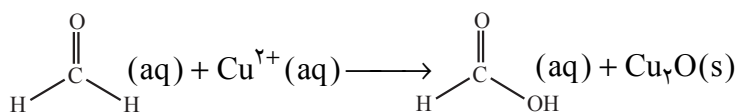


تغییر عدد اکسایش کربن در این واکنش چه قدر است؟

۲- آلدهیدها و کتون ها را از اکسایش الکل ها به دست می آورند. کدام یک از الکل های زیر بر اثر اکسایش به آلدهید و کدام یک به کتون تبدیل می شود؟ کدام الکل در برابر اکسایش از خود مقاومت نشان خواهد داد؟ چرا؟



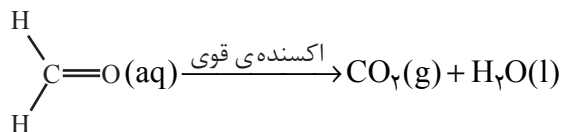
۳- آلدهیدها بر اثر اکسایش به کربوکسیلیک اسید تبدیل می شوند. درواقع طی این فرایند گروه عاملی آلدهید ($-CHO$) به گروه عاملی کربوکسیل ($-COOH$) تبدیل می شود.



نوع الکل ها را بر مبنای تعداد اتم کربن متصل به کربن دارای گروه عاملی $-OH$ مشخص می کنند. برای مثال در الکل های نوع اول گروه عاملی $-OH$ به کربنی متصل است که با یک اتم کربن دیگر پیوند دارد.

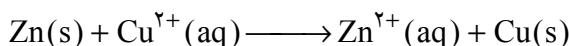
تغییر عدد اکسایش کربن در این واکنش چه قدر است؟

۴- واکنش اکسایش متانال با مقدار اضافی از یک اکسنده ی قوی به صورت زیر روی می دهد. تشکیل فراورده های به دست آمده را چگونه توجیه می کنید؟



رقابت فلزها برای از دست دادن الکترون- سلول های الکتروشیمیایی

در واکنش های اکسایش - کاهش برخی مواد به عنوان اکسنده و برخی دیگر به عنوان کاهنده عمل می کنند. با این حال برای پیش بینی امکان انجام واکنش اکسایش - کاهش میان دو گونه، همواره لازم است که تمایل نسبی این دو گونه به اکسایش یا کاهش معین شود. برای مثال، اگر یک تیغه از جنس فلز روی را در محلول آبی دارای یون های مس (II) وارد کنیم، واکنش اکسایش - کاهش زیر روی می دهد.



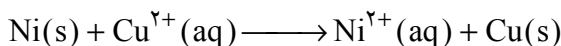
این معادله را می توان به دو نیم واکنش تفکیک کرد:



همان گونه که دیده می شود در این واکنش فلز روی کاهنده و یون مس (II) اکسنده بوده است.

خود را بیازمایید

واکنش زیر بین یک تیغه از جنس فلز نیکل و محلول آبی دارای یون های مس (II) رخ می دهد، شکل ۳.



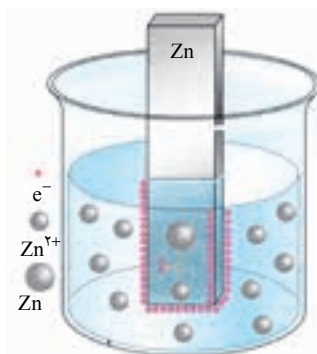
با نوشتن نیم واکنش های اکسایش و کاهش، گونه ی اکسنده و گونه ی کاهنده را در این واکنش معین کنید. آیا از این مشاهده ی تجربی می توان نتیجه گرفت که: تمایل نیکل به از دست دادن الکترون بیش تر از مس است؟ چرا؟

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

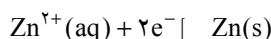


شکل ۳ فلز نیکل با محلول آبی رنگ دارای یون های $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ واکنش می کند. با وارد کردن یک تیغه ی نیکلی در چنین محلولی رسوب قهوه ای مایل به سرخی که همان فلز مس است، بر اثر این واکنش تشکیل شده روی تیغه نیکلی می نشیند. در ضمن یون های سبز رنگ $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ نیز وارد محلول می شوند. این عکس یک ساعت و نیم پس از وارد کردن تیغه ی نیکلی درون محلول آبی دارای $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ گرفته شده است.

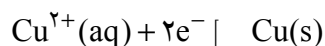
یون های روی (برای مثال محلول روی سولفات) قرار دارد. به این مجموعه یک نیم سلول می گویند، شکل ۴. در این نیم سلول برای برقراری تعادل تعدادی از اتم های Zn الکترون های خود را روی سطح تیغه ی روی - یک رسانای الکترونی است و الکتروده گفته می شود - می گذارند و به صورت یون های Zn^{2+} وارد محلول می شوند. در نتیجه بین تیغه ی روی (الکتروده) و محلول (الکترولیت) اختلاف پتانسیلی به وجود می آید. پتانسیل الکترودی نامی است که بر این اختلاف پتانسیل نهاده اند.



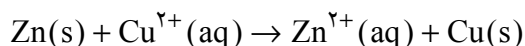
شکل ۴ نیم سلول روی، به محض وارد کردن تیغه ی روی (الکتروده) در محلول آبی یون های روی، تعادل زیر برقرار می شود.



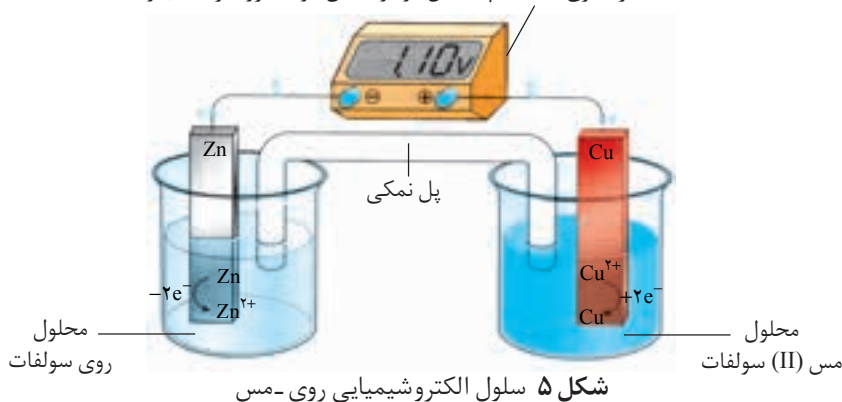
تعادل مشابهی نیز با قرار دادن یک تیغه از جنس فلز مس در محلول آبی دارای یون های مس (II) برقرار می شود و به این ترتیب با تشکیل نیم سلول مس پتانسیل الکترودی ویژه ای نیز به وجود می آید.



اگر این دو نیم سلول مطابق شکل ۵ به هم متصل شود، مجموعه ای به دست می آید که به آن **سلول الکتروشیمیایی** می گویند. در این سلول الکتروشیمیایی همان واکنش جانشینی ساده ای روی می دهد که با وارد کردن تیغه ای از جنس فلز روی در محلول آبی دارای یون های مس (II) به وقوع می پیوست. با این تفاوت که در این حالت واکنش در شرایطی کاملاً کنترل شده انجام می گیرد.



دستگاه اندازه گیری اختلاف پتانسیل موجود میان دو الکتروده بر حسب ولت



شکل ۵ سلول الکتروشیمیایی روی - مس

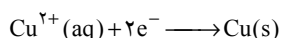
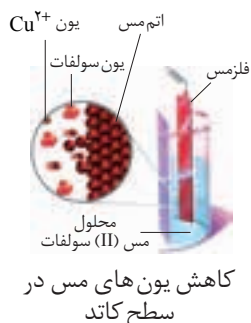
فلزها رساناهای خوبی برای جریان برق هستند. الکترون ها با حرکت خود این رسانایی را امکان پذیر می کنند. درحالی که در محلول های الکترولیت این یون ها هستند که با حرکت خود جریان برق را هدایت می کنند. رسانای الکترونی و رسانای یونی نام هایی هستند که به ترتیب به این نوع رساناها اطلاق می شود. هنگامی که یک رسانای الکترونی (الکتروده) در تماس با یک رسانای یونی (الکترولیت) قرار گیرد مجموعه ی حاصل نیم سلول نامیده می شود.

از آن جا که واکنش اکسایش یا کاهش در سطح الکتروده (مرز میان دو رسانای الکترونی و یونی) روی می دهد، از این رو به این نوع واکنش ها، واکنش های الکترودی می گویند.

یک پل نمکی ساده شامل قطعه ای کاغذ صافی است که به طور کامل به محلول سیرشده ی پتاسیم کلرید آغشته شده است.

پل نمکی یک رسانای یونی است که با به جریان انداختن گونه های باردار بین دو محلول الکترولیت، مدار الکتریکی را کامل می کند. با برقراری جریانی از یون ها، محتویات هر دو نیم سلول به هنگام جریان یافتن الکترون ها بین دو الکتروده، از نظر الکتریکی خنثی باقی می ماند.

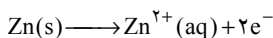
کاتد الکترودی است که در آن الکترون از رسانای الکترونی (تیغه فلزی) به رسانای یونی (محلول الکترولیت) جریان می‌یابد.



آند الکترودی است که در آن الکترون از رسانای یونی (محلول الکترولیت) به رسانای الکترونی (تیغه فلزی) جریان می‌یابد.



اکسایش یون های روی در سطح آند



SHE کوتاه شده‌ی عبارت Standard Hydrogen Electrode است.

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

فکر کنید

سلول الکتروشیمیایی روی - مس را در نظر 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 الکترود اکسایش و روی سطح کدام یک کاهش روی می‌دهد؟

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

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

۴- همان طوری که مشاهده می‌شود اختلاف پتانسیل مشاهده شده بین دو نیم سلول

در این سلول الکتروشیمیایی 1.1V است. اگر اختلاف پتانسیل بین دو نیم سلول در

سلول الکتروشیمیایی نیکل - مس برابر 0.59V / اندازه گیری شده باشد. قدرت کاهندگی

کدام فلز Ni یا Zn بیش‌تر است؟ چرا؟

پتانسیل‌های الکترودی استاندارد

می‌دانید هنگامی که دو نیم سلول به یک دیگر متصل می‌شود یک سلول

الکتروشیمیایی به وجود می‌آید. در این سلول الکتروشیمیایی الکترون‌ها از الکترودی با

پتانسیل منفی‌تر به سمت الکترودی با پتانسیل مثبت‌تر جریان می‌یابد. آن چه به وسیله‌ی

ولت سنج اندازه گیری می‌شود فقط اختلاف پتانسیل موجود میان دو نیم سلول یاد شده

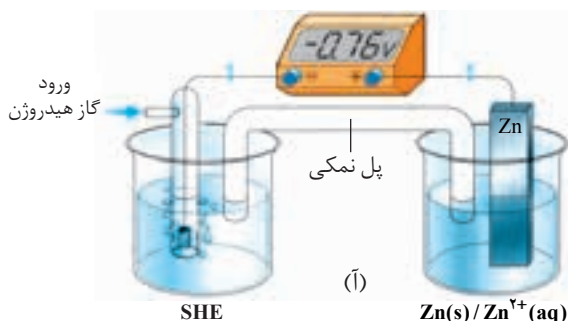
است. از آن جایی که اندازه گیری پتانسیل یک الکترود به طور جداگانه ممکن نیست و

نسبت دادن یک مقدار مطلق به پتانسیل آن الکترود نیز نتیجه‌ای در بر ندارد، شیمی دان‌ها

تصمیم گرفتند که برای حل این مشکل یک نیم سلول استاندارد انتخاب کنند و مقدار پتانسیل

آن را برابر صفر در نظر بگیرند. این نیم سلول استاندارد، الکترود استاندارد هیدروژن (SHE)

است، شکل ۶.



(ب)

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

شکل ۶ (آ) یک سلول الکتروشیمیایی شامل یک الکترود استاندارد هیدروژن و یک نیم سلول استاندارد روی. همان طوری که دیده می شود اختلاف پتانسیل اندازه گیری شده، پتانسیل الکترودی استاندارد برای نیم واکنش کاهشی $Zn(s) + 2e^- \rightarrow Zn^{2+}(aq)$ است. (ب) الکترود استاندارد هیدروژن شامل یک الکترود پلاتینی است که در یک محلول اسیدی با $pH = 0$ (محلولی که در آن $[H^+(aq)] = 1 \text{ mol. L}^{-1}$) قرار دارد و گاز هیدروژن با فشار ۱ atm از روی آن عبور داده می شود.

در الکترود استاندارد هیدروژن تعادل زیر برقرار است:



نماد E (بخوانید ایی صفر) پتانسیل الکترودی استاندارد است که مقدار آن برای SHE در هر دمایی برابر صفر در نظر گرفته می شود. به کارگیری واژه ی استاندارد برای پتانسیل های الکترودی یادآور شرایط استاندارد یعنی غلظت 1 mol. L^{-1} برای یون های محلول و فشار یک اتمسفر برای گازهاست، شکل ۶.ب. معمولاً همه ی اندازه گیری ها در دمای اتاق (۲۵ C) انجام می گیرد. برای هماهنگی بیشتر و بر طبق یک قرارداد، پتانسیل های الکترودی استاندارد همواره به صورت پتانسیل های کاهشی استاندارد گزارش می شود. به عبارت دیگر در نیم واکنش یاد شده گونه ی کاهش یافته همواره در سمت راست قرار می گیرد، جدول ۱.

گونه ی کاهش یافته $+ ne^- \rightarrow$ گونه ی اکسایش یافته

جدول ۱ فهرستی از پتانسیل های کاهشی استاندارد برای برخی نیم سلول های یون فلز/فلز

گونه ی کاهش یافته $+ ne^- \rightarrow$ گونه ی اکسایش یافته	E (V)
$K^+(aq) + e^- \rightarrow K(s)$	-۲ / ۹۲
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ca(s)$	-۲ / ۸۷
$Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$	-۲ / ۷۱
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mg(s)$	-۲ / ۳۸
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Al(s)$	-۱ / ۶۶
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$	-۰ / ۷۶
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Fe(s)$	-۰ / ۴۴
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	۰
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+۰ / ۸۰

فکر کنید

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



دیواره ی متخلخل که از جنس سفال، خاک چینی (کائولن)، آزنست یا گرد فشرده شده ی شیشه است از مخلوط شدن مستقیم و سریع دو الکترولیت جلوگیری می کند ولی یون های موجود در دو محلول می توانند از آن عبور کنند.

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

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

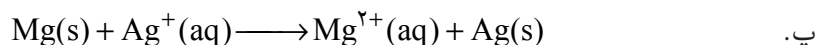
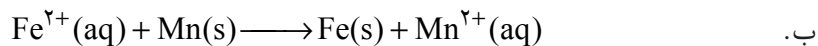
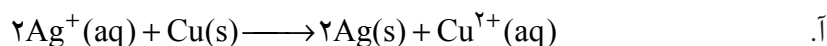
۲- با توجه به اختلاف پتانسیل مشاهده شده در سلول الکتروشیمیایی Zn - Cu و پتانسیل الکترودی استاندارد Zn^{2+}/Zn ، پتانسیل الکترودی استاندارد Cu^{2+}/Cu را محاسبه کنید.



سلول الکتروشیمیایی روی-مس

خود را بیازمایید

۱- اگر اختلاف پتانسیل های الکترودی استاندارد دو نیم سلول یک 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 می دهد.



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 رابطه ی زیر مقدار E سلول را محاسبه کنید.

$$E_{\text{سلول}} = E_{\text{کاتد}} - E_{\text{آند}}$$

رتبه بندی فلزها به ترتیب افزایش پتانسیل کاهشی استاندارد، مجموعه ی سودمندی را فراهم می کند که **سری الکتروشیمیایی** نامیده می شود. به کمک این مجموعه می توان واکنش پذیری فلزها را با هم مقایسه و انجام پذیر بودن یا نبودن واکنش های میان آن ها را پیش بینی کرد. برای این کار کافی است E سلول را برای سلولی محاسبه کرد که واکنش

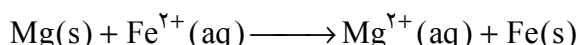
اکسایش - کاهش یاد شده در آن روی می دهد. اگر مقدار سلول E مثبت باشد واکنش انجام پذیر است. به عبارت دیگر از چپ به راست خود به خودی است. درحالی که اگر سلول E منفی باشد واکنش در آن جهت انجام ناپذیر است. به عبارت دیگر واکنش از راست به چپ خود به خودی است. این روش به واکنش های دیگر نیز قابل تعمیم است.

نمونه ی 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.



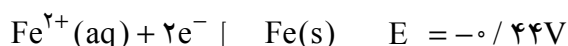
۱- ابتدا آند و کاتد سلول الکتروشیمیایی ویژه ای را معین می کنیم که واکنش یاد شده

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- $E_{\text{سلول}}$ را برای این سلول الکتروشیمیایی محاسبه می کنیم.

$$E_{\text{سلول}} = E_{\text{کاتد}} - E_{\text{آند}} = -0 / 447 - (-2 / 387)$$

$$E_{\text{سلول}} = +1 / 947$$

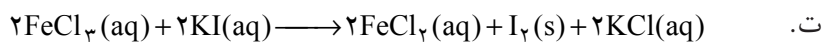
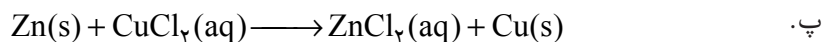
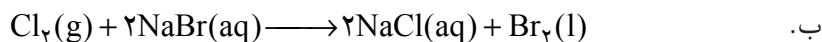
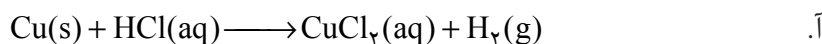
از آن جایی که مقدار $E_{\text{سلول}} > 0$ است واکنش در جهت یاد شده انجام پذیر است.

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 تماشایی (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.

موازنه‌ی 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 $\text{Ag}^+(\text{aq})$ را در نظر بگیرید.

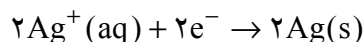


دو نیم واکنش تشکیل دهنده‌ی این واکنش عبارتند از:



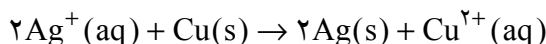
از آن جا که تعداد الکترون‌های مبادله شده در واکنش کلی باید برابر باشد، بنابراین

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



از جمع این نیم واکنش با نیم واکنش اکسایش، معادله‌ی موازنه شده‌ی واکنش

اکسایش - کاهش یاد شده به دست می‌آید.

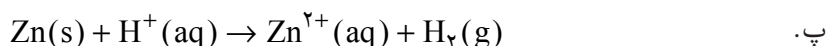
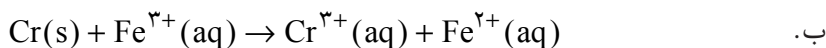
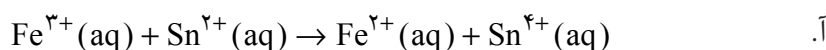


برای موازنه‌ی واکنش‌های اکسایش - کاهش ساده نیز می‌توان از روش واری استفاده

کرد. در این روش پس از شمارش اتم‌ها (موازنه‌ی جرم) باید تعداد بارهای الکتریکی (مثبت و منفی) در دو سمت معادله نیز موازنه شوند (موازنه‌ی بار الکتریکی).

خود را بیازمایید

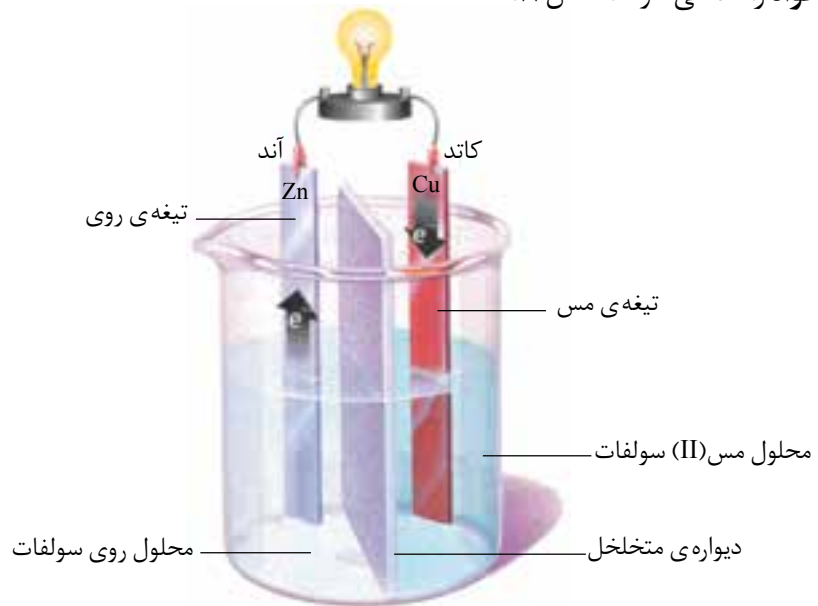
در هر مورد واکنش‌های اکسایش - کاهش داده شده را موازنه کنید.



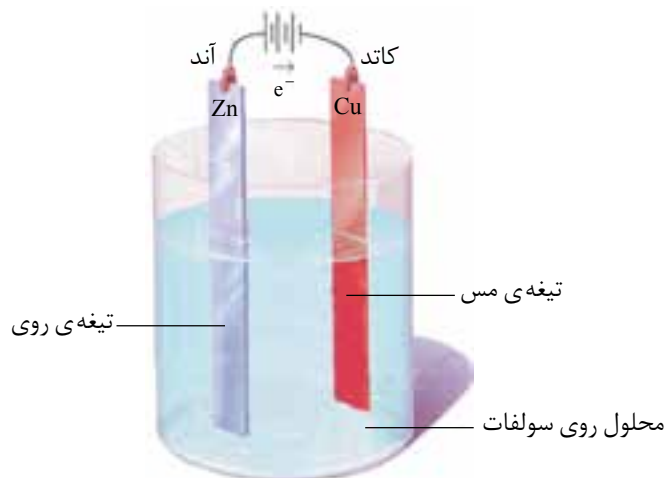
نیم واکنش	E (V)
$K^+(aq) + e^- \rightarrow K(s)$	-۲/۹۲
$Ba^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ba(s)$	-۲/۹۰
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ca(s)$	-۲/۸۷
$Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$	-۲/۷۱
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mg(s)$	-۲/۳۸
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Al(s)$	-۱/۶۶
$V^{3+}(aq) + 2e^- \rightarrow V(s)$	-۱/۲۰
$Mn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mn(s)$	-۱/۱۸
$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-۰/۸۳
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$	-۰/۷۶
$Cr^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Cr(s)$	-۰/۷۴
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Fe(s)$	-۰/۴۴
$Cr^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Cr^{2+}(aq)$	-۰/۴۲
$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cd(s)$	-۰/۴۰
$Co^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Co(s)$	-۰/۲۸
$V^{3+}(aq) + e^- \rightarrow V^{2+}(aq)$	-۰/۲۶
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-۰/۲۵
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn(s)$	-۰/۱۴
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Pb(s)$	-۰/۱۳
$Fe^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Fe(s)$	-۰/۰۴
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	۰/۰۰
$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}(aq)$	+۰/۱۵
$Cu^{2+}(aq) + e^- \rightarrow Cu^+(aq)$	+۰/۱۶
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+۰/۳۴
$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq)$	+۰/۴۰
$Cu^+(aq) + e^- \rightarrow Cu(s)$	+۰/۵۲
$I_2(s) + 2e^- \rightarrow 2I^-(aq)$	+۰/۵۴
$MnO_4^-(aq) + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}(aq)$	+۰/۵۶
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2O_2(aq)$	+۰/۶۸
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	+۰/۷۷
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+۰/۸۰
$Hg^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Hg(l)$	+۰/۸۵
$Br_2(l) + 2e^- \rightarrow 2Br^-(aq)$	+۱/۰۷
$Pt^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Pt(s)$	+۱/۲۰
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	+۱/۲۳
$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(aq)$	+۱/۳۶
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$	+۱/۵۲
$Au^+(aq) + e^- \rightarrow Au(s)$	+۱/۶۸
$Co^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Co^{2+}(aq)$	+۱/۸۲
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow O_2(g) + H_2O(l)$	+۲/۰۷
$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-(aq)$	+۲/۸۷

انواع سلول‌های الکتروشیمیایی

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 خودبه‌خود انجام می‌گیرد و بر اثر 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. در واقع 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 خودبه‌خودی، 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 نیم‌واکنش‌های الکتروودی در مسیر غیر خود به خودی یعنی کاهش یون‌های روی و تبدیل آن‌ها به اتم‌های روی رانده می‌شوند. با ادامه‌ی این فرآیند لایه‌ی نازکی از فلز روی بر سطح تیغه‌ی مس می‌نشیند.

انواع سلول های گالوانی

از آن جایی که در سلول های گالوانی انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل می شود، از این سلول ها به عنوان منبع انرژی الکتروشیمیایی یاد می شود. سلول های گالوانی را به دو دسته تقسیم می کنند. سلول های نوع اول و سلول های نوع دوم. باتری ها و سلول های سوختی از جمله ی سلول های نوع اول هستند. این نوع سلول ها با تمام شدن واکنش دهنده های موجود در آن ها غیرفعال می شوند و امکان شارژ یا پرکردن دوباره ی آن ها وجود ندارد. درحالی که سلول های نوع دوم که شامل سلول های انباره ای (مانند باتری خودرو) و باتری های قابل شارژ هستند، را می توان بارها شارژ کرد و مورد استفاده قرار داد.

بیش تر بدانید

باتری های خشک: باتری لکلانسه و باتری قلیایی

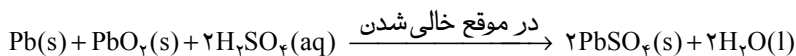
باتری لکلانسه از جمله باتری های خشک و یکی از پرکاربردترین باتری های نوع اول است. همان طوری که در شکل آ ملاحظه می کنید، این باتری شامل یک ظرف از جنس روی است که درون آن با خمیر مرطوبی از NH_4Cl و ZnCl_2 پر شده، یک میله ای گرافیتی که با لایه ای از جنس MnO_2 پوشیده شده است در وسط این باتری و در میان خمیر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

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

باتری های قلیایی نمونه ی دیگری از باتری های خشک هستند، شکل ب. خمیر KOH موجود در این نوع باتری ها خاصیت بازی شدیدی به الکترولیت می دهد. باتری قلیایی مانند باتری لکلانسه ولتاژی معادل ۱/۵ ولت تولید می کند. با این تفاوت که در این باتری گازی تولید نمی شود و واکنش جانبی ناخواسته ای نیز روی نمی دهد. از این رو می توان در مدت به نسبت طولانی تری جریان الکتریکی زیادی از آن گرفت بدون آن که ولتاژ باتری کاهش چشم گیری پیدا کند.

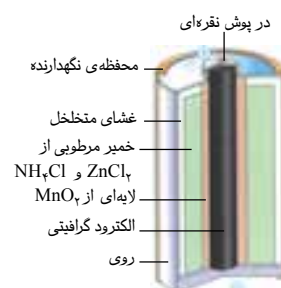
باتری های انباره ای: باتری خودرو

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

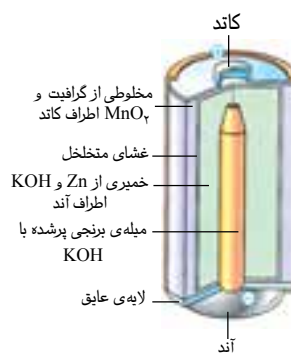


همان طوری که ملاحظه می کنید طی این فرآیند H_2SO_4 مصرف و PbSO_4 تولید شده که

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



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

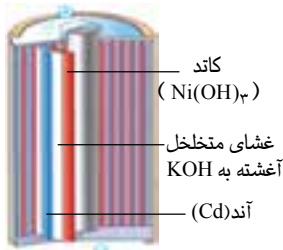


شکل ب باتری قلیایی. ولتاژ این باتری ها در هنگام کشیده شدن جریان الکتریکی بالا، از ثبات نسبی بهتری برخوردار است.



شکل پ باتری خودرو

به صورت گرد سفید رنگی روی الکترودها جمع می شود. ولتاژ حاصل از این واکنش برای هر سلول حدود ۲۷ است و در مجموع انباره ولتاژی معادل ۱۲۷ تولید می کند. پس از مدتی کارکرد و تخلیه الکتریکی با عبور یک جریان مستقیم، فرآیند معکوس انجام می شود. طی این فرآیند PbO_2 ، Pb و H_2SO_4 از نو تولید می شود. در یک شرایط مناسب برای نگاه داری، باتری سربی فرآیند دو طرفه ی خالی و پرشدن هزارها بار انجام پذیراست.



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

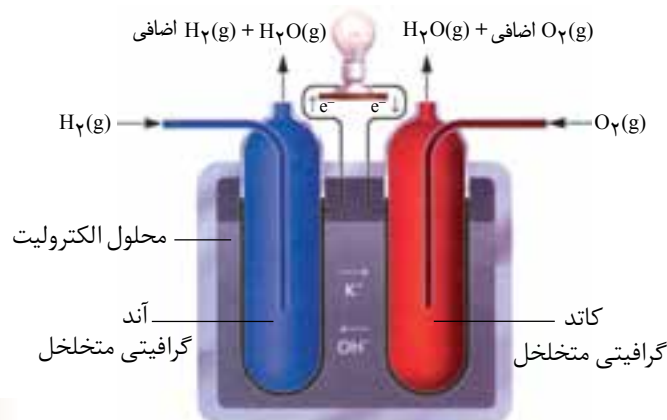
باتری های نیکل - کادمیم

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

سلول های سوختی

سلول های سوختی سلول های گالوانی از نوع اول هستند. در این سلول ها به منظور تولید جریان برق یک سوخت گازی شکل به آرامی اکسید می شود. این سلول ها تا زمانی که ورود سوخت گازی ادامه داشته باشد به کار خود یعنی تولید برق ادامه می دهند. شکل ۹ ساختار ساده ای از یک سلول سوختی را نشان می دهد. این سلول بر مبنای واکنش میان گاز هیدروژن و گاز اکسیژن کار می کند.

از سلول های سوختی برای تأمین برق و آب آشامیدنی فضاپیماها استفاده می کنند. در ضمن برای تأمین برق بیمارستان ها و به تازگی تأمین نیروی محرکه ی وسایل نقلیه سنگین و سبک هم استفاده می شوند. امروزه سلول های سوختی تازه ای به بازار راه یافته اند که در آن ها به جای گاز خطرناک و آتش گیری چون H_2 سوختی ارزان تر و کم خطرتری مانند متان (CH_4 ، گاز شهری) یا برخی هیدروکربن های دیگر به کار می رود.



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

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

خوردگی آهن

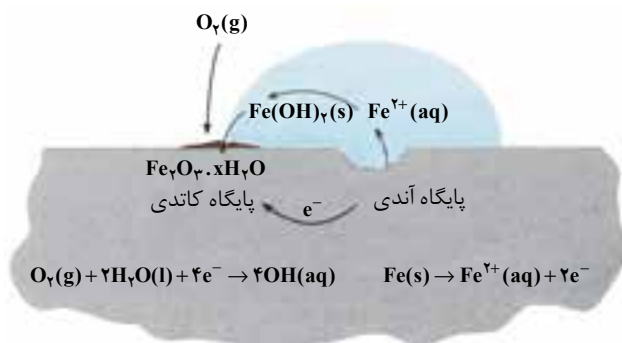
اکسیژن عنصر بسیار واکنش پذیری است، به طوری که می تواند هر فلز بجز فلزهای نجیب یعنی طلا، پلاتین و پالادیم را به طور خود به خودی اکسید کند. همین واکنش پذیری بیش از اندازه ی اکسیژن و تمایل طبیعی برخی فلزها مانند آهن به زنگ زدن، به مرور زمان سبب ترد شدن، خرد شدن و فرو ریختن این فلزها می شود. به تدریج و خرد شدن و فرو ریختن فلزها بر اثر اکسایش خوردگی گفته می شود. عوامل دیگری بجز اکسیژن نیز خوردگی فلزها را در پی دارند. برخی فلزها بر اثر مجاورت با آب یا یک محلول اسیدی دچار خوردگی می شوند.

هنگامی که یک قطعه آهن در تماس با یک قطره آب قرار می گیرد، یک واکنش اکسایش- کاهش روی می دهد.



این دو واکنش در دو بخش مختلف قطعه ی آهن روی می دهند. پایگاه آندی و پایگاه

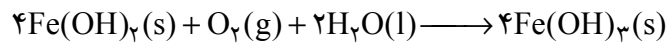
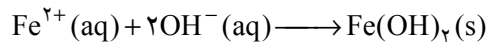
کاتدی، شکل ۱۰.



شکل ۱۰ چگونگی وقوع زنگ زدن. نیم واکنش کاتدی در محلی روی می دهد که غلظت اکسیژن زیاد باشد. درحالی که نیم واکنش آندی در جایی روی می دهد که غلظت اکسیژن کم باشد.

الکترون ها از میان فلز و از پایگاه آندی به سمت پایگاه کاتدی جریان می یابند (مدار درونی - رسانای الکترونی). درحالی که یون ها در قطره ی آب (مدار بیرونی رسانای یونی) جریان یافته، مدار الکتریکی را کامل می کنند. از این رو، بدون آب مدار یاد شده کامل نیست و زنگ زدن روی نمی دهد. یون های آهن (II) به هنگام عبور از آب به صورت Fe(OH)_2 رسوب

می دهند. در ادامه، این رسوب نیز اکسید می شود و به آهن (III) اکسید آپوشیده یا زنگ آهن تبدیل می شود.



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

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



شکل ۱۱ محافظت لوله های نفت با میله هایی از جنس روی

فکر کنید

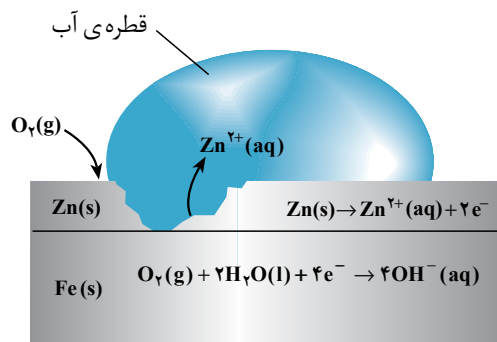
آب باران چگونه بر سرعت خوردگی می افزاید؟

راه های جلوگیری از خوردگی آهن

امروزه روش های گوناگونی برای جلوگیری از خوردگی فلزها به ویژه آهن به کار می رود. زنگ کردن در و پنجره های آهنی و بدنه ی خودرو، قیراندود کردن سطح لوله های نفتی و روکش دادن به ظروف فلزی، همگی روش هایی هستند که در آن ها از طریق ایجاد یک پوشش محافظ اکسیژن، آب و یون ها را از فلز دور می کنند. یکی از مهم ترین و پرکاربردترین روش های محافظت فلزها **حفاظت کاتدی** است، شکل ۱۱.

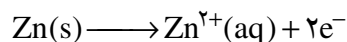
اگر دو فلز که با یک دیگر در تماس هستند در معرض هوا و رطوبت قرار بگیرند، بین آن ها نوعی سلول گالوانی به وجود می آید. در این سلول، فلزی که E کوچک تری دارد نقش آند را ایفا می کند و با اکسایش یافتن دچار خوردگی می شود. این درحالی است که فلزی با E بزرگ تر، نقش کاتد را بازی کرده نسبت به خوردگی محافظت می شود. برای حفاظت کاتدی آهن، آن را با یک فلز فعال تر مانند Mg یا Zn مجاور می کنند. فلزهایی که E آن ها کوچک تر از آهن است به عنوان آند عمل کرده، با از خودگذشتگی از آهن محافظت می کنند.

شکل ۱۲ یک قطعه آهن را نشان می دهد که سطح آن با لایه ی نازکی از فلز روی پوشیده شده است. به این نوع آهن گالوانیزه یا آهن سفید می گویند.

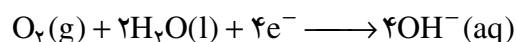


شکل ۱۲ بخشی از یک ورقه ی گالوانیزه

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



الکترون های حاصل از اکسایش فلز روی در سطح فلز آهن و در حضور رطوبت به اکسیژن داده می شود.



در نتیجه آهن به عنوان کاتد عمل کرده، از خوردگی می گریزد.

خود را بیازمایید.....

شکل زیر بخشی از یک ورقه ی آهنی را نشان می دهد که به وسیله لایه ی نازکی از قلع پوشیده شده است. به این نوع آهن حلبی می گویند. از ورقه های حلبی برای ساختن قوطی های کنسرو و روغن نباتی استفاده می شود.



آ. در اثر ایجاد خراش در سطح این نوع آهن، کدام فلز نقش آند را ایفا می کند و خورده می شود؟ کدام فلز در برابر خوردگی محافظت می شود؟

ب. نیم واکنش های اکسایش و کاهش را بنویسید.

پ. چرا برخلاف حلبی از آهن گالوانیزه نمی توان برای ساختن ظروف بسته بندی مواد غذایی استفاده کرد؟

.....

بیش تر بدانید

در دندان پزشکی از ماده ای به نام آمالگام برای پر کردن دندان های پوسیده استفاده می کنند. آمالگام ماده ای است که از مخلوط کردن جیوه با یک یا چند فلز دیگر به دست می آید. درواقع، آمالگام از سه فاز جامد تشکیل شده است که استوکیومتری تقریبی فازهای تشکیل دهنده ی آن عبارت است از: Ag_3Hg ، Ag_3Sn و Sn_8Hg . پتانسیل کاهشی استاندارد هریک از این فازها چنین است:

$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Ag}_3\text{Hg}_3} = 0.85\text{V} ; E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Ag}_3\text{Sn}} = -0.5\text{V} ; E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_8\text{Hg}} = -0.13\text{V}$$

اگر تکه‌ای از یک ورق آلومینیمی را با دندان پُر شده‌ی خود گاز بگیرید، به‌طوری که ماده‌ی پرکننده‌ی دندان با ورق تماس پیدا کند، ناگهان درد شدیدی را احساس خواهید کرد. درواقع، یک سلول الکتروشیمیایی در دهان شما به‌وجود می‌آید که ورق آلومینیمی ($E = -1/66V$) آند، ماده‌ی پرکننده کاتد و آب دهان الکترولیت این سلول را تشکیل می‌دهند. بر اثر تماس ورقه‌ی آلومینیمی و ماده‌ی پرکننده، جریان برق ضعیفی بین این دو الکتروود به‌وجود می‌آید. این جریان، عصب حساس دندان را تحریک می‌کند و باعث به‌وجود آمدن درد می‌شود.

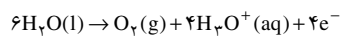
سلول‌های الکترولیتی

سلول‌هایی که تاکنون بررسی شد دارای یک وجه مشترک بودند. در همه‌ی آن‌ها وقوع یک واکنش شیمیایی خودبه‌خود 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 عبور دادن جریان الکتریکی از درون محلول الکترولیت 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 الکترولیتی است، شکل ۱۳. سلول‌های الکترولیتی در تجزیه محلول‌ها و مواد مذاب هم چنین پالایش (خالص سازی) و آبکاری فلزها کاربرد دارند.

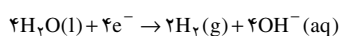


شکل ۱۳ برقکافت آب. فرایندی است که طی آن آب به عنصرهای سازنده‌اش تجزیه می‌شود.

نیم‌واکنش اکسایش:



نیم‌واکنش کاهش:



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

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

به سمت آند مهاجرت می کند. از این رو به این یون ها به ترتیب **کاتیون** و **آنیون** گفته می شود. هنگامی که این یون ها به سطح الکترودها می رسند نیم واکنش کاهش در کاتد و نیم واکنش اکسایش در آند به وقوع می پیوندد. کاتیون ها کاهش می یابند و آنیون ها اکسایش پیدا می کنند. وقوع این واکنش به غلظت محلول و موقعیت یون های یاد شده در جدول پتانسیل های کاهش استاندارد بستگی دارد.

برقکافت سدیم کلرید مذاب

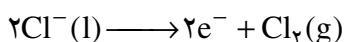
فلز سدیم به حالت آزاد در طبیعت وجود ندارد. اما ترکیب های شیمیایی گوناگونی از آن در طبیعت شناخته شده است. سدیم در این ترکیب ها به صورت یون سدیم Na^+ مشاهده می شود. این مشاهده ها نشان می دهد که فلز سدیم بسیار واکنش پذیر است و طی واکنشی خود به خود به سرعت اکسایش یافته به یون Na^+ تبدیل می شود. بنابراین برای به دست آوردن فلز سدیم باید انرژی زیادی مصرف کرد. برای نمونه، اگر هدف تهیه فلز سدیم از NaCl باشد، باید واکنش زیر در جهت معکوس خود به خود انجام گیرد.



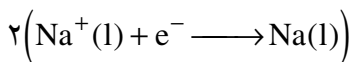
محاسبه نشان می دهد که برای خود به خودی انجام شدن فرایند تجزیه گرمایی NaCl به دمای بسیار بالایی حدود 4267°C (فقط کمی کم تر از دمای سطح خورشید) نیاز است. آشکار است که تأمین چنین دمایی ممکن نیست.

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

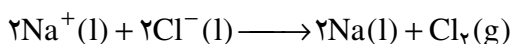
واکنش های انجام شده در سلول دانز به شرح زیر است:



نیم واکنش آندی



نیم واکنش کاتدی

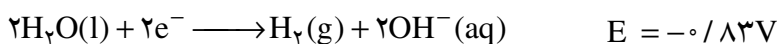


واکنش کلی

هم چون دانشمندان

محلول غلیظی از نمک خوراکی در آب مطابق شکل حاشیه ی صفحه ی بعد برقکافت شده است. با دقت به این شکل نگاه کنید و سپس به پرسش های مطرح شده پاسخ دهید.

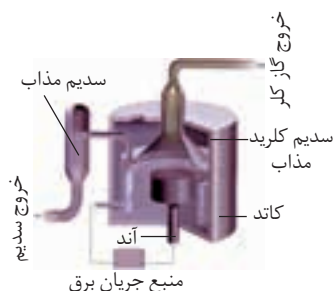
۱- در سطح کاتد گاز هیدروژن تولید می شود. اگر این گاز فراورده ی واکنش زیر باشد:



۲/۷٪ جرمی آب دریا را سدیم کلرید تشکیل می دهد.

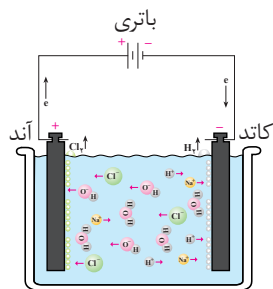
در صنعت فلز سدیم را از طریق برقکافت سدیم کلرید مذاب در سلول دانز (Downs cell) تهیه می کنند. سلول دانز یک سلول الکترولیتی است که نخستین بار در سال ۱۹۲۱ توسط شرکت دوپونت (Du Pont) طراحی، ساخته و استفاده شد. در این سلول با کمک یک آند گرافیتی و یک کاتد آهنی، فلز سدیم خالص تهیه می شود.

NaCl خالص در 801°C ذوب می شود. افزودن مقداری CaCl_2 به آن دمای ذوب را تا حدود 587°C پایین می آورد. این کار از نظر اقتصادی چه مزیتی دارد؟



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

با مراجعه به جدول پتانسیل های الکترودی استاندارد، جدول ۲، علت پیروزی مولکول های $H_2O(aq)$ بر یون های $Na^+(aq)$ در رقابت برای کاهش یافتن در کاتد را توجیه کنید.



برقکافت محلول غلیظ
نمک خوراکی در آب

۲- اگر به محلول اطراف کاتد چند قطره شناساگر فنول فتالین بیفزایید، محلول به رنگ ارغوانی درمی آید. ایجاد این رنگ نشانگر حضور چه یونی است؟

۳- در سطح آند گاز کلر تولید می شود. تجربه نشان می دهد اگر غلظت یون های $Cl^-(aq)$ در محلول زیاد باشد، این یون ها به جای مولکول های آب در آند اکسایش می یابند. چرا؟ در این صورت نیم واکنش آندی را بنویسید.

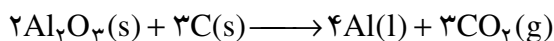
۴- با ادامه ی برقکافت، غلظت یون های $Cl^-(aq)$ ، $OH^-(aq)$ و $Na^+(aq)$ چه تغییری می کند؟

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

استخراج آلومینیم

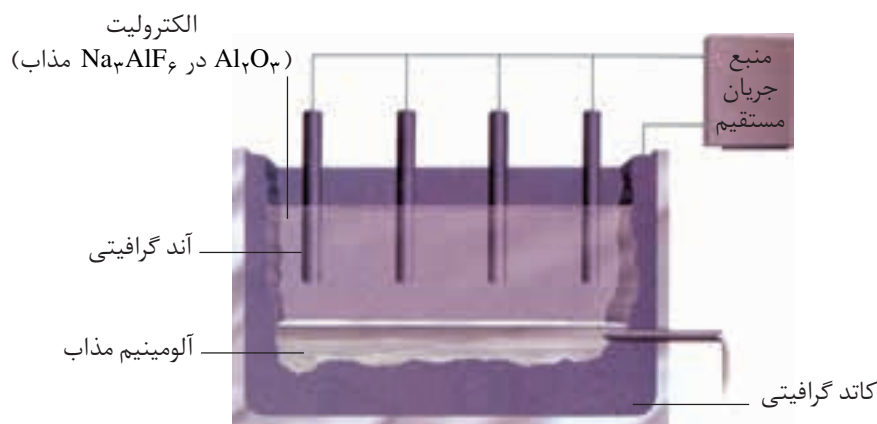
آلومینیم یکی از ارزشمندترین و پرکاربردترین فلزها به شمار می آید. در صنعت، آلومینیم را از سنگ معدن آلومینیم داری به نام بوکسیت (آلومینای ناخالص) به دست می آورند. چون نقطه ی ذوب آلومینای خالص حدود $2045^\circ C$ است، تأمین این دما و برقکافت آن به حالت مذاب فرایندی اقتصادی نیست. به این دلیل آلومینای ناخالص را پس از خالص سازی در دمایی حدود $960^\circ C$ در کریولیت (Na_3AlF_6) مذاب حل می کنند.

فرایند برقکافت محلول مذاب یاد شده در سلول الکترولیتی ویژه ای انجام می گیرد، شکل ۱۴. واکنش کلی انجام شده در این سلول به صورت زیر است:



چارلزمارتین هال
(۱۸۶۳-۱۹۱۴)

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



شکل ۱۴ فرایند هال برای تولید آلومینیم از Al_2O_3 .

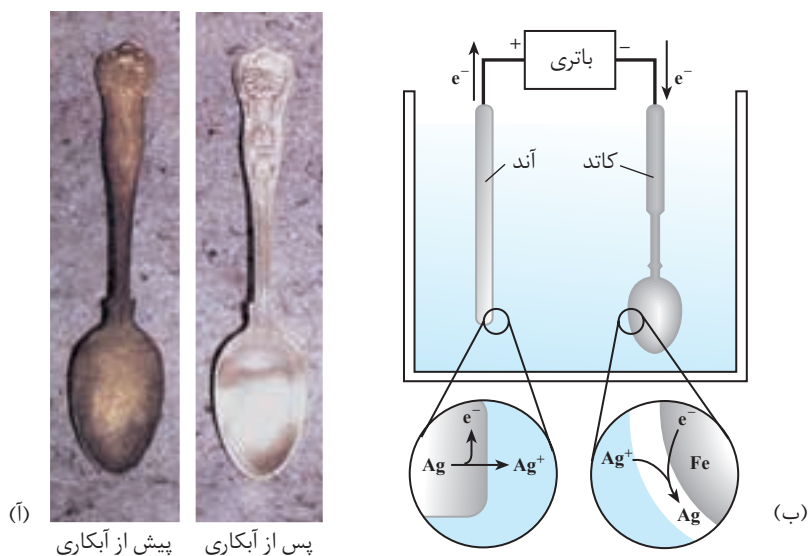
تولید آلومینیم با این روش فرایند هال نامیده می‌شود. پیش از ابداع این روش در سال ۱۸۸۶ آلومینیم به علت کمیاب بودن از طلا و نقره گران‌تر بود. چون فرایند هال به علت مصرف مقدار زیادی انرژی الکتریکی هزینه بالایی را دربر دارد، از این رو با بازیافت فلز Al می‌توان ضمن افزایش عمر یکی از مهم‌ترین منابع تجدیدناپذیر طبیعت، برخی از هزینه‌های تولید فلز آلومینیم را کاهش داد. برای نمونه، تولید قوطی‌های آلومینیمی از قوطی‌های کهنه فقط به ۷٪ 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 الکترولیتی، آبکاری نامیده می‌شود، شکل ۱۵. آ. جسمی که روکش فلزی روی آن ایجاد می‌شود باید رسانای جریان برق باشد.

الکترولیت 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 الکترولیت به کار برده می‌شود.

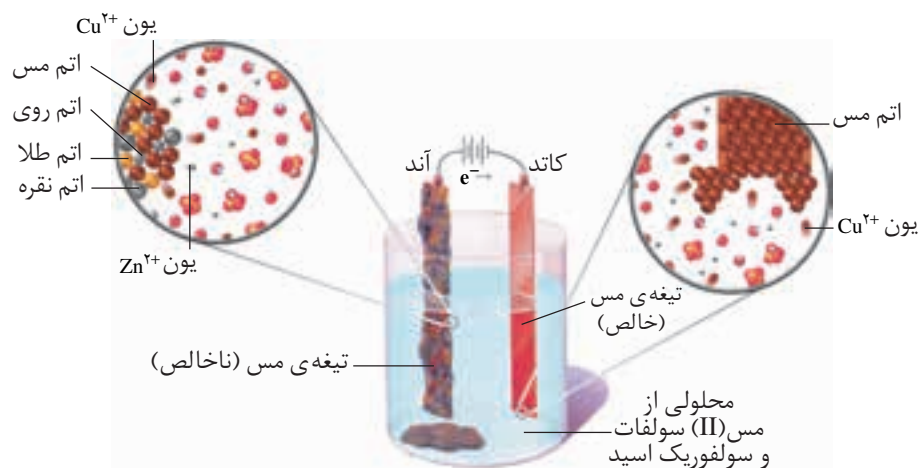
شکل ۱۵. ب. سلول الکترولیتی ساده‌ای را نشان می‌دهد که از آن برای آبکاری با نقره استفاده می‌شود.



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

فکر کنید

- ۱- بادقت 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؟ نیم‌واکنش‌های آندی و کاتدی این فرایند را بنویسید.
- ۲- شکل زیر را بادقت نگاه کنید. چرا روش زیر را پالایش الکتروشیمیایی مس می‌گویند؟ این فرایند را چگونه شرح می‌دهید؟ سولفوریک اسید چه نقشی در این فرایند صنعتی دارد؟



جدول تناوبی عناصرها

۱/A	۲/IIA	۳/IIIB	۴/IVB	۵/VB	۶/VIB	۷/VIIIB	۸/VIIIB	۹/VIIIB	۱۰/VIIIB	۱۱/IB	۱۲/IIIB	۱۳/IIIA	۱۴/IVA	۱۵/VA	۱۶/VIA	۱۷/VIIA	۱۸/VIIIA
Hydrogen H 1.008 non	Helium He 4.003 non	Lithium Li 6.941 non	Beryllium Be 9.012 non	Boron B 10.81 non	Carbon C 12.011 non	Nitrogen N 14.007 non	Oxygen O 15.999 non	Fluorine F 18.998 non	Neon Ne 20.180 non	Sodium Na 22.990 non	Magnesium Mg 24.305 non	Aluminum Al 26.982 non	Silicon Si 28.086 non	Phosphorus P 30.974 non	Sulfur S 32.06 non	Chlorine Cl 35.45 non	Argon Ar 39.948 non
Potassium K 39.098 non	Calcium Ca 40.078 non	Scandium Sc 44.956 non	Titanium Ti 47.88 non	Vanadium V 50.942 non	Chromium Cr 51.996 non	Manganese Mn 54.938 non	Iron Fe 55.845 non	Cobalt Co 58.933 non	Nickel Ni 58.69 non	Copper Cu 63.546 non	Zinc Zn 65.38 non	Gallium Ga 69.723 non	Germanium Ge 72.63 non	Arsenic As 74.922 non	Selenium Se 78.96 non	Bromine Br 79.904 non	Krypton Kr 83.80 non
Rubidium Rb 85.468 non	Sr 87.62 non	Yttrium Y 88.906 non	Zirconium Zr 91.224 non	Niobium Nb 92.906 non	Molybdenum Mo 95.94 non	Technetium Tc 98.906 non	Ruthenium Ru 98.906 non	Rhodium Rh 101.07 non	Palladium Pd 106.37 non	Silver Ag 107.868 non	Mercury Hg 200.59 non	Thallium Tl 204.38 non	Lead Pb 207.2 non	Bismuth Bi 208.98 non	Po 209 non	Astatine At 210 non	Rn 222 non
Cesium Cs 132.905 non	Ba 137.327 non	Lanthanum La 138.905 non	Hafnium Hf 178.49 non	Tantalum Ta 180.948 non	Tungsten W 183.84 non	Rhenium Re 186.207 non	Osmium Os 190.23 non	Iridium Ir 192.22 non	Pt 195.084 non	Au 196.967 non	Hg 200.59 non	Tl 204.38 non	Pb 207.2 non	Bi 208.98 non	Po 209 non	At 210 non	Rn 222 non
Francium Fr 223 non	Ra 226 non	Actinium Ac 227 non	Rf 261 non	Db 262 non	Sg 266 non	Bh 264 non	Hs 277 non	Mt 268 non	Ds 271 non	Db 262 non	Tb 158.925 non	Dy 158.925 non	Ho 158.925 non	Er 157.254 non	Tm 158.925 non	Yb 173.054 non	Lu 174.967 non
Th 232.038 non	Pa 231.036 non	U 238.029 non	Np 237.048 non	Pu 244.064 non	Am 243.061 non	Cm 247.070 non	Bk 247.070 non	Cf 251.08 non	Es 252.083 non	Fm 257.10 non	Md 258.10 non	No 259.10 non	Lr 260.10 non				

عدد اتمی
نماد شیمیایی
تیم
جرم اتمی میانگین
آرایش الکترونی

فلزها
فلزهای قلیایی
فلزهای قلیایی خاکی
فلزهای واسطه
دیگر فلزها
شبه فلزها
نافلزها
هالوژن ها
دیگر نافلزها
گازهای نجیب

تناوب

واژه‌نامه

آبکاری	electroplating	۱۰۲	پوشاندن سطح یک جسم با لایه‌ی نازکی از یک فلز به کمک یک سلول الکترولیتی
آبکافت	hydrolysis	۷۲	هرگونه واکنش شیمیایی که در آن آب، یکی از واکنش دهنده‌ها است.
آمفوتر	amphoteric (amphiprotic)	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.
آند	anode	۸۷	الکترودی که در سطح آن عمل اکسایش روی می‌دهد.
اسید	acid	۴۸	ماده‌ای که مزه‌ی ترش داشته باشد و در واکنش با بازها نمک تولید کند.
اسید آرنیوس	Arrhenius acid	۵۱	ماده‌ای که با حل شدن در آب غلظت یون هیدرونیوم (H_3O^+) را افزایش می‌دهد.
اسید تک‌پروتون‌دار	monoprotic acid	۵۸	اسید لوری - برونستدی که پس از حل شدن در آب یک پروتون آزاد کند.
اسید چرب	fatty acid	۷۷	کربوکسیلیک اسیدی که شامل زنجیرهای ۱۴ تا ۱۸ کربنی سیر شده یا سیر نشده‌ی بدون شاخه است.
اسید چند پروتون‌دار	polyprotic acid	۵۸	اسید لوری - برونستدی که پس از حل شدن در آب بتواند بیش از یک پروتون آزاد کند.
اسید لوری - برونستد	Lowry and Brønsted acid	۵۳	ماده‌ای که می‌تواند پروتون (H^+) از دست بدهد.
اسید لوویس	Lewis acid	۵۵	ماده‌ای که دارای اوربیتال خالی است و می‌تواند جفت الکترون ناپیوندی بپذیرد.
اسید مزدوج یک باز	conjugate acid	۵۵	گونه‌ای است که طی فرایندی برگشت پذیر با دادن پروتون به یک باز به دست می‌آید.
اصل لوشاتلیه	Le Chatelier principle	۴۱	اگر عاملی حالت تعادلی یک سامانه را بر هم بزند، سامانه برای رسیدن دوباره به تعادل در جهتی جابه‌جا می‌شود که تأثیر عامل یاد شده را به کم‌ترین میزان خود برساند.
اکسایش	oxidation	۸۰	فرایندی که طی آن اتم‌ها، یون‌ها یا مولکول‌ها الکترون از دست می‌دهند.
اکسنده	oxidant	۸۱	گونه‌ای است که در یک واکنش اکسایش - کاهش گونه‌ی دیگر را اکسید می‌کند.
اکسید اسیدی	acidic oxide	۵۱	اکسید نافلز، که در واکنش با آب غلظت یون هیدرونیوم را افزایش می‌دهد.
اکسید بازی	basic oxide	۵۲	اکسید فلز، که در واکنش با آب غلظت یون هیدروکسید (OH^-) را افزایش می‌دهد.
الکتروود	electrode	۸۶	رسانای الکترونی در یک سلول الکتروشیمیایی که جریان برق را به الکترولیت وارد یا از آن خارج می‌کند.
الکتروود استاندارد هیدروژن			
	standard hydrogen electrode	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.
الکتروشیمی	electrochemistry	۷۹	علم استفاده از انرژی الکتریکی برای انجام تغییر شیمیایی یا تولید انرژی الکتریکی از انجام واکنش شیمیایی است.
الکترونگاتیوی	electronegativity	۵۶	میزان تمایل نسبی یک اتم برای جذب جفت الکترون‌های پیوند کووالانسی است که آن اتم را به اتم دیگر متصل کرده است.

الکترون والانس (ظرفیت) valence electron	۸۳	بیرونی ترین الکترون های یک اتم
انرژی فعال سازی activation energy	۱۴	حداقل انرژی لازم برای شروع یک واکنش شیمیایی
باتری انباره ای storage battery	۹۴	مجموعه ای از سلول های الکتروشیمیایی که به صورت پی در پی (سری) به هم متصل شده اند.
باز base	۴۸	ماده ای که تلخ مزه که بر اثر واکنش با اسیدها نمک تولید می کند.
باز آرنیوس Arrhenius base	۵۱	ماده ای که با حل شدن در آب غلظت یون هیدروکسید (OH^-) را افزایش می دهد.
باز لوری-برونستد Lowry and Brönsted base	۵۳	ماده ای که پروتون (H^+) می پذیرد.
باز لوویس Lewis base	۵۵	ماده ای که می تواند جفت الکترون در اختیار ماده ی دیگر بگذارد.
باز مزدوج یک اسید conjugate base	۵۵	گونه ای است که طی فرایندی برگشت پذیر با گرفتن یک پروتون از یک اسید به دست می آید.
برقکافت electrolysis	۹۹	تجزیه ی مواد شیمیایی بر اثر عبور دادن جریان الکتریکی از محلول یا مذاب آن ها
پتانسیل الکترودی electrode potential	۸۶	اختلاف پتانسیلی که بین تیغه ی فلزی (الکترو) و محلول آبی دارای یون فلزی (الکترولیت) به وجود می آید.
پتانسیل الکترودی استاندارد standard electrode potential	۸۷	اختلاف پتانسیلی است که میان تیغه ی فلزی (الکترو) و محلول آبی دارای یون فلزی (الکترولیت) با غلظت یک مولار در دمای 25°C (شرایط استاندارد) وجود دارد و نسبت به نیم سلول استاندارد هیدروژن سنجیده می شود.
پتانسیل کاهش استاندارد standard reduction potential	۸۸	پتانسیل الکترودی استاندارد که برای فرایند کاهش (گونه کاهش یافته + ne گونه اکسایش یافته) گزارش می شود.
پل نمکی salt bridge	۸۶	ابزاری که برای توازن بار الکتریکی در دو نیم سلول یک سلول الکتروشیمیایی استفاده می شود.
تعادل equilibrium	۲۵	حالتی در فرایندهای برگشت پذیر که سرعت فرایندهای رفت و برگشت با هم برابر است.
تعادل شیمیایی chemical equilibrium	۲۳	حالتی در یک واکنش شیمیایی برگشت پذیر که در دمای ثابت سرعت واکنش های رفت و برگشت با یک دیگر برابر می شود.
تعادل فیزیکی physical equilibrium	۲۵	حالتی در یک فرایند فیزیکی برگشت پذیر که سرعت فرایند رفت و برگشت با یک دیگر برابر می شود.
تعادل ناهمگن heterogeneous equilibrium	۳۰	تعادلی که همه ی اجزای شرکت کننده در تعادل در یک فاز قرار ندارند.
تعادل همگن homogeneous equilibrium	۳۰	تعادلی که همه ی اجزای شرکت کننده در تعادل در یک فاز قرار دارند.
ثابت تعادل equilibrium constant	۲۹	عدد ثابتی است که از جایگزین کردن غلظت های تعادلی مواد شرکت کننده در واکنش، در عبارت ثابت تعادل به دست می آید.
ثابت سرعت واکنش rate constant	۱۰	به سرعت واکنش شیمیایی در شرایط استاندارد گفته می شود. در این شرایط غلظت مولی همه ی مواد شرکت کننده در واکنش یک مول بر لیتر است.
ثابت یونش (تفکیک) آب water ionization (dissociation) constant	۵۹	حاصل ضرب غلظت یون های H_2O^+ و OH^- حاصل از خود-یونش آب در دمای معین
ثابت یونش اسیدی acid ionization constant (K_a)	۵۷	مقدار ثابت تعادل برای یونش یک اسید در محلول آبی در دمای معین است.
ثابت یونش باز base ionization constant (K_b)	۶۸	مقدار ثابت تعادل برای یونش یک باز در محلول آبی در دمای معین است.
جذب سطحی adsorption	۲۱	فرایند جذب و نگاه داری مولکول های یک ماده ی جذب شده روی سطح یک

جذب شیمیایی	chemisorption	۲۱	نوعی جذب که ذره‌های ماده‌ی جذب شده با سطح ماده‌ی جذب کننده پیوند شیمیایی برقرار می‌کند.
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.
جفت الکترون پیوندی	bonding pair electron	۸۳	دو الکترون جفت شده‌ای که در یک پیوند کووالانسی در میان دو اتم متصل به هم قرار می‌گیرند.
جفت الکترون ناپیوندی	lone pair electron	۸۳	دو الکترون جفت شده‌ای که روی یک اتم قرار دارد و می‌تواند در تشکیل پیوند داتیو شرکت کند.
حالت فیزیکی	physical state	۸	حالتی (جامد، مایع یا گاز) است که ماده می‌تواند داشته باشد.
حالت گذار	transition state	۱۵	پیچیده‌ی فعال، ساختار بسیار ناپایداری که در یک واکنش شیمیایی از برخورد ذره‌های واکنش دهنده پدید می‌آید.
حفاظت کاتدی	cathodic protection	۹۷	حفاظت یک فلز در برابر خوردگی از راه اتصال فلز به یک قطعه فلز واکنش پذیرتر
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.
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.
خوردگی	corrosion	۹۶	فرایندی است که طی آن یک فلز بر اثر یک واکنش شیمیایی تخریب می‌شود.
رسانای الکترونی	electronic conductor	۸۶	ماده‌ای که جریان برق را به کمک جریان الکترون‌ها از خود عبور می‌دهد.
رسانای یونی	ionic conductor	۸۶	ماده‌ای که جریان برق را به کمک حرکت یون‌ها از خود عبور می‌دهد.
سازوکار واکنش	reaction mechanism	۱۷	چگونگی انجام یک واکنش شیمیایی
سرعت واکنش	reaction rate	۳	کمیتی تجربی که برای یک واکنش شیمیایی نسبت تغییر ویژگی‌های قابل اندازه‌گیری واکنش دهنده (ها) یا فراورده (ها)، به زمان را نشان می‌دهد.
سری الکتروشیمیایی	electrochemical series	۸۹	فهرستی که در آن فلزها به ترتیب افزایش پتانسیل کاهش‌ی استاندارد مرتب شده‌اند.
سلول الکتروشیمیایی	electrochemical cell	۸۶	دو نیم سلول که به وسیله‌ی رسانای الکترونی و یک پل نمکی به هم متصل هستند.
سلول الکترولیتی	electrolytic cell	۹۳	نوعی سلول الکتروشیمیایی است که با عبور جریان برق (انرژی الکتریکی) از آن یک تغییر شیمیایی روی می‌دهد.
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 گالوانی	galvanic cell	۹۳	نوعی سلول الکتروشیمیایی که طی یک واکنش شیمیایی انرژی الکتریکی تولید می‌کند.
سینتیک شیمیایی	chemical kinetics	۲	مبحثی از شیمی که درباره‌ی سرعت واکنش‌های شیمیایی و سازوکار آن‌ها گفت و گو می‌کند.
شناساگر	indicator	۶۳	ماده‌ای شیمیایی است که بر اثر تغییر pH در یک محلول آبی دچار تغییر رنگ می‌شود.
صابون	soap	۷۶	نمک حاصل از آبکافت روغن یا چربی با بازهای قوی
صابونی شدن	saponification	۷۷	به آبکافت استرها در محیط قلیایی گفته می‌شود.
عبارت ثابت تعادل	equilibrium constant expression	۲۹	رابطه‌ای ریاضی است که نسبت حاصل ضرب غلظت تعادلی فراورده (ها) به توان

ضریب استوکیومتری آن (ها) به حاصل ضرب غلظت تعادلی واکنش دهنده (ها) به توان ضریب استوکیومتری آن (ها) را در دمای معین نشان می دهد.

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

مرحله‌ی تعیین کننده سرعت

rate determining step	۱۸	کندترین مرحله‌ای یک واکنش چندمرحله‌ای که سرعت کل واکنش را در کنترل خود دارد.
مولکول قطبی	polar molecule	۵۶ مولکولی است که دارای پیوندهای قطبی است و قطبی بودن این پیوندها در کل، دو قطب مثبت و منفی روی مولکول ایجاد می کند.
نظریه‌ی برخورد	collision theory	۱۱ بر طبق این نظریه یک واکنش شیمیایی هنگامی روی می دهد که بین ذره های واکنش دهنده برخوردی مؤثر صورت گیرد.
نمک خنثی	neutral salt	۷۱ نمکی که pH محلول آبی آن ۷ است.
نیروی الکتروموتوری	electromotive force	۸۹ اختلاف پتانسیل الکترودی استاندارد دو نیم سلول یک سلول الکتروشیمیایی
نیم سلول	half-cell	۸۶ نیمی از یک سلول الکتروشیمیایی که الکترود و الکترولیت را شامل می شود.
نیم واکنش	half-reaction	۸۰ واکنشی است که در یک نیم سلول روی می دهد.
واکنش اکسایش - کاهش	oxidation - reduction reaction	۸۱ واکنشی که در آن یک یا چند الکترون از گونه ای به گونه دیگر منتقل می شود.
واکنش الکترودی	electrode reaction	۸۶ واکنش اکسایش یا کاهش که در مرز میان رسانای الکترونی و رسانای یونی روی می دهد.
واکنش برگشت پذیر	reversible reaction	۱۵ واکنشی است که می تواند در دو جهت (رفت و برگشت) پیشرفت کند.
واکنش برگشت ناپذیر	irreversible reaction	۲۳ واکنشی است که تنها در یک جهت پیش می رود.
واکنش بنیادی	elementary reaction	۱۸ واکنشی که در آن فرآورده از برخورد مستقیم واکنش دهنده ها به دست می آید.
واکنش چندمرحله ای	multistep reaction	۱۸ واکنشی که از چند واکنش بنیادی تشکیل شده است.
واکنش خنثی شدن	neutralization reaction	۵۲ واکنش میان یک اسید و یک باز که طی آن همه ی یون هیدرونیوم تولیدی اسید با همه ی یون های هیدروکسید تولیدی باز واکنش می دهد.
واکنش کامل	complete reaction	۳۵ واکنشی که در آن ثابت تعادل بسیار بزرگ است و بیش تر واکنش دهنده (ها) به فرآورده (ها) تبدیل می شود.
واکنش گرماگیر	endothermic reaction	۱۶ واکنشی که طی آن گرما جذب شود.

