

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

# شیمی (۱) و (۲)

فرآیندهای شیمیایی

دوره‌ی پیش دانشگاهی

رشته‌های علوم تجربی و علوم ریاضی

وزارت آموزش و پرورش  
سازمان پژوهش و برنامه‌ریزی آموزشی

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

نام کتاب : شیمی (۱) و (۲) - ۲۸۹/۱

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

ویراستار علمی: نعمت‌الله ارشدی

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

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

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

وب‌سایت: [www.chap.sch.ir](http://www.chap.sch.ir)

رسام : هدیه‌بندار

صفحه‌آرا : شهرزاد قنبری

طراح جلد : طاهره حسن‌زاده

ناشر : شرکت چاپ و نشر کتاب‌های درسی ایران: تهران - کیلومتر ۱۷ جاده‌ی مخصوص کرج - خیابان ۶۱ (دارو پخش)

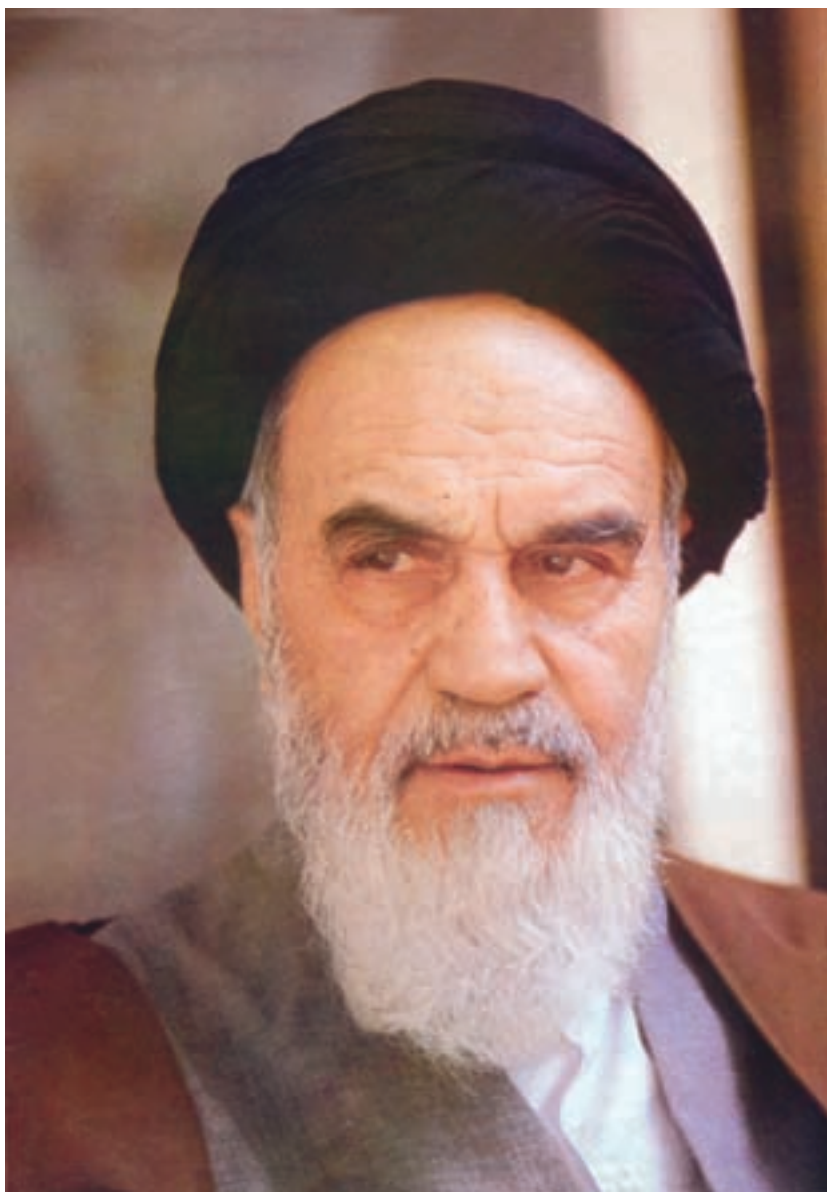
تلفن: ۵ - ۴۴۹۸۵۱۶۱ ، دورنگار: ۴۴۹۸۵۱۶۰ ، صندوق پستی: ۱۳۴۴۵/۶۸۴

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

سال انتشار و نوبت چاپ : چاپ هشتم ۱۳۹۰

حق چاپ محفوظ است.

شابک X-۱۴۴۲-۰۵-۹۶۴ ISBN 964-05-1442-X



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

امام خمینی

معلمان محترم، صاحب نظران، دانش آموزان عزیز و اولیای آنان می توانند نظر اصلاحی خود را در باره وی مطالب  
این کتاب از طریق نامه به نشانی تهران ... صندوق پستی ۳۶۳ ۹۵۸۵۵ - گروه درسی مربوطه یا پیام نگار (Email)  
talif@talif.sch.ir ارسال نمایند.

دختر نامه یزیدی تألیف کتاب: بی دین

# فهرست

## بخش ۱

سینتیک شیمیایی

۱



## بخش ۲

تعادل شیمیایی

۲۳



## بخش ۳

اسیدها و بازها

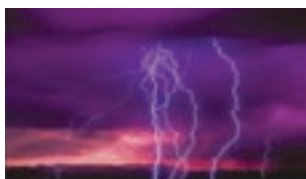
۴۸



## بخش ۴

الکترو شیمی

۸۱



## سخنی با شما دانش آموز عزیز

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

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

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

گروه شیمی دفتر برنامه‌ریزی و تألیف کتاب‌های درسی

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

در پایگاه اینترنتی خود به آدرس

**chemistry-dept.talif.sch.ir**

چشم‌انتظار آرایه آن‌ها می‌ماند.

## سینتیک شیمیایی



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

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

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

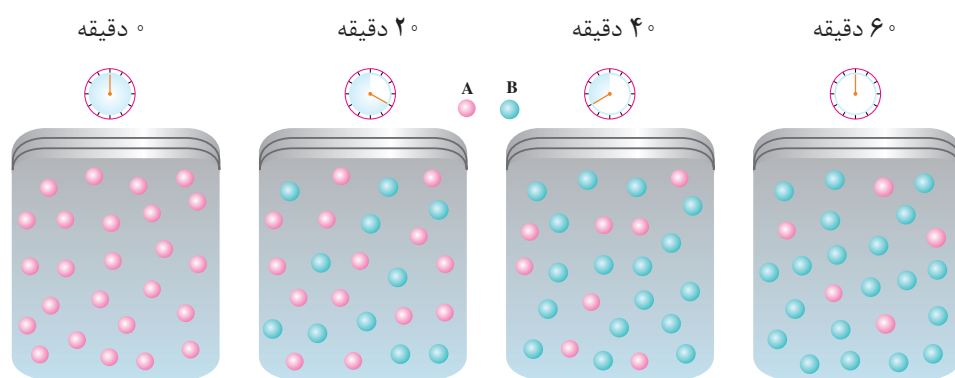
## مفهوم سرعت چیست؟

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



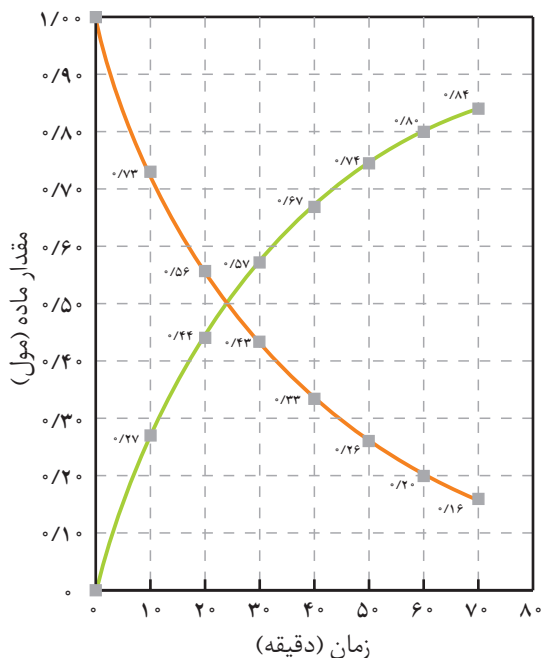
زمان طی مسیر است. بنابراین با محاسبه ای ساده درمی یابید که سرعت حرکت شما  $60 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$  است. این عدد سرعت متوسط حرکت را معین می کند. زیرا این امکان وجود دارد که در طول راه به دلیل نزدیک شدن به یک خودرو ناگزیر به کاهش سرعت شده باشید یا برای زدن بنزین یا رفع یک ایراد فنی، اندکی توقف کرده باشید. به واقع در طول مسیر، سرعت حرکت شما تغییر کرده است. با نگاهی به سرعت سنج خودرو می توان در هر لحظه سرعت حرکت را معین کرد. این سرعت لحظه ای از تقسیم مسافت طی شده در زمان کوتاهی به دست می آید که با آن سرعت در آزادراه حرکت کرده اید. به همین روش سرعت لحظه ای و سرعت متوسط برای هر تغییر دیگری هم چون سرعت یک واکنش شیمیایی قابل محاسبه است. سرعت واکنش به ما می گوید که واکنش یاد شده تا چه اندازه سریع روی می دهد. سرعت واکنش کمیتی تجربی است و با اندازه گیری سرعت مصرف واکنش دهنده (ها) یا سرعت تولید فراورده (ها) معین می شود. از این رو، بسته به ویژگی های قابل اندازه گیری واکنش دهنده (ها) یا فراورده (ها) از جمله جرم، حجم، فشار، غلظت یا رنگ و با توجه به دما می توان سرعت یک واکنش شیمیایی را تعیین کرد.

با دقت به شکل ۲ نگاه کنید. در این شکل گوی های سرخ ماده ی A و گوی های آبی ماده ی B را نشان می دهند. فرض کنید که هر گوی سرخ نشان دهنده ی  $1/4^\circ$  مول از ماده ی A باشد. بنابراین در لحظه ی شروع واکنش ( $t = 0$ ) فقط یک مول A (۲۵ گوی سرخ) در ظرف واکنش وجود دارد. هر لحظه که واکنش به پیش می رود مقداری از A به B تبدیل شده، رفته رفته بر مقدار B (گوی های آبی) افزوده می شود.



**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 می شود. هر گوی را هم از  $1/4^\circ$  مول از هر ماده در نظر بگیرید.

در شکل صفحه ی بعد نمودار تغییر تعداد مول های 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  $A$  در دقیقه ی بیست ام  
 $0.56 \text{ mol}$  و بیست دقیقه پس از آن  $0.33 \text{ mol}$  است. بنابراین تغییر تعداد مول های آن  
 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  $\Delta n_A$  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 هر یک از مواد  
 شرکت کننده در واکنش استفاده کرد.

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

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

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

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.

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

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

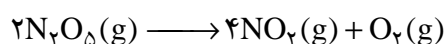
### خود را بیازمایید

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.

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

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

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

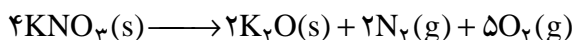
\* سرعت متوسط مصرف  $N_2O_5(g)$

۲- با توجه به 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  $mol.L^{-1}.s^{-1}$  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 شرکت‌کننده 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 شرکت‌کننده در واکنش به دست آورید و داده‌های به دست آمده را با هم مقایسه کنید. چه نتیجه‌ای می‌گیرید؟

.....  
**خود را بیازمایید**

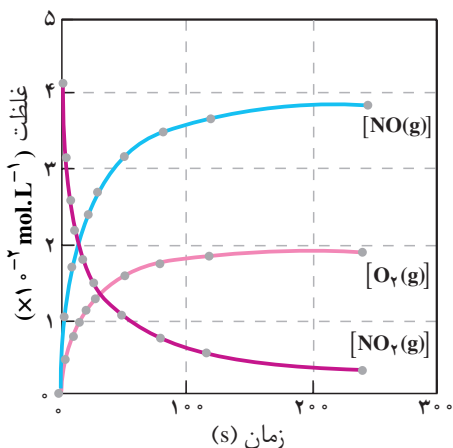
۱- پتاسیم نیترات در ظرفی به حجم  $2/0$  لیتر و دمایی بالاتر از  $50^\circ C$  مطابق واکنش زیر تجزیه می‌شود.



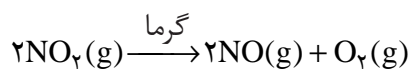
در صورتی که سرعت متوسط تولید گاز اکسیژن  $4 mol.L^{-1}.s^{-1}$  باشد، سرعت متوسط تشکیل  $N_2(g)$  را برحسب  $mol.L^{-1}.s^{-1}$  محاسبه کنید.

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

شده است:



غلظت ( $\times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ )							زمان (s)		
۲۴۰	۱۲۰	۸۰	۵۰	۳۰	۲۰	۱۵	۱۰	۵	۰
۰/۳	۰/۵	۰/۷	۱/۰	۱/۴	۱/۸	۲/۱	۲/۵	۳/۱	۴/۱
۳/۸	۳/۶	۳/۴	۳/۱	۲/۷	۲/۳	۲/۰	۱/۶	۱/۰	۰/۰
۱/۹	۱/۸	۱/۷	۱/۶	۱/۳	۱/۱	۱/۰	۰/۸	۰/۵	۰/۰



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

واکنش محاسبه کنید.

ب. با توجه به پاسخ قسمت (ا) چه رابطه‌ای 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 زمان‌های مختلف پس از شروع واکنش

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

آخر، چه نتیجه‌ای می‌گیرید؟

$\frac{+\Delta[\text{NO}(\text{g})]}{\Delta t}$ ضریب استوکیومتری $\text{NO}(\text{g})$	$\frac{-\Delta[\text{NO}_2(\text{g})]}{\Delta t}$ ضریب استوکیومتری $\text{NO}_2(\text{g})$	$\frac{+\Delta[\text{NO}(\text{g})]}{\Delta t}$	$\frac{-\Delta[\text{NO}_2(\text{g})]}{\Delta t}$	$[\text{NO}(\text{g})]$ ( $\times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ )	$[\text{NO}_2(\text{g})]$ ( $\times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ )	زمان (s)
$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$	$+\frac{1/00 \times 10^{-2}}{5}$	$-\frac{1/00 \times 10^{-2}}{5}$	۰/۰	۴/۱۰	۰
				۱/۰۰	۳/۱۰	۵
				۱/۶۰	۲/۵۰	۱۰
				۲/۰۰	۲/۱۰	۱۵
				۲/۳۰	۱/۸۰	۲۰
				۲/۷۰	۱/۴۰	۳۰
				۳/۱۰	۱/۰۰	۵۰
				۳/۴۰	۰/۷۰	۸۰
				۳/۶۰	۰/۵۰	۱۲۰
				۳/۸۰	۰/۳۰	۲۴۰

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

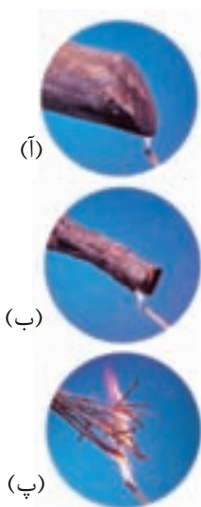
## عوامل مؤثر بر سرعت واکنش

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؟

## فکر کنید

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 زرد رنگی به آرامی تشکیل می شود. این ماده چیست؟ و تشکیل آن را چگونه توجیه می کنید؟

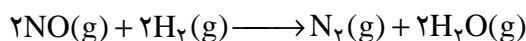
**راهنمایی:** بلورها توانایی زیادی برای جذب سطحی مواد گازی شکل موجود در هوا دارند.

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-آ الیاف 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  $NO(g)$  و  $H_2(g)$  در دمای ثابت داده شده است.



سرعت واکنش پس از گذشت مدت کوتاهی از آغاز واکنش ( $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ )	غلظت واکنش دهنده ها در آغاز واکنش ( $mol \cdot L^{-1}$ )		شماره ی آزمایش
	[ $NO(g)$ ]	[ $H_2(g)$ ]	
$1/23 \times 10^{-3}$	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

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 یکی از واکنش دهنده ها سبب افزایش سرعت واکنش شده است. آیا می توانید میان غلظت این واکنش دهنده ها و سرعت واکنش رابطه ای پیدا کنید که افزایش مشاهده شده در سرعت را توجیه کند؟



(آ)

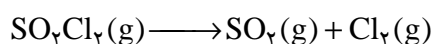


(ب)

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

## خود را بیازمایید

سولفوریل کلرید ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) بر اثر گرما و طی واکنش زیر تجزیه می شود.



داده های زیر برای تجزیه  $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$  در دمای معین به دست آمده است:

سرعت واکنش پس از گذشت مدت کوتاهی از آغاز واکنش ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )	غلظت $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ در آغاز واکنش ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	شماره ی آزمایش
$2/2 \times 10^{-6}$	0/100	1
$4/4 \times 10^{-6}$	0/200	2
$6/6 \times 10^{-6}$	0/300	3

آ. تفاوت مشاهده شده در سرعت این واکنش طی سه آزمایش یاد شده را چگونه توجیه

می کنید؟

ب. آیا می توان میان غلظت  $[\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})]$  و سرعت واکنش رابطه ی زیر را برقرار

دانست؟

$$\text{سرعت واکنش} \propto [\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})]$$

## 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:



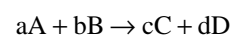
تجربیات روزانه نیز نشان می دهند که با افزایش دما سرعت واکنش های شیمیایی زیاد

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.

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:

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

این رابطه را **قانون**

**سرعت** می گویند.

در این رابطه  $m$  و  $n$

به ترتیب مرتبه ی واکنش را

نسبت به واکنش دهنده های

$\text{A}$  و  $\text{B}$  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.

اگر مقدار  $n$  یا  $m$  برای

واکنشی صفر به دست بیاید،

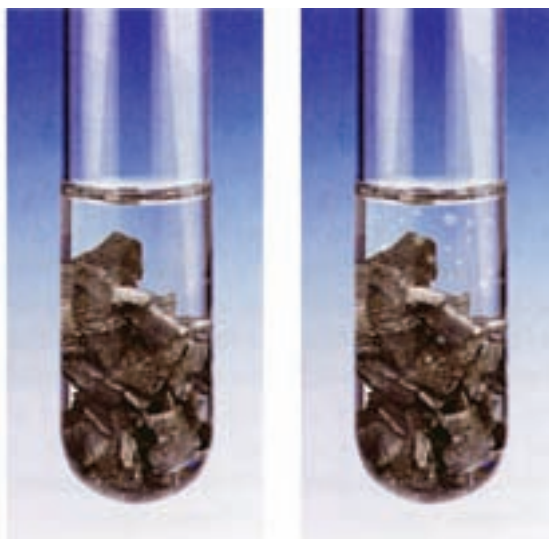
در این گونه واکنش ها

سرعت واکنش چه رابطه ای

با غلظت واکنش دهنده

خواهد داشت؟





شکل ۷ منیزیم در آب سرد (آ) به کندی واکنش می‌کند، در حالی که 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

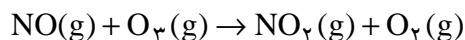
گرچه اساس هر دو نظریه، برخورد بین ذره‌های واکنش‌دهنده است ولی میان آن‌ها تفاوت‌هایی بنیادی وجود دارد.

## نظریه‌ی برخورد

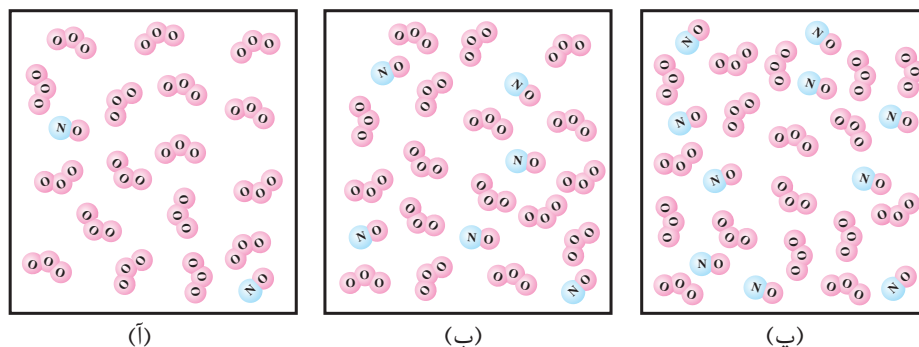
مطابق با این نظریه یک واکنش شیمیایی هنگامی روی می‌دهد که بین ذره‌های واکنش‌دهنده برخوردی مؤثر صورت گیرد. برخورد هنگامی مؤثر است و به تولید فراورده می‌انجامد که طی آن ذره‌های برخوردکننده جهت‌گیری مناسب و انرژی کافی داشته باشند. البته افزایش تعداد برخورد میان ذره‌ها نیز احتمال وقوع برخوردهای مؤثر را افزایش 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 مولکول‌های  $\text{O}_3$  ثابت ولی تعداد مولکول‌های  $\text{NO}$  افزایش یافته است.



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

### فکر کنید

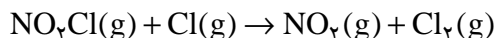
- ۱- با کمی دقت در شکل ۸ مشخص کنید که احتمال برخورد مولکول‌های  $\text{NO}$  با مولکول‌های  $\text{O}_3$  از (آ) به (پ) چه تغییری کرده است؟
- ۲- اگر بتوان نتیجه گرفت که افزایش غلظت باعث افزایش تعداد برخوردها و در نتیجه افزایش سرعت واکنش می‌شود، باین وصف سرعت واکنش در کدام ظرف بیش‌تر است؟

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

### جهت‌گیری مناسب ذره‌های برخوردکننده

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

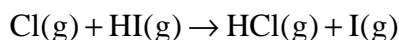
۱- واکنش زیر را در نظر بگیرید:



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

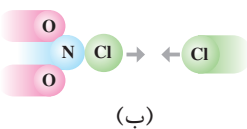
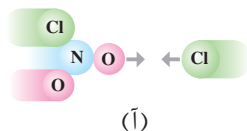
کدام جهت برای برخورد، به تولید فراورده می‌انجامد؟ چرا؟

۲- واکنش  $\text{Cl}(\text{g})$  با  $\text{HI}(\text{g})$  را در فاز گازی در نظر بگیرید:



بر طبق نظریه‌ی برخورد برای انجام این واکنش باید بین  $\text{Cl}(\text{g})$  و  $\text{HI}(\text{g})$  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  $\text{NO}(\text{g})$  با  $\text{O}_3(\text{g})$  را دوباره در نظر بگیرید. در

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

مولکول‌های  $\text{NO}$  و  $\text{O}_3$  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. همان طوری که در شکل

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

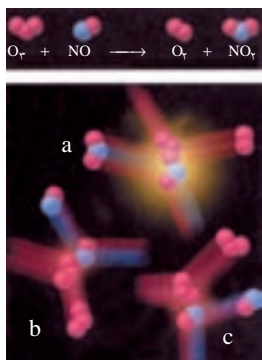
برخوردهای b و c فراورده‌ای تولید نمی‌کنند. (چرا؟)

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

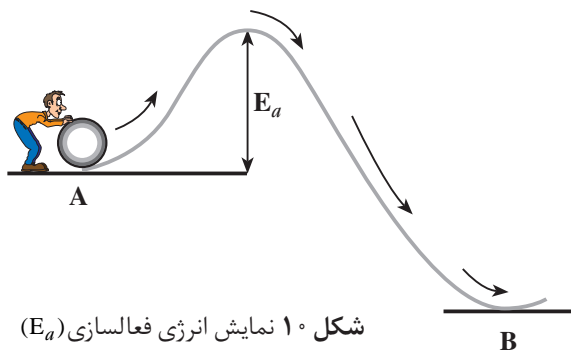
را به نقطه‌ی B منتقل کند ولی بین این دو نقطه یک قله وجود دارد، شکل ۱۰. برای

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 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.



شکل ۱۰ نمایش انرژی فعالسازی ( $E_a$ )

به بعد قطعه سنگ بر اثر نیروی گرانش روی سطح شیب دار به پایین سرازیر می شود. هم چون این مثال، در واکنش های شیمیایی نیز برای تبدیل واکنش دهنده ها به فراورده ها (حرکت از نقطه 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:

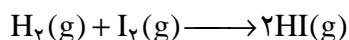
۱- نظریه ی برخورد برای واکنش های ساده در فاز گازی به کار می رود. از این نظریه نمی توان برای توجیه واکنش هایی استفاده کرد که در حالت محلول انجام می شوند. زیرا در حالت محلول فاصله ی بین ذره های واکنش دهنده کم است و نمی توان مانند فاز گازی ذره ها را جدا از یک دیگر و مستقل در نظر گرفت. ۲- در نظریه ی برخورد، 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.

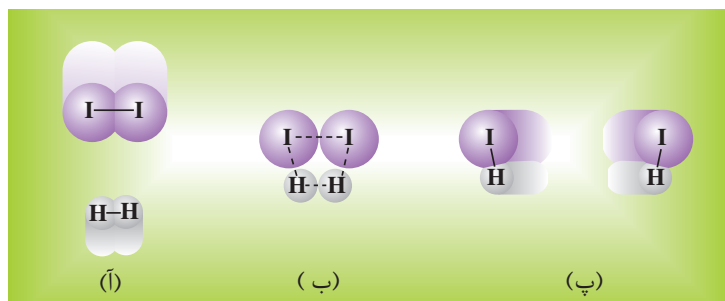
۴- با استفاده از نظریه ی برخورد فقط می توان گفت که انرژی فعالساز وجود دارد ولی نمی توان مقدار آن را محاسبه کرد.

## 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:



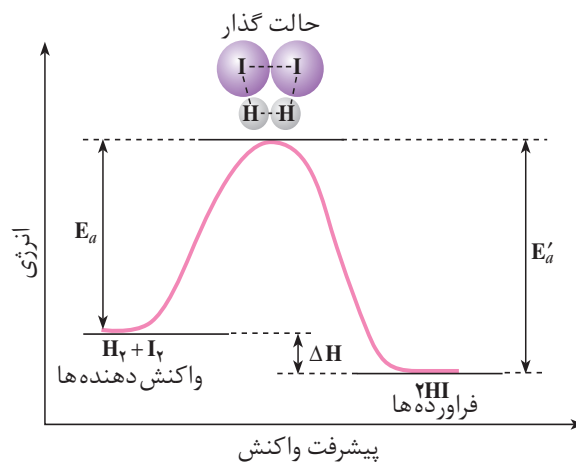
وقتی مولکول های واکنش دهنده یعنی  $H_2$  و  $I_2$  با هم برخورد کنند، مدت زمانی در کنار یک دیگر قرار می گیرند. در این هنگام (یعنی هنگام برخورد) پیوندهای موجود در ذره های واکنش دهنده دچار دگرگونی می شوند. به واقع پیوندهای اولیه ی آن ها تا حدودی سست شده، تشکیل پیوندهای تازه ای خودنمایی می کند، شکل ۱۱.



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. پیچیده‌ی 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 فرآورده‌ی این واکنش در شکل ۱۲ نشان داده شده است.



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

مولکول‌های فرآورده‌ی 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،  $\Delta H$ ، را معین می کند.

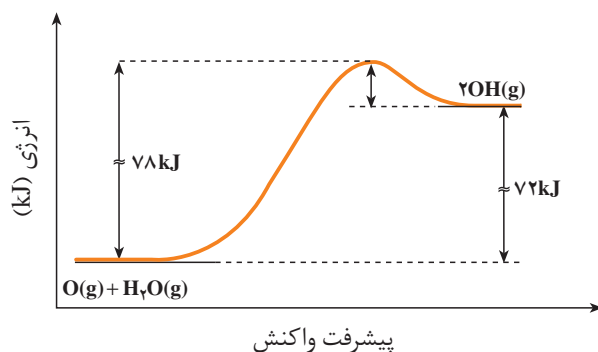
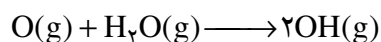
بنابراین می توان نتیجه گرفت که هر چه  $E_a$  برای یک واکنش کم تر باشد سرعت آن واکنش بیش تر است. در ضمن اگر (برگشت)  $E_a < E_a$  (رفت) واکنش گرماده و اگر (برگشت)  $E_a > E_a$  (رفت) واکنش گرماگیر خواهد بود.

## 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  $\Delta H$  را برای واکنش زیر معین کنید.



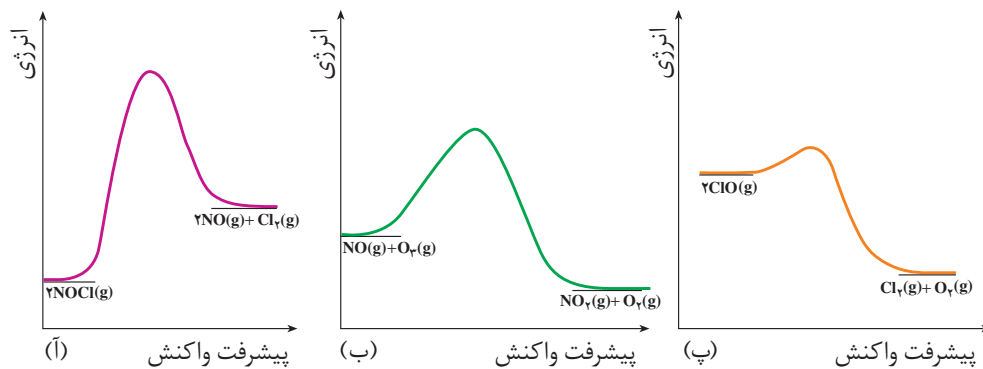
آ. آیا واکنش گرماده یا گرماگیر است؟

ب. چه رابطه ای میان  $\Delta H$  و انرژی فعالسازی واکنش های رفت و برگشت وجود دارد؟

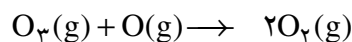
۲- هر یک از شکل های صفحه ی بعد به یک واکنش خاص تعلق دارد.

آ. انرژی فعالسازی و  $\Delta H$  هر واکنش را روی شکل مشخص کنید.

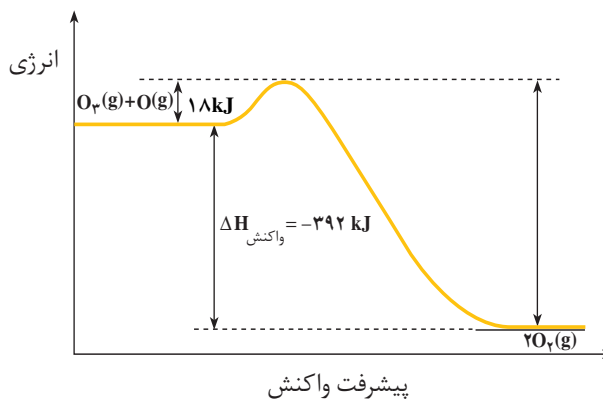
ب. سرعت کدام واکنش در شرایط یکسان بیش تر است؟ چرا؟



۳- واکنش زیر را در نظر بگیرید:

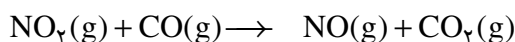


نمودار انرژی این واکنش به صورت زیر است. انرژی فعالسازی واکنش برگشت را محاسبه کنید.



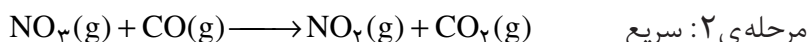
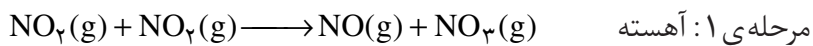
## ساز و کار واکنش های شیمیایی

یکی از هدف های سینتیک شیمیایی آشنایی با چگونگی انجام یک واکنش در سطح ذره ای است. برای این منظور باید به آن چه طی واکنش بر ذره های سازنده ی واکنش دهنده ها یا فراورده ها می آید و چگونگی تبدیل واکنش دهنده ها به فراورده ها توجه کرد. بسیاری از واکنش های شیمیایی طی چند مرحله انجام می شود. بررسی جزء به جزء مراحل انجام شدن یک واکنش یا بررسی فرایند انجام شده در مقیاس میکروسکوپی **ساز و کار واکنش** نامیده می شود. به عنوان مثال، واکنش زیر را در نظر بگیرید:



شواهد تجربی نشان می دهند که این واکنش از طریق ساز و کار دو مرحله ای

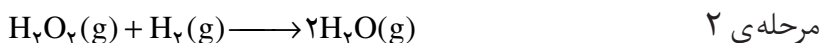
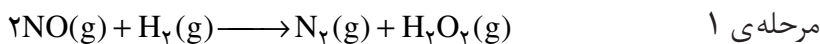
زیر انجام می شود:



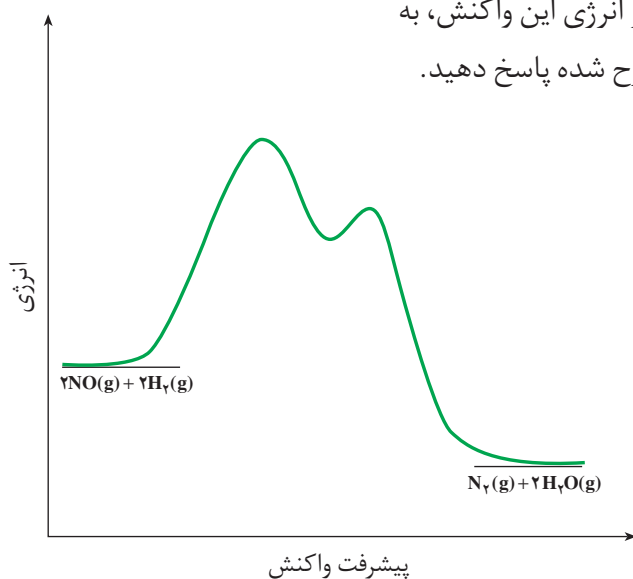
معادله‌ی واکنش کلی از جمع کردن معادله‌های مراحل تشکیل دهنده‌ی سازوکار به دست می آید. این معادله را به دست آورید.

### خود را بیازمایید

سازوکار زیر برای یک واکنش پیشنهاد شده است:



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



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.

ا. 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

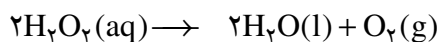
روی نمودار کجاست؟

پاسخ خود را شرح دهید.



## کاتالیز گرها

آموختید که می توان با تغییر غلظت واکنش دهنده ها و دما سرعت واکنش های شیمیایی را تغییر داد. اکنون با عامل دیگری آشنا می شوید که می تواند سرعت واکنش های شیمیایی را تغییر دهد. برای درک اثر این عامل واکنش تجزیه ی محلول هیدروژن پراکسید (آب اکسیژنه) را در نظر بگیرید:

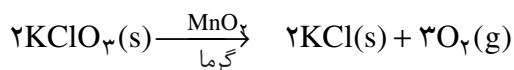


آب اکسیژنه در دمای اتاق با سرعت بسیار کمی تجزیه می شود، شکل ۱۳-ا. در صورتی که اگر به محلول واکنش اندکی آهن (II) سولفات جامد افزوده شود، واکنش با سرعتی چشم گیر به وقوع می پیوندد، شکل ۱۳-ب.

سرعت تجزیه ی محلول آب اکسیژنه را می توان با جمع آوری گاز اکسیژن آزاد شده در مدت زمان معین بررسی کرد. در غیاب کاتالیزگر در مدت چند دقیقه مقدار کمی اکسیژن آزاد می شود در صورتی که در حضور کاتالیزگر در همین مدت زمان، مقدار زیادی گاز اکسیژن تولید می شود.

در این واکنش یون  $\text{Fe}^{2+}$  یک کاتالیزگر است. کاتالیزگر ماده ای است که سرعت واکنش های شیمیایی را افزایش می دهد ولی در واکنش مصرف نمی شود. به طور کلی در بسیاری از واکنش های شیمیایی صنعتی لازم است که سرعت واکنش به طریقی افزایش داده شود تا تولید فراورده های حاصل از آن از نظر اقتصادی مقرون به صرفه باشد. اگر چه می توان 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 صرفه ی اقتصادی نخواهد داشت. از سوی دیگر بسیاری از مواد نسبت به گرما حساس هستند و به سادگی در اثر گرما تجزیه می شوند. به همین دلیل اغلب مناسب تر است که برای افزایش سرعت واکنش های شیمیایی از کاتالیزگرها استفاده کرد.

واکنش تجزیه ی پتاسیم کلرات بر اثر گرما را در نظر بگیرید. این واکنش با منگنز دی اکسید کاتالیز می شود.



در غیاب کاتالیزگر، این واکنش بسیار آهسته انجام می شود. 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 می شود کاتالیزگر از طریق کاهش انرژی فعالسازی سرعت واکنش را افزایش می دهد.



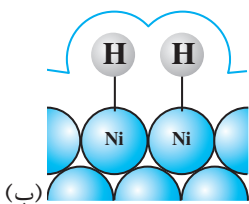
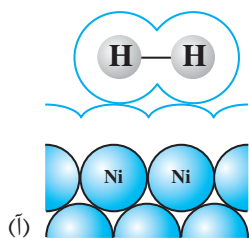
(آ)



(ب)

شکل ۱۳ واکنش تجزیه ی 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  $\text{FeSO}_4(\text{aq})$ .



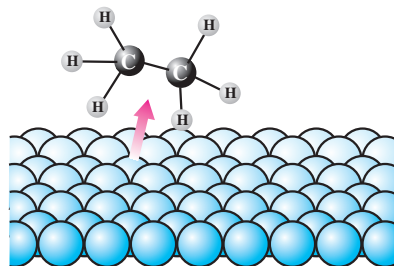
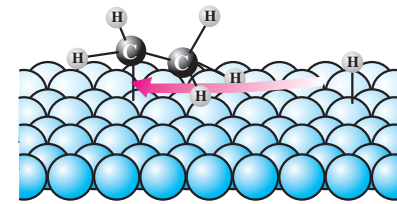
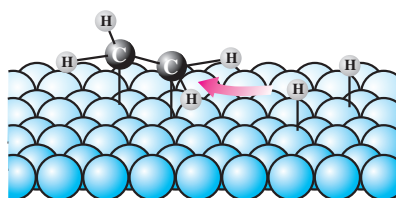
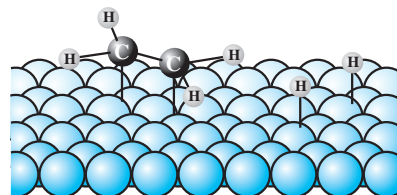
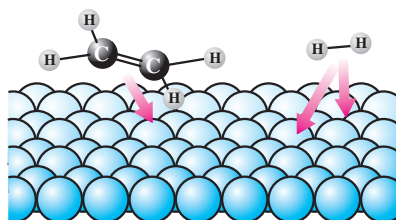


شکل ۱۵ انواع جذب سطحی. (آ) جذب فیزیکی و (ب) جذب شیمیایی

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 ماده‌ی جذب شونده با سطح جاذب هیچ گونه پیوند شیمیایی تشکیل نمی دهد و تنها جاذبه‌هایی از نوع وان در والسی ایجاد می شود، شکل ۱۵. آ. در صورتی که در جذب شیمیایی ماده‌ی 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، شکل ۱۶.



رادیکال‌ها گونه‌هایی یک یا چند اتمی هستند که یک یا چند الکترون جفت نشده دارند. رادیکال‌ها گونه‌های فعالی هستند و به سرعت وارد واکنش می شوند.

الکترون (های) یک رادیکال را با قرار دادن یک نقطه در کنار نشانه یا فرمول شیمیایی آن رادیکال نمایش می دهند. برای مثال رادیکال متیل را با فرمول  $\text{CH}_3\cdot$  نشان می دهند.

شکل ۱۶ پنج مرحله‌ی اصلی در فرایند هیدروژن دار شدن کاتالیز شده‌ی این. (آ) انتشار مولکول هیدروژن و مولکول این از محیط واکنش و جذب فیزیکی آن‌ها روی سطح کاتالیزگر (ب) جذب شیمیایی مولکول هیدروژن و مولکول این روی سطح کاتالیزگر (پ) مولکول این با یک اتم هیدروژن واکنش می کند و رادیکال اتیل ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$ ) را به وجود می آورد. این ذره‌ی فعال نیز روی سطح کاتالیزگر با ایجاد پیوند شیمیایی جذب می شود. (ت) رادیکال اتیل تولید شده با دومین اتم هیدروژن واکنش می کند و مولکول اتان ( $\text{CH}_3\text{CH}_3$ ) را به وجود می آورد. (ث) مولکول اتان تولید شده از سطح کاتالیزگر جدا شده در محیط واکنش انتشار می یابد.

## خود را بیازمایید

در هر مورد نمودار انرژی برحسب 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 دو مرحله 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  $15 \text{ kJ.mol}^{-1}$  کاهش دهد، آنتالپی واکنش چه تغییری خواهد کرد؟ چرا؟

## بیش تر بدانید

طبیعت طراح و استفاده کننده از انواع کاتالیزورها 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

می شود، آنزیم ویژه ای به آن سرعت می بخشد. نکته ی جالب این است که برخی آنزیم ها فقط تولید یک

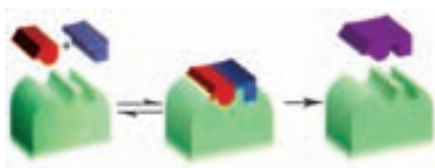
ماده ی خاص در یک واکنش ویژه را کنترل می کنند.

اگر چه آنزیم ها مولکول های بزرگی هستند، ولی واکنش ها فقط در جایگاه های ویژه ای از آنزیم کاتالیز می شود.

موادی که در این جایگاه ها واکنش می دهند را سوبسترا می گویند. با یک مدل ساده که به مدل قفل و کلید مشهور است

می توان ویژه بودن عمل کاتالیزی آنزیم ها را نشان داد. در شکل زیر سوبسترا به صورتی که نشان داده شده است در

جایگاه خاصی از آنزیم قرار می گیرد و واکنش مورد نظر به وقوع می پیوندد. این جایگاه خاص **جایگاه فعال** نامیده می شود.



نمایش ساده ای از شیوه ی عمل آنزیم ها به عنوان کاتالیزگرهای زیستی

## بیش تر بخوانید

سینتیک شیمیایی، شریف کامیابی، جعفر پاژکی، چاپ نخست، ۱۳۸۴، انتشارات محراب قلم.

### 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.

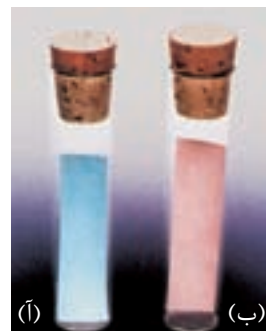
بی تردید شما نیز از دیدن مناظر زیبای طبیعت لذت می برید اما آیا تا به حال به آن چه دیده اید، اندیشیده اید؟ برای نمونه، آیا از خود پرسیده اید که چرا علی رغم وجود جریان آب رودخانه حجم آب درون حوضچه های آبی ثابت باقی می ماند؟ این ثبات را چگونه می توان توجیه کرد؟

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

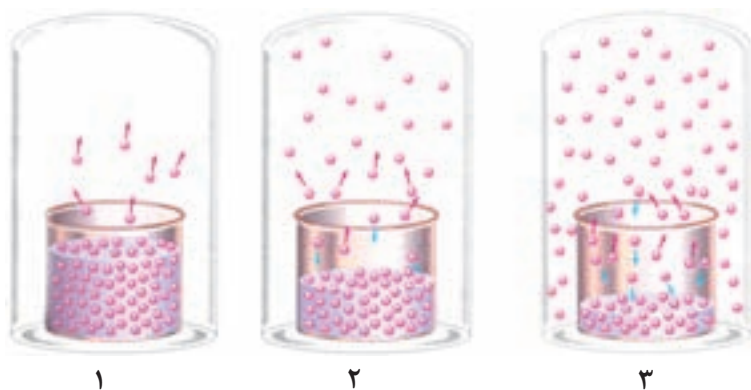
در سال‌های پیش، با نمک‌های آبپوشیده آشنا شدید. می‌دانید که در این نمک‌ها، تعداد معینی مولکول آب در ساختار بلور جای گرفته است. یکی از نمک‌های آبپوشیده، کبالت (II) کلرید ۶ آبه ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) است. این ترکیب صورتی رنگ بر اثر گرم شدن و از دست دادن مولکول‌های آب، آبی رنگ می‌شود. 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 سر بسته 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؟

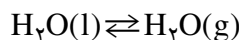
ت. آیا برای برابر شدن سرعت تبخیر و میعان، وجود درپوش شیشه‌ای الزامی است؟ چرا؟

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

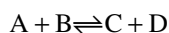
با بررسی شکل های فکر کنید صفحه ی پیش پی بردیم که تبخیر یک مایع در محفظه ی بسته پس از مدتی به وضعیت ویژه ای می رسد؛ وضعیتی که در آن سرعت تبخیر با سرعت میعان برابر می شود. در این حالت، می گوییم که میان مایع و بخار آن **تبادل** برقرار شده است. تبادل میان یک مایع با بخار آن نمونه ای از **تبادل فیزیکی** است.



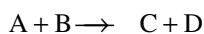
تغییرهایی که در این گونه تبادل ها رخ می دهند، تغییرهای فیزیکی هستند. چنین رفتاری در واکنش های شیمیایی برگشت پذیر نیز مشاهده می شود.

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

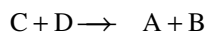
در تبادل شیمیایی



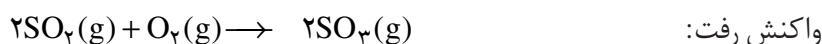
به واکنش



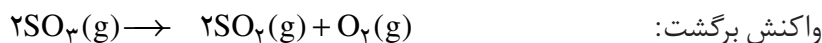
واکنش **رفت** و به واکنش



واکنش **برگشت** می گویند.



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

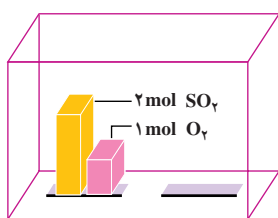


اکنون در نظر بگیرید که در ظرف واکنش، دو مول  $SO_2(g)$  و یک مول  $O_2(g)$  با هم مخلوط شده اند. در این حالت، تنها واکنش رفت انجام می شود، شکل ۱.۱. چون در شروع واکنش، غلظت  $SO_2(g)$  و  $O_2(g)$  زیاد است، واکنش رفت با سرعت انجام خواهد شد. برای این که واکنش برگشت انجام شود، باید دو مولکول گوگرد تری اکسید با هم برخورد کنند، اما در زمان شروع واکنش، غلظت گوگرد تری اکسید صفر است، بنابراین، سرعت واکنش برگشت صفر خواهد بود، شکل ۱.۱.آ.

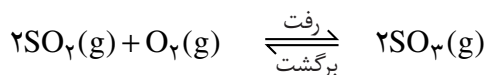
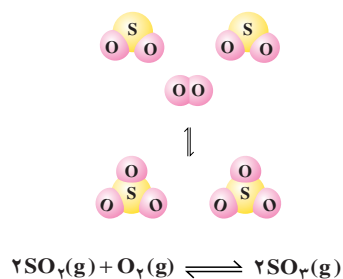
با گذشت زمان، به طور مرتب تعدادی از مولکول های واکنش دهنده ( $O_2$  و  $SO_2$ ) با هم واکنش می دهند که این موجب می شود غلظت واکنش دهنده ها به تدریج کاهش و غلظت فراورده ( $SO_3$ ) به تدریج افزایش یابد. کاهش تدریجی غلظت واکنش دهنده ها منجر به کاهش تدریجی سرعت واکنش رفت و افزایش تدریجی غلظت فراورده، منجر به افزایش تدریجی سرعت واکنش برگشت می شود، شکل ۱.۱.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 ۱.۱.پ.

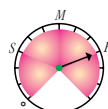
واکنش گاز گوگرد دی اکسید با گاز اکسیژن و تشکیل گاز گوگرد تری اکسید مرحله ی مهم در فرایند مجاورت برای تولید صنعتی ماده ی پرارزش سولفوریک اسید ( $H_2SO_4$ ) است. واکنش یاد شده در مجاور کاتالیزگر پلاتین یا وانادیم پنتوکسید،  $V_2O_5(s)$ ، انجام می شود. آیا می دانید که این اسید نخستین بار توسط چه کسی و چگونه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



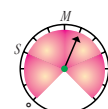
در زمان شروع، تنها واکنش میان مولکول های  $\text{SO}_2$  و  $\text{O}_2$  روی می دهد.



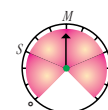
واکنش رفت



در آغاز واکنش

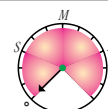


پس از مدتی

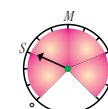


در هنگام تعادل

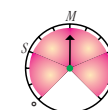
واکنش برگشت



در آغاز واکنش



پس از مدتی



در هنگام تعادل

(آ)

(ب)

(پ)

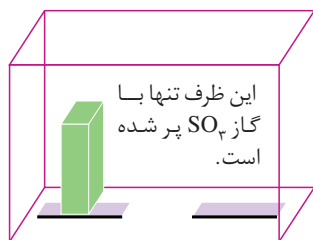
شکل ۱ بررسی سرعت واکنش تعادلی تشکیل گاز  $\text{SO}_3$

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  $\rightleftharpoons$  (بخوانید: در تعادل با) استفاده می کنیم. در تعادل، غلظت واکنش دهنده ها و فرآورده 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.

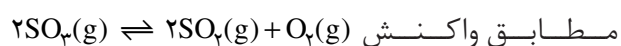
در برخی از کتاب ها برای نمایش تعادل به جای نماد  $\rightleftharpoons$  از نماد  $\rightleftharpoons$  استفاده می شود.

### خود را بیازمایید



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

واکنش که در ابتدا فقط دارای گاز  $\text{SO}_2$  بود، پس از مدتی



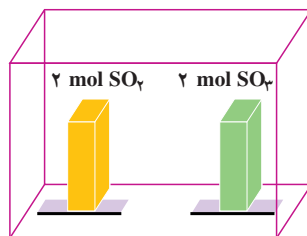
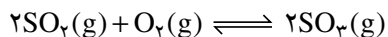
مطابق واکنش تجزیه شده تعادلی شامل گازهای  $\text{SO}_2$ ،  $\text{O}_2$  و  $\text{SO}_3$  در آن

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  $\text{SO}_2$  و دو مول گاز  $\text{SO}_3$  است. کدام مجموعه از «سرعت سنج‌ها» به درستی وضعیت واکنش زیر را در زمان شروع و زمان برقراری تعادل نشان می‌دهد؟ دلیل انتخاب خود و دلیل نادرست بودن دیگر گزینه‌ها را توضیح دهید.

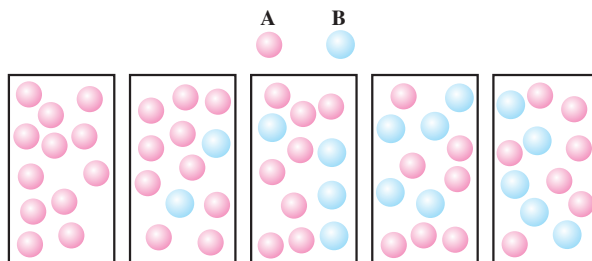


در آغاز واکنش

در هنگام تعادل

واکنش رفت	واکنش برگشت	واکنش رفت	واکنش برگشت	
				(آ)
				(ب)
				(پ)
سرعت واکنش رفت	سرعت واکنش برگشت	سرعت واکنش رفت	سرعت واکنش برگشت	

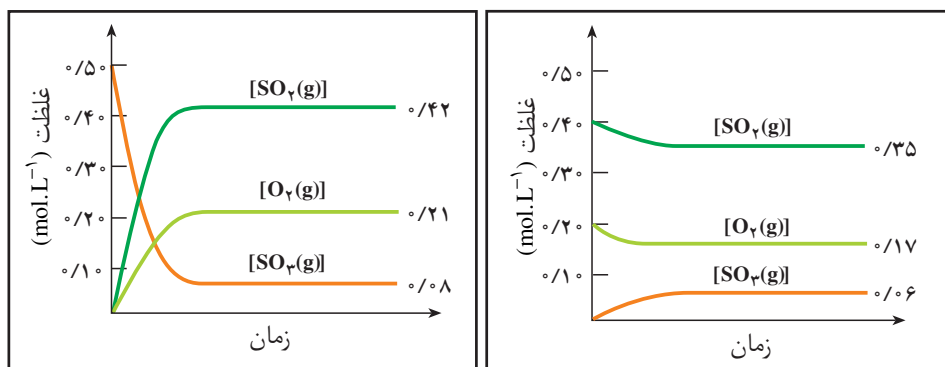
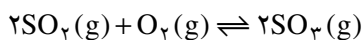
۳. شکل‌های زیر، واکنش فرضی  $\text{A}(\text{g}) \rightarrow \text{B}(\text{g})$  را نشان می‌دهند. آیا با توجه به ترتیب شکل‌ها از چپ به راست، میان گونه‌های A و B تعادل برقرار شده است؟ در این باره توضیح دهید.



### فکر کنید

دو نمودار صفحه‌ی بعد، تغییر غلظت هریک از گونه‌های شرکت‌کننده در واکنش را حین برقراری تعادل میان گازهای  $\text{SO}_2$ ،  $\text{O}_2$  و  $\text{SO}_3$  در دمای  $1227^\circ\text{C}$  نشان می‌دهد. با

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



نمودار ۱

نمودار ۲

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

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

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

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

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

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

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

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

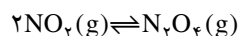
غلظت واکنش دهنده‌ها هر یک به توان ضریب استوکیومتری همواره مقدار ثابتی است؟

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

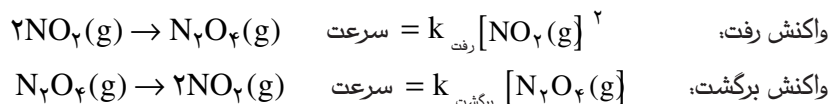
ح. اگر این رابطه، عبارت ثابت تعادل واکنش و مقدار عددی حاصل از جایگزین کردن غلظت‌های تعادلی در این عبارت ثابت تعادل باشد، آیا ثابت تعادل دارای یکا خواهد بود؟ آیا همواره یکای آن برای همه‌ی واکنش‌ها یکسان است؟

## 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 این‌رو، نیز مقدار ثابتی است. این

مقدار ثابت، همان ثابت تعادل ( $K$ ) است.

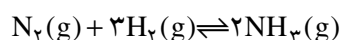
$$\frac{[\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})]}{[\text{NO}_2(\text{g})]^2} = K$$

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

## فکر کنید

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

$$L^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot 10^8 \times \frac{3}{6} \text{ است.}$$



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. به طور کلی، موقع نوشتن عبارت ثابت تعادل از نوشتن غلظت مواد جامد یا مایع خالص صرف نظر می‌کنیم. از این رو، عبارت ثابت تعادل به شکل زیر نوشته می‌شود.

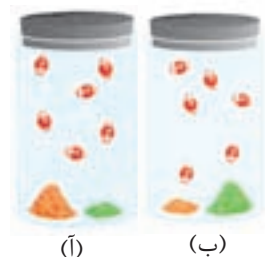
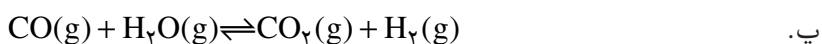
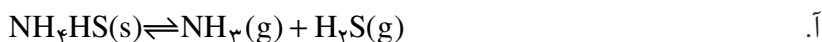
$$K = [\text{CO}_2(\text{g})] \quad \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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

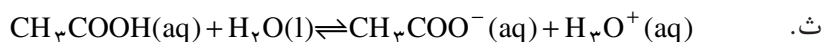
همگن یا ناهمگن بودن هریک از تعادل‌های زیر را مشخص کنید و سپس عبارت ثابت

تعادل را برای آن‌ها بنویسید.



**شکل ۲** اگرچه 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  $50^\circ C$ ، غلظت  $N_2(g)$ ،  $H_2(g)$  و  $NH_3(g)$  به ترتیب برابر  $0.11$ ،  $0.42$  و  $0.11$  مول بر لیتر باشد، ثابت تعادل برابر  $L^2 \cdot mol^{-2} / 27$  خواهد شد، زیرا:

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

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  $1.0 \text{ L}$  و با دمای  $250^\circ C$ ،  $0.30$  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.

$$[PCl_5(g)] = \frac{0.30 \text{ mol}}{1.0 \text{ L}} = 0.30 \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad [PCl_3(g)] = 0 \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad [Cl_2(g)] = 0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

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

$$[PCl_3(g)] = \frac{0.26 \text{ mol}}{1.0 \text{ L}} = 0.26 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

با توجه به این داده‌ها جدول زیر را رسم می‌کنیم.



$0.30$	$0$	$0$	غلظت اولیه
?	?	?	تغییر غلظت
?	$0.26$	?	غلظت تعادلی

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

$0.26 \text{ mol.L}^{-1}$  است، تغییری که در غلظت  $\text{PCl}_3(\text{g})$  به وجود آمده، همان  $0.26 \text{ mol.L}^{-1}$  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  $0.26 \text{ mol.L}^{-1}$  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  $0.26 \text{ mol.L}^{-1}$  خواهد شد. بنابراین، غلظت تعادلی  $\text{PCl}_5(\text{g})$  برابر  $0.04 \text{ mol.L}^{-1}$  می شود.

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



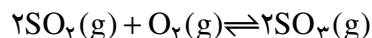
غلظت اولیه	۰	۰	۰/۳۰
تغییر غلظت	+۰/۲۶	+۰/۲۶	-۰/۲۶
غلظت تعادلی	۰/۲۶	۰/۲۶	۰/۰۴

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

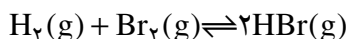
$$K = \frac{[\text{PCl}_3(\text{g})][\text{Cl}_2(\text{g})]}{[\text{PCl}_5(\text{g})]} = \frac{(0.26 \text{ mol.L}^{-1})(0.26 \text{ mol.L}^{-1})}{(0.04 \text{ mol.L}^{-1})} = 1.69 \text{ mol.L}^{-1}$$

### خود را بیازمایید

۱- در محفظه ای به حجم  $1 \text{ L}$  در  $100^\circ \text{C}$  در یک دمای معین  $0.25$  مول  $\text{SO}_2(\text{g})$  و  $0.20$  مول  $\text{O}_2(\text{g})$  باهم واکنش می دهند. پس از برقراری تعادل،  $0.16$  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  $2 \text{ L}$  و با دمای  $427^\circ \text{C}$  باهم واکنش می دهند. پس از برقراری تعادل،  $0.57$  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:



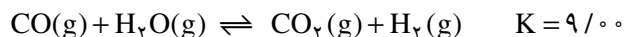
### محاسبه ی غلظت های تعادلی

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 در نظر بگیرید:



چنان‌چه در محفظه‌ای به حجم  $1/00 \text{ L}$  در دمای  $425^\circ\text{C}$  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.

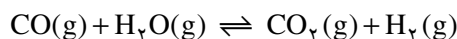
#### پاسخ

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 این رو، اگر تغییر غلظت گاز CO (و نیز بخار آب) برای رسیدن به تعادل را  $-x$  در نظر بگیریم، میزان تغییر غلظت هریک از گازهای  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2$  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:

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

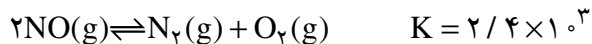
با مشخص شدن  $x$ ، غلظت‌های تعادلی را حساب می‌کنیم:

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

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

## خود را بیازمایید

۱- واکنش زیر را در نظر بگیرید.



چنان چه در محفظه‌ای به حجم  $1/00 \text{ L}$  در دمای  $2000^\circ\text{C}$  مقدار  $3/00$  مول  $\text{NO}(\text{g})$

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

۲- در دمای  $15^\circ\text{C}$ ، ثابت تعادل واکنش  $\text{I}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{IBr}(\text{g})$  برابر  $28^\circ$

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

گونه‌های شرکت‌کننده در تعادل وجود خواهد داشت؟

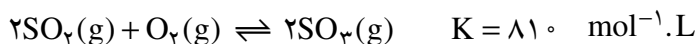
## تفسیر ثابت تعادل

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  $81^\circ$  است.

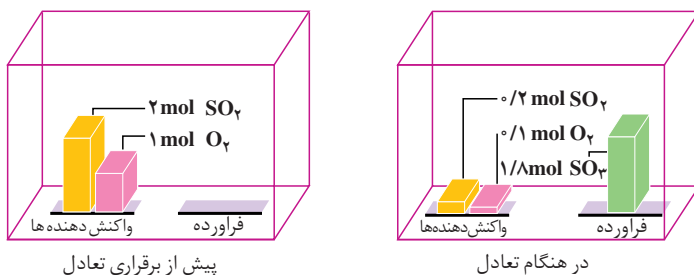


چنان چه در ظرفی به حجم  $1/00 \text{ L}$  مقدار  $2/00$  مول گاز گوگرد دی‌اکسید و  $1/00$  مول

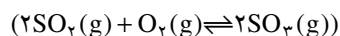
گاز اکسیژن باهم مخلوط شوند، پس از برقراری تعادل، مقدار گاز  $\text{SO}_3$  از مقدار دو گاز دیگر

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

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

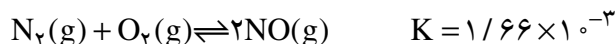


شکل ۳ برقراری تعادل در سامانه‌ی  $\text{SO}_2 - \text{O}_2 - \text{SO}_3$

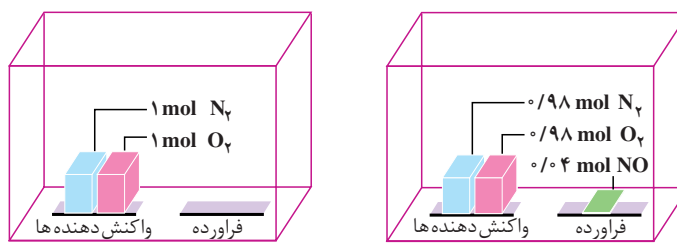




مقدار عددی ثابت تعادل برای واکنش گاز نیتروژن با گاز اکسیژن و تشکیل گاز نیتروژن مونواکسید در دمای  $20.27^{\circ}\text{C}$  برابر  $1.66 \times 10^{-3}$  است.



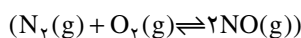
چنان چه در ظرفی به حجم  $1.00 \text{ L}$  مقدار  $1.00$  مول گاز نیتروژن و  $1.00$  مول گاز اکسیژن مخلوط شود، پس از برقراری تعادل، مقدار ناچیزی گاز نیتروژن مونواکسید تشکیل می شود. به بیان دیگر، مقدار کمی از واکنش دهنده ها به فراورده تبدیل شده است. در این حالت، می گوییم تعادل در سمت چپ یا سمت واکنش دهنده ها قرار دارد، شکل ۴.



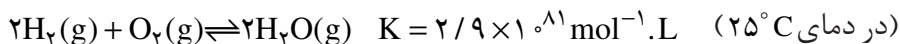
پیش از برقراری تعادل

در هنگام تعادل

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

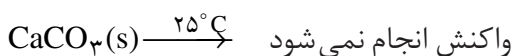


از سوی دیگر، گاهی اوقات با واکنش هایی روبه رو می شویم که مقدار عددی ثابت تعادل آن ها «بسیار بزرگ» یا «بسیار کوچک» است. برای نمونه، به واکنش گاز هیدروژن و گاز اکسیژن و تشکیل بخار آب توجه کنید:

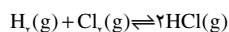


چنان چه  $2.0$  مول گاز هیدروژن با  $1.0$  مول گاز اکسیژن واکنش دهد، پس از برقراری تعادل، مقدار بسیار ناچیزی از آن ها باقی می ماند. در واقع، واکنش یاد شده، نمونه ای از واکنش های کامل است. واکنش هایی که در آن ها یک یا چند واکنش دهنده به طور کامل مصرف می شود. به طور کلی، اگر مقدار عددی ثابت تعادل واکنشی بسیار بزرگ باشد، آن واکنش تا کامل شدن یا مرز کامل شدن پیش می رود. در این صورت، می توان با بهره گیری از اصول استوکیومتری، محاسبه های کمی را برای واکنش یاد شده انجام داد.

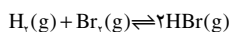
اکنون، واکنش تجزیه ی سنگ آهک را در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  مورد بررسی قرار می دهیم. مقدار عددی ثابت تعادل این واکنش ( $7.8 \times 10^{-25} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )، به ما می گوید که مقدار  $\text{CO}_2(\text{g})$  در تعادل با  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  و  $\text{CaO}(\text{s})$  بسیار ناچیز است. در واقع، می توانیم بگوییم که در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  واکنش رفت انجام نمی شود. به عبارت دیگر، سنگ آهک در دمای معمولی تجزیه نمی شود.



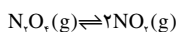
واکنش های متفاوت، ثابت های تعادل متفاوتی دارند. برای نمونه، به موارد زیر توجه کنید.



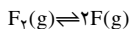
در دمای  $27^{\circ}\text{C}$  ( $K = 4.0 \times 10^{31}$ )



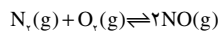
در دمای  $27^{\circ}\text{C}$  ( $K = 1.9 \times 10^{17}$ )



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



در دمای  $727^{\circ}\text{C}$  ( $K = 1.2 \times 10^{-2}$ )



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

محاسبه های کمی معرفی شده در بخش اول کتاب شیمی (۳) با فرض کامل بودن واکنش ها بیان شده است.

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

براین نکته تأکید می‌شود، هنگامی می‌توان از عبارت ثابت تعادل استفاده کرد که واکنش برگشت پذیر، به تعادل رسیده باشد. اما این که چه موقع، تعادل برقرار می‌شود بستگی به سرعت واکنش‌ها دارد. برای نمونه، مقدار  $K$  برای واکنش  $H_2(g)$  با  $O_2(g)$  در دمای  $25^\circ C$ ، 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  $25^\circ C$  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  $H_2(g)$  با  $O_2(g)$  در  $25^\circ C$  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.

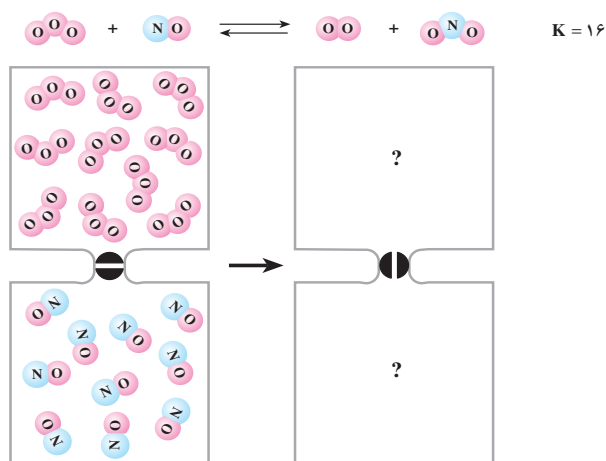
آ- تعادل در سمت چپ قرار دارد.

ب- تعادل در سمت راست قرار دارد.

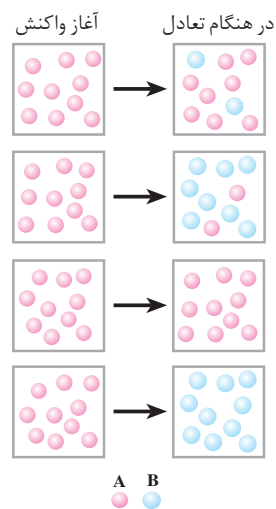
پ- واکنش انجام نشده است.

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.



مجسمه‌ی مرمرین حضرت داوود (ع) که به دست میکلائل 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  $CaCO_3(s)$  در دمای  $25^\circ C$  است. سنگ‌های مرمر  $CaCO_3(s)$  تقریباً خالص هستند.

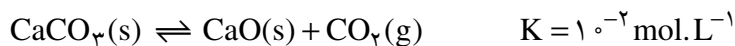


تصویر مخلوط را پس از برقراری تعادل رسم کنید.

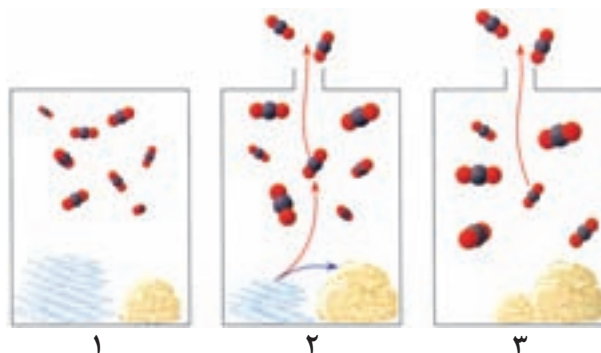
**توجه:** حجم هر محفظه را یک لیتر و هر ذره را هم ارز  $1 \text{ mol}$  در نظر بگیرید.

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

$827^\circ\text{C}$ ، 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

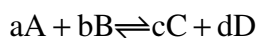
محفظه‌ای به حجم  $1/00 \text{ L}$  در دمای  $500^\circ\text{C}$  با هم مخلوط شود. به نظر شما برای برقراری

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  $L^2 \cdot mol^{-2} / 5$  می‌رسیم، زیرا:

$$\frac{[NH_3(g)]^2}{[N_2(g)][H_2(g)]^3} = \frac{(2/0 \cdot mol \cdot L^{-1})^2}{(1/0 \cdot mol \cdot L^{-1})(2/0 \cdot mol \cdot L^{-1})^3} = 0/5 \cdot mol^{-2} \cdot L^2$$

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

برابر  $L^2 \cdot mol^{-2} / 27$  است. بنابراین، خارج قسمت  $\frac{[NH_3(g)]^2}{[N_2(g)][H_2(g)]^3}$  باید از  $0/5$  به

$27/0$  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 واکنش دهنده‌هاست، صورت خارج قسمت واکنش برابر صفر می‌شود. از این رو،  $Q = 0$ . به تدریج که واکنش پیش می‌رود، غلظت فراورده‌ها افزایش و غلظت واکنش دهنده‌ها کاهش می‌یابد و در نتیجه مقدار Q زیاد خواهد شد. در لحظه‌ای که همه‌ی واکنش دهنده‌ها به فراورده‌ها تبدیل می‌شود (واکنش کامل است) مقدار Q بی‌نهایت خواهد شد. (چرا؟)

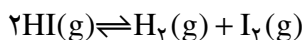
در شرایطی که Q کم‌تر از K است، تعادل در صورتی برقرار می‌شود که واکنش رفت در مقایسه با واکنش برگشت به میزان بیش‌تری روی دهد تا سرانجام Q با K برابر شود.

## فکر کنید

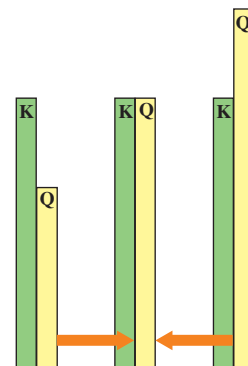
برای یک واکنش تعادلی اگر مقدار Q بیش‌تر از K باشد، لازمه‌ی برقراری تعادل وقوع چه تغییری در میزان انجام شدن واکنش‌های رفت یا برگشت است؟

## نمونه‌ی حل شده

در دمای  $427^\circ C$ ، ثابت تعادل واکنش زیر برابر ۵۴ 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.

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

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<sub>۲</sub>(g) و I<sub>۲</sub>(g) تجزیه شود.

### خود را بیازمایید

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

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

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

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

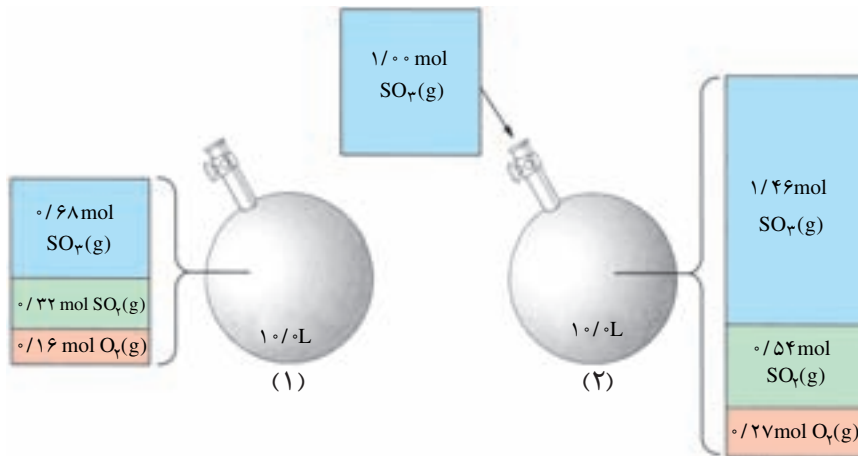
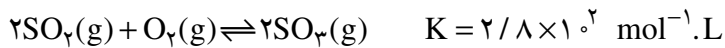
### عوامل مؤثر بر تعادل

پی 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  $727^\circ\text{C}$  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  $\text{SO}_3(\text{g})$ ، 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  $\text{SO}_3(\text{g})$  چه تغییری خواهد

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

ج. بر اثر افزوده شدن  $\text{SO}_3(\text{g})$ ، 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 فیزیک‌دان و مهندس فرانسوی. وی در سال ۱۸۸۴ یکی از مهم‌ترین مفاهیم در مبحث تعادل‌های شیمیایی را مطرح کرد. او علاقه‌ی زیادی به ارتباط علم و صنعت داشت.

دارد اثر آن را برطرف کند. بدین ترتیب در سامانه‌ی یاد شده یک تعادل جدید برقرار می‌شود. این توجیه را نخستین بار لوشاتلیه شیمی‌دان فرانسوی بیان کرد. بیانی که امروزه اصل لوشاتلیه گفته می‌شود.

### نمونه‌ی حل شده

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

آ. افزودن مقداری گاز اکسیژن

ب. خارج کردن مقداری گاز گوگرد دی‌اکسید

#### پاسخ

آ. به طور کلی، افزودن یک ماده، تعادل را در جهت مصرف آن جابه‌جا می‌کند. در این حالت، تعادل با جابه‌جا شدن به راست، می‌تواند مقداری از  $O_2(g)$  را مصرف کند. بنابراین، تعادل به راست جابه‌جا می‌شود.

ب. به طور کلی، خارج کردن یک ماده، تعادل را در جهت تولید آن جابه‌جا می‌کند. در این حالت، تعادل با جابه‌جا شدن به چپ، می‌تواند مقداری از کمبود  $SO_2(g)$  را جبران کند. بنابراین، تعادل به چپ جابه‌جا می‌شود.

### خود را بیازمایید

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

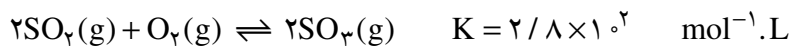
آ. افزودن  $N_2(g)$  ب. خارج کردن  $NH_3(g)$  پ. خارج کردن  $H_2(g)$

### اثر تغییر فشار

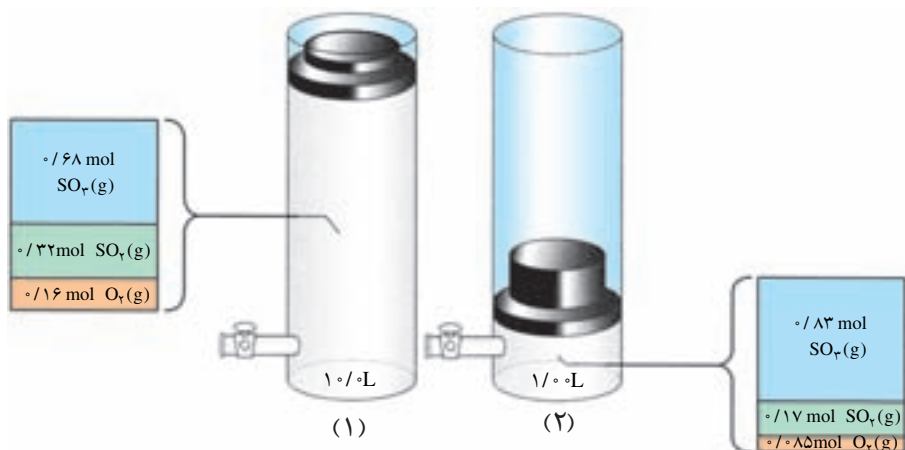
یکی از روش‌هایی که می‌توان به کمک آن فشار یک سامانه‌ی گازی در حال تعادل را در دمای ثابت تغییر داد، تغییر حجم سامانه است. برای نمونه، با تغییر حجم یک سیلندر می‌توان فشار آن را تغییر داد. آشکار است که با کاهش حجم، فشار زیاد و با افزایش حجم، فشار کم می‌شود.

### فکر کنید

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



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

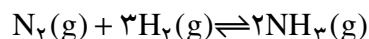
چرا؟

### نمونه‌ی حل شده

در دمای ثابت مخلوط تعادلی  $\text{N}_2(\text{g})$ ،  $\text{H}_2(\text{g})$  و  $\text{NH}_3(\text{g})$  از یک ظرف 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

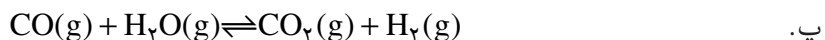
مقداری از  $\text{NH}_3(\text{g})$  به  $\text{N}_2(\text{g})$  و  $\text{H}_2(\text{g})$  تجزیه می‌شود. به بیان دیگر، تعادل به سمت چپ

جابه‌جا خواهد شد.



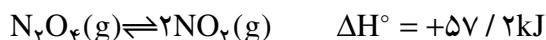
## خود را بیازمایید

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



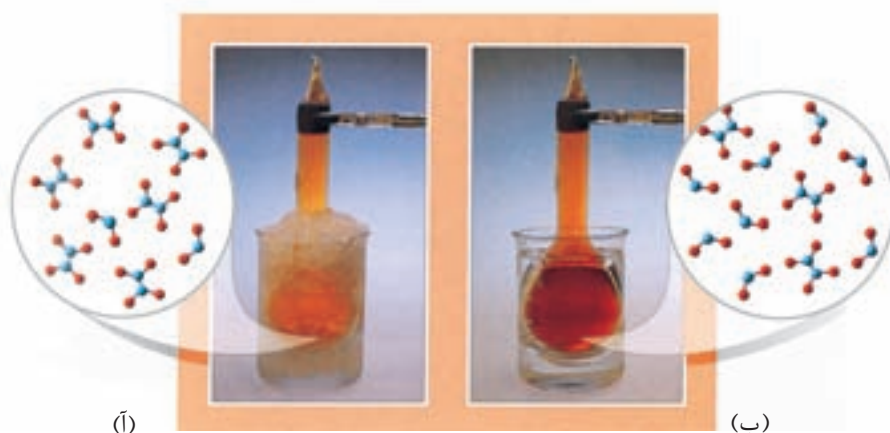
## اثر تغییر دما

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.



قهوه‌ای بی‌رنگ

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  $\text{NO}_2$  و  $\text{N}_2\text{O}_4$  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:

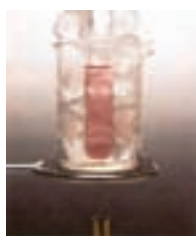
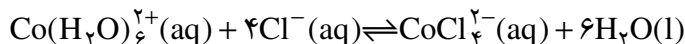
**با کاهش دما، تعادل در جهتی جابه جا می شود که گرما آزاد شود.**

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

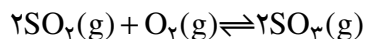


آبی رنگ

آیا این واکنش گرماده یا گرماگیر است؟ چرا؟

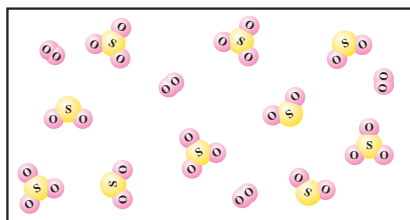
۲- آ. تعادل زیر را در نظر بگیرید. با افزایش دما مقدار K چه تغییری کرده است؟ آیا

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



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

ب. دانش آموزی شکل روبه رو را برای نمایش



مخلوط تعادلی این سه گاز در دمای  $436^\circ\text{C}$  رسم کرده است. آیا او تعداد مولکول های  $\text{SO}_3$  را درست کشیده است؟ (فرض کنید حجم ظرف L و هر مولکول نشان دهنده ی  $4 \text{ mol} / 1000$  از هر ماده است).

پ. اگر دمای واکنش تا  $1027^{\circ}\text{C}$  افزایش یابد، مخلوط تعادلی در چه جهتی جابه جا خواهد شد؟

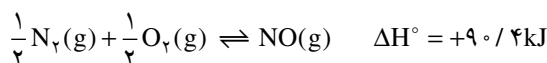


با توجه به داده های جدول زیر گرماده یا گرماگیر بودن این واکنش را معلوم کنید.

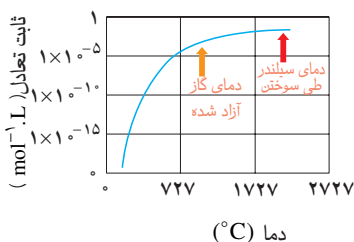
دما ( $^{\circ}\text{C}$ )	تعدادی [A]	تعدادی [B]
۲۰۰	۰/۰۱	۰/۸۴
۳۰۰	۰/۱۷	۰/۷۶
۴۰۰	۰/۲۵	۰/۷۲

## بیش تر بدانید

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



همان طوری که دیده می شود، این واکنش گرماگیر است. یعنی، هنگام تشکیل  $\text{NO}(\text{g})$  از عنصرهای سازنده اش گرما جذب می شود. براساس اصل لوشاتلیه، با افزایش دما، تعادل به سمت راست جابه جا شده، مقدار بیش تری  $\text{NO}(\text{g})$  تولید می شود. ثابت تعادل (K) برای تشکیل یک مول  $\text{NO}(\text{g})$  از عنصرهای سازنده اش در دمای  $27^{\circ}\text{C}$  در حدود  $10^{-15}$  است. با وجود این، در دمای  $2127^{\circ}\text{C}$ ، ثابت تعادل این واکنش  $10^{13}$  مرتبه بزرگ تر شده، به حدود  $10^5$  می رسد. نمودار سمت چپ، روند تغییر ثابت تعادل واکنش یاد شده را با دما نشان می دهد.



به کمک این نمودار می توان توضیح داد که چرا گاز  $\text{NO}(\text{g})$  به عنوان یک آلاینده، مطرح است. در سیلندر موتور خودروهای امروزی، ممکن است که بر اثر سوختن بنزین دما به  $2127^{\circ}\text{C}$  برسد. در ضمن، مقدار زیادی هوا نیز در سیلندر وجود دارد. در چنین شرایطی، مقداری گاز  $\text{NO}(\text{g})$  تشکیل می شود. پس از سوختن بنزین، گازها به سرعت سرد شده با کاهش دما، تعادل  $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g})$  به طور عمده به سمت چپ (یعنی، به طرف تولید  $\text{N}_2(\text{g})$  و  $\text{O}_2(\text{g})$ ) جابه جا می شود. البته، کاهش دما موجب کاهش سرعت واکنش نیز می شود. هم زمان با سرد شدن گازها، گاز  $\text{NO}(\text{g})$  تشکیل شده در دمای زیاد، به همان صورت باقی می ماند.

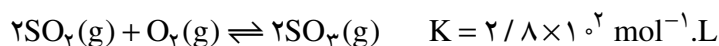
گازهایی که از سیلندر موتور خارج می شود، هنوز گرم است و احتمالاً دمایی در حدود  $927^{\circ}\text{C}$  دارد. همان گونه که در این نمودار می بینید، ثابت تعادل واکنش تشکیل  $\text{NO}(\text{g})$  بسیار کوچک است. با وجود این، سرعت تبدیل  $\text{NO}(\text{g})$  به  $\text{N}_2(\text{g})$  و  $\text{O}_2(\text{g})$  نیز آن قدر 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<sub>۲</sub>(g) و O<sub>۲</sub>(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 فعالسازنی موجب افزایش سرعت واکنش‌ها می‌شوند. در واقع انرژی فعالسازنی 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<sub>۲</sub>، O<sub>۲</sub> و SO<sub>۳</sub> 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

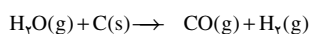


فريتس هابر  
(۱۸۶۸-۱۹۳۴)

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  $15^\circ$  تا  
 $35^\circ$  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. در واقع، 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.

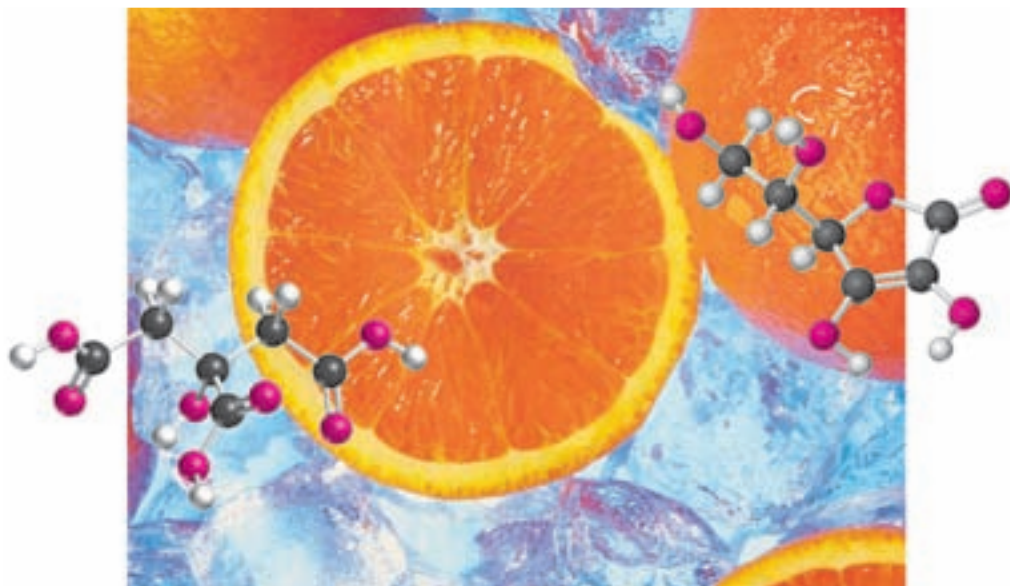
یکی از ویژگی های اصلی فرایند هابر، خارج کردن  $NH_3(g)$  از محیط واکنش از طریق مایع کردن گاز آمونیاک است. با این کار تعادل به سمت کامل شدن پیش می رود. در ضمن  $N_2(g)$  و  $H_2(g)$  واکنش نکرده بازگردانی می شود.

جدول ۳ اثر دما و فشار بر مقدار آمونیاک تولید شده

درصد مولی $NH_3$ در مخلوط تعادلی			K ( $mol^{-2} \cdot L^2$ )	دما ( $^\circ C$ )
$1000 \text{ atm}$	$100 \text{ atm}$	$10 \text{ atm}$		
۹۸	۸۲	۵۱	۶۵۰	۲۰۹
۸۰	۲۵	۴	۰/۵	۴۶۷
۱۳	۵	۰/۵	۰/۰۱۴	۷۵۸

## بخش ۳

### اسیدها و بازها



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

خوب و بد، 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 مشاهده‌های علمی با چنین قالبی درک رفتار عنصرها و ترکیب‌های آن‌ها را آسان‌تر و شناخت حاصل را دقیق‌تر و کامل‌تر می‌کند. تاکنون چنین نگاهی در مطالعه‌ها و پژوهش‌های علمی، سهم چشم‌گیری در پیشرفت و گسترش دانش شیمی داشته است.

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



چشیدن لیموترش؛ تجربه‌ی رویارویی با یک اسید!



باران‌های اسیدی جنگلی  
زیبا را به چنین شکلی  
درآورده است. آشنایی با  
خواص اسیدها و بازها ما را  
در حفظ محیط زیست  
راسخ‌تر 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 به ترتیب 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 ماندنی را روی پوست دست به وجود 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  $H^+(aq)$  به صورت 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 غلظت محلول آبی آن رابطه‌ی مستقیم دارد.
- ۱۰- یون هیدرونیوم ( $H_3O^+$ ) که اسید مزدوج آب ( $H_2O$ ) است، قوی‌ترین اسید شناخته شده در محلول‌های آبی به شمار می‌آید.
- 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 ( $\text{COOH}$ -) در یک ترکیب آلی خاصیت اسیدی به آن می بخشد.

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

۱۵- یون آمونیوم ( $\text{NH}_4^+$ ) اسید مزدوج آمونیاک ( $\text{NH}_3$ ) است.

۱۶- شناساگرهای اسید- باز ترکیب هایی رنگی هستند که بر اثر تغییر  $\text{pH}$  تغییر رنگ می دهند.

۱۷- سدیم استات ( $\text{NaCH}_3\text{COO}$ ) 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

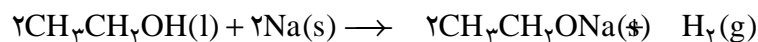
شیمی دان ها مدت ها پیش از آن که ساختار اسیدها و بازها شناخته شود، با ویژگی های هرکدام و واکنش میان آن ها آشنا بوده اند و مشاهده های بسیاری را در تاریخ علم تجربی ثبت کرده اند. در نخستین گام برای توجیه مشاهده های یاد شده لاوازیه اکسیژن را عنصر اصلی سازنده ی اسیدها در نظر گرفت. اما در سال  $1810^\circ$  همفری دیوی با کشف و بررسی خواص هیدروکلریک اسید ( $\text{HCl}$ ) که از دو عنصر هیدروژن و کلر تشکیل شده است، فراگیر نبودن دیدگاه لاوازیه درباره ی اسیدها را به اثبات رساند. با این کشف، هیدروژن که در ساختار اسیدهای مورد نظر لاوازیه نیز وجود داشت به عنوان عنصر اصلی در ساختار اسیدها مورد توجه قرار گرفت. مشاهده های بسیاری درستی دیدگاه دیوی را به اثبات رساند. برای مثال، تجربه نشان می دهد که بر اثر واکنش اسیدها با فلزهای واکنش پذیری چون سدیم، گاز هیدروژن آزاد می شود. بر این مبنای تجربی، اسید به ترکیبی گفته می شود که در مولکول آن اتم هیدروژنی یافت شود که بتوان آن را طی واکنشی با یک اتم فلزی جایگزین کرد. چنین هیدروژنی را **هیدروژن اسیدی** می گویند. برای مثال، اگر هیدروکلریک اسید ( $\text{HCl}$ ) با فلز سدیم ( $\text{Na}$ )



واکنش دهد، سدیم کلرید (NaCl) به دست می‌آید. به نظر می‌رسد که طی این واکنش به جای اتم هیدروژن در فرمول اسید، اتم سدیم قرار گرفته است. از این رو، با تعریف یاد شده می‌توان 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 معادله‌ی شیمیایی زیر با فلز سدیم واکنش می‌کند. با توجه به تعریف هیدروژن اسیدی، کدام یک از اتم‌های هیدروژن موجود در اتانول را می‌توان اسیدی به‌شمار آورد؟ از این مثال چه نتیجه‌ای می‌گیرید؟



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

## مدل آرنیوس

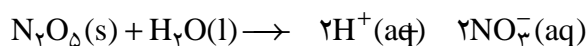
سوانت آرنیوس شیمی‌دان سوئدی طی پژوهش‌هایی که در دهه‌ی ۱۸۹۰ روی رسانایی الکتریکی و برقکافت ترکیب‌های محلول در آب انجام می‌داد، به مدلی برای اسیدها و بازها دست یافت. او اسید را ماده‌ای تعریف کرد که در آب حل می‌شود و یون هیدروژن ( $\text{H}^+(aq)$ ) یا پروتون آزاد کرده یا تولید می‌کند. از نگاه او گاز هیدروژن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



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

**یونش** می‌گویند.

اکسید نافلزها، برای مثال دی‌نیتروژن پنتوکسید ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ) به هنگام حل شدن در آب، واکنش می‌دهند و یون هیدروژن تولید می‌کنند.



اکسید نافلزها، اسید آرنیوس به‌شمار می‌آید و از این رو به آن‌ها **اکسید اسیدی** می‌گویند.

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

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



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



سوانت آرنیوس

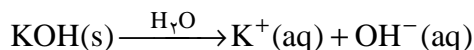
(۱۸۵۹-۱۹۲۷)

برنده‌ی جایزه‌ی نوبل

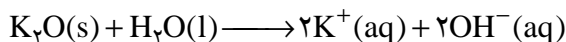
شیمی در سال ۱۹۰۳

$\text{N}_2\text{O}_5$  جامد یونی بی‌رنگی است که در  $32/4^\circ\text{C}$  تصعید می‌شود. از این رو بهتر است که آن را به صورت  $[\text{NO}_2]^+ [\text{NO}_3]^-$  نشان داد.

بر اثر حل شدن این ترکیب یونی در آب، یون های سازنده ی آن از هم جدا می شود و یون های هیدروکسید را در آب آزاد می کند.

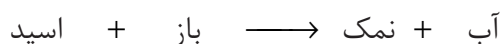
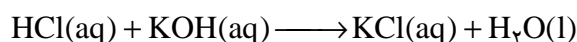


برخی بازهای انحلال پذیر، یون هیدروکسید ندارند ولی بر اثر واکنش با آب این یون را تولید می کنند. اکسیدهای فلزی برای مثال پتاسیم اکسید ( $\text{K}_2\text{O}$ ) به صورت زیر با آب واکنش می دهند و محلولی قلیایی ایجاد می کنند.

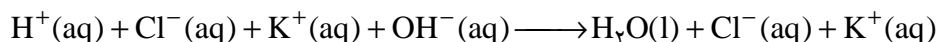


اکسید اغلب فلزها، باز آرنیوس به شمار می آیند و از این رو به آن ها **اکسید بازی** می گویند.

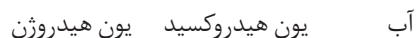
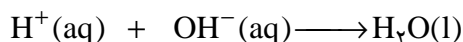
اگر محلول آبی هیدروکلریک اسید و محلول آبی پتاسیم هیدروکسید مطابق معادله ی زیر با یک دیگر واکنش دهند، محلولی به دست می آید که برطبق نظر آرنیوس نه خاصیت اسیدی و نه بازی دارد. به این محلول خنثی و به واکنش یاد شده **واکنش خنثی شدن** می گویند.



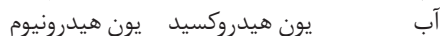
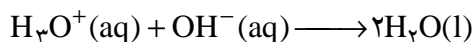
این واکنش را می توان برحسب یون های شرکت کننده در واکنش نیز نوشت:



همان طوری که دیده می شود فقط یون های هیدروژن ( $\text{H}^+(\text{aq})$ ) و یون های هیدروکسید ( $\text{OH}^-(\text{aq})$ ) در واکنش شرکت کرده اند و یون های  $\text{K}^+(\text{aq})$  و  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  تماشاگر این واکنش بوده اند، بنابراین می توان نوشت:



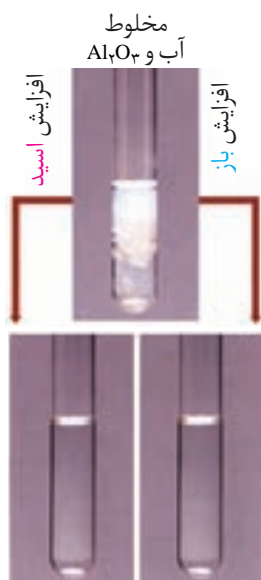
آرنیوس این واکنش را واکنش اصلی در فرایندی در نظر گرفت که **خنثی شدن اسید** - باز نامیده شده است. از این رو می توان معادله ی واکنش اصلی خنثی شدن را به صورت درست تر زیر نیز نوشت.



از آن جا که به واسطه ی کوچک بودن شعاع یون هیدروژن ( $\text{H}^+$ ) چگالی بار الکتریکی

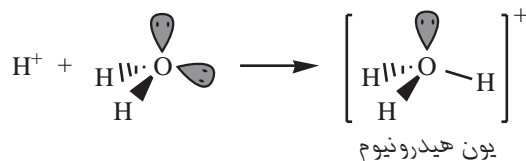
به یک باز که در آب انحلال پذیر است قلیا و محلول حاصل را قلیایی می گویند.

آلومینیم اکسید ( $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ ) در آب انحلال پذیر نیست ولی طی یک واکنش شیمیایی هم در اسیدها و هم در بازها حل می شود. به چنین اکسیدهایی که هر دو خاصیت اسیدی و بازی را از خود نشان می دهند، **اکسید آمفوتر** می گویند.



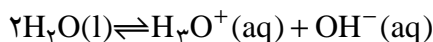
چه روی داده است؟

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 جزئی 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

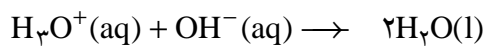
## مدل لوری - برونستد

مدل آرنیوس تنها در حالت محلول، آن هم هنگامی قابل کاربرد است که از آب به عنوان حلال استفاده شود. در واقع 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.**

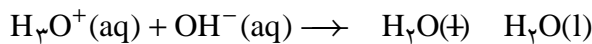
مطابق این تعریف هر واکنشی که شامل انتقال پروتون ( $H^+$ ) از یک ماده به ماده ای دیگری باشد، یک واکنش اسید - باز خواهد بود.

اکنون واکنش اصلی خنثی شدن را دوباره در نظر بگیرید.



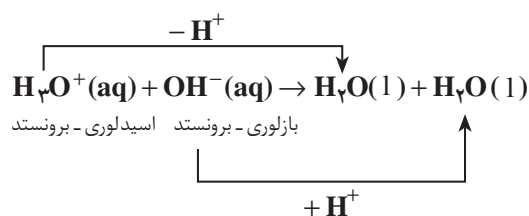
آب      یون هیدروکسید      یون هیدرونیوم

یا



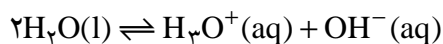
آب      آب      یون هیدروکسید      یون هیدرونیوم

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.

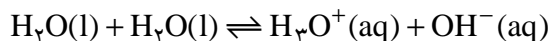


## فکر کنید

۱- معادله ی یونش جزیی آب را در نظر 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. در واقع آب ماده ای **آمفوتر** است.

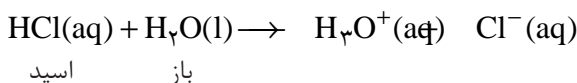
\* آب نه اسید و نه باز است.

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 اسید لوری - 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.



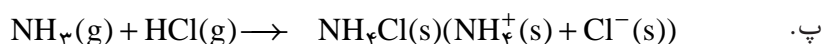
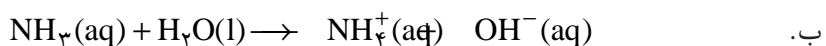
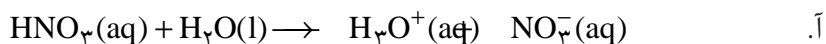
گاز بی‌رنگ هیدروژن کلرید از مولکول‌های دو اتمی HCl تشکیل شده است. هنگامی که این گاز در آب حل می‌شود، مولکول‌های دو اتمی آن به یون تبدیل می‌شود. در واقع طی این فرایند هر مولکول آن یک پروتون خود را به یک مولکول آب می‌دهد و به یون کلرید (aq) تبدیل می‌شود.



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

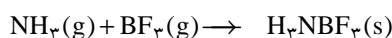
۳- طی یک واکنش اسید-باز همواره یک باز با از دست دادن پروتون به یک اسید تبدیل می‌شود. به باز حاصل که در سمت راست معادله‌ی این واکنش نوشته می‌شود، **اسید مزدوج** می‌گویند.

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<sub>3</sub>) باز لوویس و گاز بورتتری فلئورید (BF<sub>3</sub>) 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.

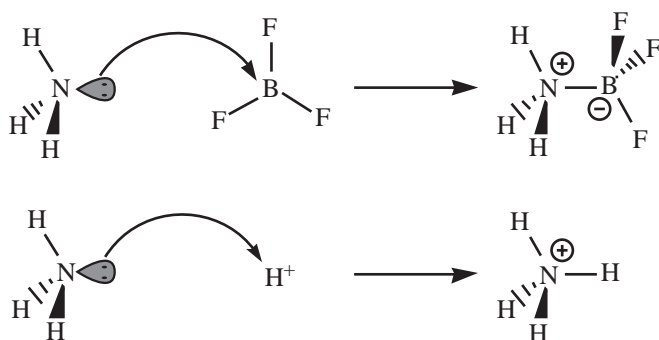
بر طبق تعریف لوویس تنها پروتون اسید نیست، بلکه گونه‌های بسیاری مانند BF<sub>3</sub>، SO<sub>3</sub> و AlCl<sub>3</sub> نیز یافت می‌شوند که اسید هستند.



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)

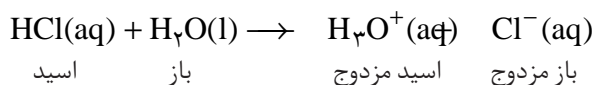


واکنش گاز آمونیاک  
( $\text{NH}_3$ ) با گاز بورتی  
فلوئورید ( $\text{BF}_3$ )

لوویس با آرایه‌ی 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.

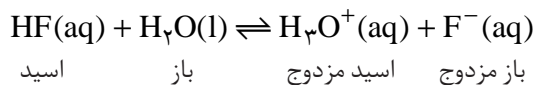


در خلال این واکنش، همه‌ی مولکول‌های هیدروژن کلرید یونیده شده، به یون‌های هیدروژن (هیدرونیوم) و کلرید تبدیل می‌شوند.

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

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

یونش ( $\alpha$ ٪) برای محلول  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  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  $\text{mol.L}^{-1}$  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  $25^\circ\text{C}$  برابر  $10^{-4} \times 6.2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  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 باشد ( $K_a$  بزرگ‌تر) اسید قوی‌تر است. به عبارت دیگر اسید بیش‌تر یونیده می‌شود و غلظت یون‌های حاصل از یونش بیش‌تر است، شکل ۱. 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. به نظر شما آیا ترتیب ارائه شده برای محلول آبی اسیدهای قوی‌تر از یون  $\text{H}_3\text{O}^+$  درست است؟ پاسخ خود را شرح دهید.

برای هر عدد مثبت (n) لگاریتم معمولی ( $\log_{10} n$ ) توانی است که باید عدد پایه (در این‌جا عدد  $10$ ) به آن توان برسد تا n به‌دست بیاید. برای مثال  $\log_{10} 1000 = 3$  است، یعنی  $10^3 = 1000$ . لگاریتم در پایه  $10$  را روی ماشین حساب‌های علمی با برچسب log نمایش می‌دهند.

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 دو مثال زیر توجه کنید.

$$10^{-23} \text{ mol}^{-1} \times 10^{22} \times 6 = \text{عدد آووگادرو}$$

$$\begin{aligned} & \log_{10} (\text{عدد آووگادرو}) \\ &= \log(6 \times 10^{22}) \\ &= 23.78 \end{aligned}$$

و

$$10^{-19} \text{ C} \times 10^6 = \text{بار الکترون}$$

$$\begin{aligned} & \log_{10} (\text{بار الکترون}) \\ &= \log(10^{-19}) \\ &= -19 \end{aligned}$$

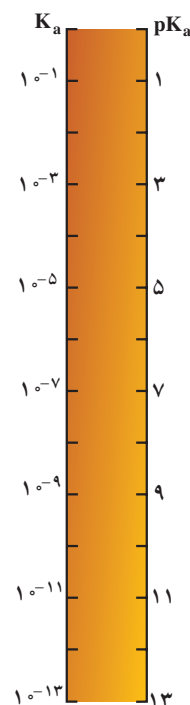
توجه داشته باشید که این عددها یکی ندارند.

جدول ۱ قدرت نسبی برخی اسیدها

باز مزدوج		اسید	
فرمول شیمیایی	نام	فرمول شیمیایی	نام
$\text{ClO}_4^-$	یون پرکلرات	$\text{HClO}_4$	پرکلریک اسید
$\text{HSO}_4^-$	یون هیدروژن سولفات	$\text{H}_2\text{SO}_4$	سولفوریک اسید
$\text{I}^-$	یون یدید	$\text{HI}$	هیدرویدیک اسید
$\text{Br}^-$	یون برمید	$\text{HBr}$	هیدرو برمیک اسید
$\text{Cl}^-$	یون کلرید	$\text{HCl}$	هیدروکلریک اسید
$\text{NO}_3^-$	یون نیترات	$\text{HNO}_3$	نیتریک اسید
$\text{H}_2\text{O}$	آب	$^*\text{H}_3\text{O}^+$	یون هیدرونیوم
$\text{SO}_4^{2-}$	یون سولفات	$\text{HSO}_4^-$	یون هیدروژن سولفات
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	یون دی هیدروژن فسفات	$\text{H}_3\text{PO}_4$	فسفریک اسید
$\text{F}^-$	یون فلئورید	$\text{HF}$	هیدروفلئوریک اسید
$\text{NO}_2^-$	یون نیتريت	$\text{HNO}_2$	نیترو اسید
$\text{HCO}_3^-$	یون هیدروژن کربنات	$\text{H}_2\text{CO}_3$	کربنیک اسید
$\text{NH}_3$	آمونیاک	$\text{NH}_4^+$	یون آمونیوم
$\text{OH}^-$	یون هیدروکسید	$\text{H}_2\text{O}$	آب
$\text{NH}_4^-$	یون آمید	$\text{NH}_3$	آمونیاک

افزایش قدرت بازی

افزایش قدرت اسیدی



شکل ۱ رابطه‌ی میان  $\text{pK}_a$  و  $\text{K}_a$

\* از آن جا که همه‌ی اسیدهای قوی‌تر از  $\text{H}_3\text{O}^+$  به طور کامل در آب یونیده می‌شوند، می‌توان صرف نظر از مقدار  $\text{K}_a$  قدرت همه‌ی آن‌ها را در محلول آبی یکسان در نظر گرفت. از این رو، تعیین قدرت اسیدی اسیدهای قوی‌تر از یون  $\text{H}_3\text{O}^+$  (قوی‌ترین اسید موجود در محلول‌های آبی) در آب و مقایسه‌ی آن‌ها ممکن نیست. هم‌چنین چون یون  $\text{OH}^-$  قوی‌ترین باز موجود در محلول‌های آبی است این گفته در مورد بازها نیز درست است.

**خود را بیازمایید**

در هر مورد کدام اسید قوی‌تر است؟

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

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

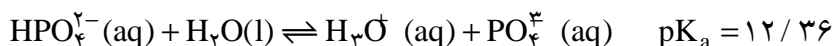
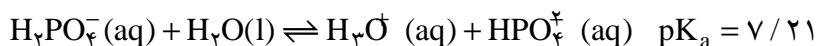
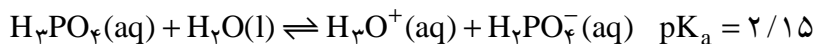
ب. هیپوبروم اسید ( $\text{HOBr}$ ) با  $\text{K}_a = 2/0 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$  یا هیپوکلرو اسید

$$\text{K}_a = 3/4 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$



## 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 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) از جمله پرمصرف ترین مواد شیمیایی در صنعت است. به عنوان ماده ی افزودنی در نوشابه های گازدار کاربرد دارد و در تولید کودهای شیمیایی، پاک کننده های صابونی و غیرصابونی، تصفیه ی آب، خوراک دام و داروسازی به کار می رود. فسفریک اسید خوراکی را از افزودن آب به  $\text{P}_2\text{O}_5$  می سازند.

### فکر کنید

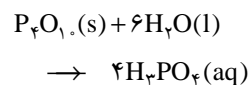
با توجه به معادله های یونش فسفریک اسید و مقادیر  $\text{pK}_a$  به پرسش های زیر پاسخ دهید:

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

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

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

بیش تر باشد؟

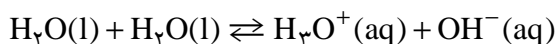


برای اسیدهای چند پروتون دار سهم تولید یون  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  از مراحل یونش دوم یا سوم، آن چنان کم است که می توان از آن ها چشم پوشی کرد.

سولفورواسید ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) و کربنیک اسید ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) اسیدهای دو پروتون دار نام آشنایی هستند که بیش تر به واسطه ی نمک هایشان شهرت یافته اند. این دو اسید ناپایدارند و تاکنون به صورت خالص جدا نشده اند. از این رو به جای این فرمول های شیمیایی بهتر است که آن ها را به ترتیب با نمادهای  $\text{SO}_4(\text{aq})$  و  $\text{CO}_3(\text{aq})$  نمایش داد.

### ثابت یونش آب

همان گونه که پیش از این نیز گفته شد، حتی در خالص ترین نمونه ی آب، مقادیر بسیار کمی یون های  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  و  $\text{OH}^-(\text{aq})$  وجود دارد که حاصل خود-یونش مولکول های آب هستند.



باز مزدوج اسید مزدوج باز

ثابت تعادل این واکنش به صورت زیر نوشته می شود.

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})]}{[\text{H}_2\text{O}(\text{l})]^2}$$

با توجه به ثابت بودن غلظت آب، این معادله را می توان به صورت ساده تر زیر بازنویسی کرد.

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}(\text{l})]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] \cdot [\text{OH}^-(\text{aq})] = K_w$$

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  $1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$  است. در واقع هرگونه تغییری در غلظت یون  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  یا  $\text{OH}^-(\text{aq})$  تأثیری بر مقدار  $K_w$  ندارد. به عبارت دیگر  $K_w$  مقدار ثابتی است که غلظت این دو یون را به هم مرتبط می‌کند.

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

این رابطه نشان می‌دهد که در دمای ثابت هرچه غلظت یون  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  در یک محلول آبی افزایش یابد، غلظت یون  $\text{OH}^-(\text{aq})$  باید کاهش بیابد. در محلول‌های آبی و در دمای معین به شرط داشتن غلظت یکی از این دو یون، می‌توان غلظت یون دیگر را از رابطه‌ی یاد شده به دست آورد.

برای آب خالص در دمای اتاق غلظت یون‌های  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  و  $\text{OH}^-(\text{aq})$  با هم مساوی و برابر با  $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  است. (چرا؟)

### نمونه‌ی حل شده

غلظت یون هیدرونیوم در یک نمونه آب در  $25^\circ\text{C}$  برابر  $2/5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  است. غلظت یون  $\text{OH}^-(\text{aq})$  را در این نمونه آب محاسبه کنید.  $K_w$  در این دما  $1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$  است.

#### پاسخ

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

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

مقادیر عددی  $K_w$  و غلظت یون  $[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]$  را در این معادله قرار می‌دهیم.

$$1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} = 2/5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times [\text{OH}^-(\text{aq})]$$

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

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

### خود را بیازمایید

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

است. غلظت یون  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  در این محلول چه قدر است؟

## غلظت یون هیدروژن و مقیاس pH



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.

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

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

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

یا

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

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

### خود را بیازمایید

۱- pH محلولی از هیدروفلوئوریک اسید را محاسبه کنید که در آن غلظت یون هیدرونیوم  $3.5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  است.

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

### فکر کنید

اگر حجم محلول یک اسید قوی با افزودن مقداری آب خالص تا ده برابر افزایش یابد، مقدار pH چه اندازه تغییر خواهد کرد؟

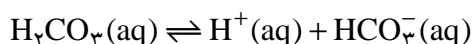
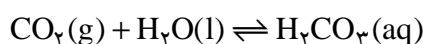


شکل ۲ مقیاس pH و  
رابطه‌ی آن با غلظت یون  
هیدرونیوم

## بیش تر بدانید

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

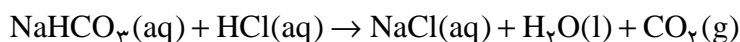
دیواره‌ی داخلی معده از بافت نفوذناپذیری تشکیل شده است که سلول‌های سازنده‌ی آن غشایی تراوا دارند. این غشا اجازه می‌دهد که آب و مولکول‌های خنثی به سلول وارد یا از آن خارج شوند. اما این غشا معمولاً از تبادل یون‌های آب پوشیده‌ی  $\text{H}^+$ ،  $\text{Na}^+$ ،  $\text{K}^+$  و  $\text{Cl}^-$  جلوگیری می‌کند. یکی از فراورده‌های پایانی سوخت و ساز در بدن، گاز  $\text{CO}_2$  است. بر اثر آبپوشی گاز  $\text{CO}_2$ ، کربنیک اسید ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) که یک اسید دو پروتون دار است تشکیل می‌شود. از یونش این اسید یون  $\text{H}^+(\text{aq})$  به وجود می‌آید.



این واکنش‌ها در پلاسمای خون روی می‌دهد. با عبور خون از کنار سلول‌های یاد شده یون‌های  $\text{H}^+(\text{aq})$  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  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  نیز از پلاسمای خون وارد معده می‌شود. پس از ورود این یون‌ها به معده، غشای سلول‌ها از بازگشت دوباره‌ی آن‌ها به پلازما جلوگیری می‌کند.

وجود محیط اسیدی قوی در معده برای هضم غذا و فعال کردن برخی آنزیم‌های گوارشی لازم است. خوردن غذا موجب ترشح یون  $\text{H}^+(\text{aq})$  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  $\text{H}^+(\text{aq})$  جذب شده افزایش می‌یابد. در نتیجه، ناراحتی‌هایی مانند درد، ورم، التهاب، خون‌ریزی و گرفتگی ماهیچه‌ی معده بروز می‌کند. یکی از راه‌های کاهش غلظت یون  $\text{H}^+(\text{aq})$  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.

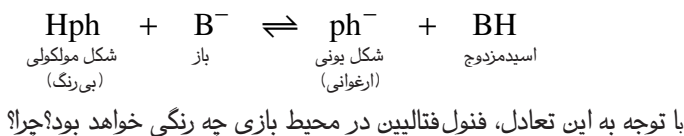
برخی از واکنش‌هایی که ضداسیدها طی آن اسید معده را خنثی می‌کنند، عبارت است از:





## بیش تر 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 فتالیین (Hph) می بینید.



## محاسبه ی pH محلول اسیدهای قوی

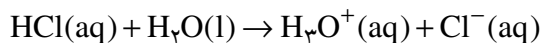
برای محاسبه ی pH محلول یک اسیدی قوی کافی است که غلظت یون  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  را از غلظت اسید محاسبه کرد و در معادله ی pH قرار داد.

### نمونه ی حل شده

pH محلول  $4/0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  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  $\text{HCl}(\text{aq})$  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:

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

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

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

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

### خود را بیازمایید

۱- pH محلول  $6/0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  هیدروکلریک اسید چه قدر است؟

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

چه قدر است؟

## محاسبه‌ی pH محلول اسیدهای ضعیف

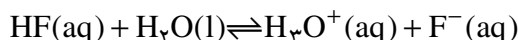
همان طوری که گفته شده هیدروفلوئوریک اسید یک اسید ضعیف است و به محض حل شدن در آب به حالت تعادل می‌رسد. تعادلی که میان مولکول‌های یونیده نشده‌ی HF(aq) و یون‌های  $F^-(aq)$  و  $H_3O^+(aq)$  برقرار می‌شود. در این تعادل غلظت یون  $H_3O^+(aq)$  بسیار اندک است. غلظت این یون را می‌توان به کمک درصد یونش و از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

### نمونه‌ی 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 می‌شود:



غلظت HF(aq) پیش از برقراری تعادل  $1.0 \text{ mol.L}^{-1}$  بوده است. اما پس از برقراری تعادل، از تعداد مولکول‌های یونیده نشده و در نتیجه غلظت آن‌ها کاسته می‌شود. این کاهش به کمک درصد یونش و به صورت زیر معین می‌شود.

غلظت هریک از یون‌های حاصل از یونش ( $F^-(aq)$  یا  $H_3O^+(aq)$ )

غلظت اسید

درصد یونش

$$= 1.0 \text{ mol.L}^{-1} HF(aq) \times \frac{2/4 \text{ mol } H_3O^+(aq) \text{ یا } F^-(aq)}{1.0 \text{ mol HF(aq)}}$$

$$= 2/4 \times 1.0^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = [H_3O^+(aq)]$$

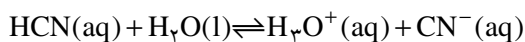
با قراردادن این مقدار در معادله‌ی pH خواهیم داشت:

$$pH = -\log[H_3O^+(aq)] = -\log(2/4 \times 1.0^{-2})$$

$$pH = 1/6$$

### 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.

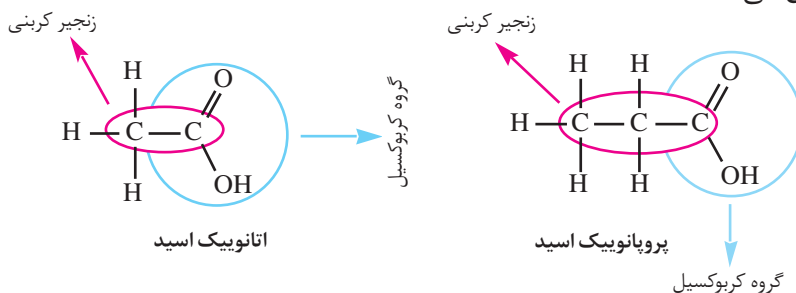


## فکر کنید

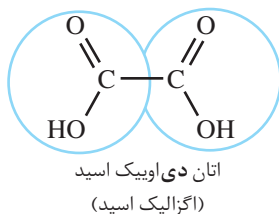
اندازه گیری ها نشان می دهد که pH آب خالص در دمای اتاق  $7.0^\circ$  و در حین جوشیدن  $6.12$  است. آیا از این مشاهده می توان نتیجه گرفت که آب جوش خاصیت اسیدی دارد؟ چرا؟  
**راهنمایی:** خود - یونش آب یک فرایند گرماگیر است.

## هم چون دانشمندان

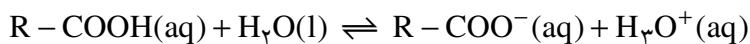
کربوکسیلیک اسیدها دسته ای از ترکیب های آلی هستند که یک یا چند گروه عاملی کربوکسیل ( $-\text{COOH}$ ) در آن ها یافت می شود. متانویک اسید ( $\text{HCOOH}$ ) ساده ترین کربوکسیلیک اسید و اتانویک اسید ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) آشناترین آن هاست.  
 کربوکسیلیک اسیدهای سبک (حداکثر با چهار اتم کربن) به خوبی 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 عدد های یونانی مشخص می شود.



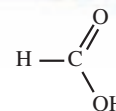
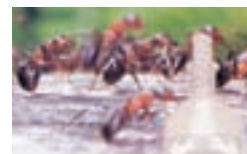
کربوکسیلیک اسیدها اسیدهای ضعیفی هستند و بر اثر حل شدن در آب تعدادی از مولکول های آن ها پروتون اسیدی خود را به مولکول های آب می دهند و به سرعت به حالت تعادل می رسند.



درون این بشرها یکی محلول  $0.1$  مولار اتانویک اسید و در دیگری به همان حجم و غلظت محلول هیدروکلریک اسید وجود دارد. کدام بشر دارای محلول  $0.1$  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  $1/0$  مولار اتانویک اسید و هیدروکلریک اسید در کدام بشر اتانویک اسید وجود دارد؟ کدام یک از این دو، اسید قوی تری است؟



متانویک اسید یکی از موادی است که بر اثر گزش مورچه وارد بدن شده باعث سوزش و خارش در محل گزیدگی می شود. این اسید در سال  $1670$  کشف شد و چون از تقطیر مورچه ی سرخ به دست می آمد نام فورمیک اسید یا جوهر مورچه بر آن نهادند. در زبان لاتین به مورچه فورمیکا می گویند.



مقادیر  $pK_a$  برای برخی کربوکسیلیک اسیدها در جدول زیر داده شده است. با دقت به این جدول نگاه کنید و سپس به پرسش های مطرح شده پاسخ دهید.

باز مزدوج	$pK_a$	فرمول شیمیایی	کربوکسیلیک اسید
	۴٫۷۶	$CH_3COOH$	اتانویک اسید
	۴٫۸۷	$CH_3CH_2COOH$	پروپانویک اسید
	۲٫۶۶	$FCH_2COOH$	فلوئورواتانویک اسید
	۲٫۸۶	$ClCH_2COOH$	کلرواتانویک اسید
	۲٫۹۰	$BrCH_2COOH$	برمواتانویک اسید
	۱٫۲۹	$Cl_3CHCOOH$	دی کلرواتانویک اسید
	۰٫۶۵	$Cl_3CCOOH$	تری کلرواتانویک اسید

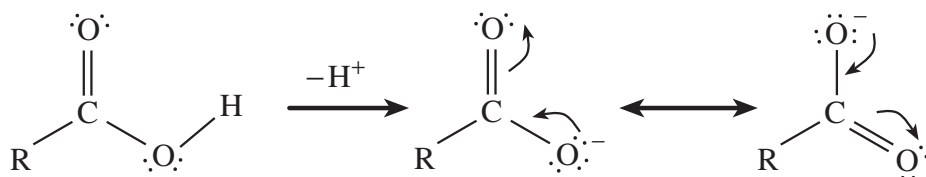
۱- در این مجموعه قوی ترین اسید و ضعیف ترین اسید کدام است؟  
 ۲- با نوشتن فرمول شیمیایی باز مزدوج هریک از این اسیدها، ستون چهارم این جدول را کامل کنید.

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 قوی تر، تمایل کمتری برای پس گرفتن پروتون از خود نشان می دهد. در واقع این آنیون تمایل بیش تری برای باقی ماندن به صورت یون آب پوشیده دارد.

۴- با توجه به این نکته ها و مشاهده ها آیا این جمله که: «اگر بار الکتریکی روی یک اتم به طریقی روی کل یون پخش شود، در این صورت آن یون پایدارتر خواهد شد.» درست یا نادرست است؟ پاسخ خود را با آوردن مثال شرح دهید.

۵- برای باز مزدوج حاصل از یونش کربوکسیلیک اسیدها می توان ساختارهای رزونانسی زیر را رسم کرد:



تشکیل این آنیون، خاصیت اسیدی این دسته از ترکیب های آلی را چگونه توجیه می کند؟ آیا الکل ها هم می توانند آنیونی با این ویژگی ایجاد کنند؟

۶- تأثیر افزایش تعداد اتم های کلر بر قدرت اسیدی اتانویک اسید را چگونه توجیه

می کنید؟

با حذف پس وند - یک اسید از نام اسیدهای آلی و افزودن پس وند - آت باز مزدوج حاصل از تفکیک یونی آن ها را نام گذاری می کنند. برای مثال یون اتانوات باز مزدوج اتانویک اسید است.

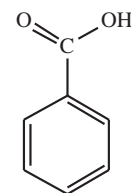


اتانویک اسید



یون اتانوات

تری فلئورواتانوییک اسیداز جمله آلاینده های هوا به شمار می آید. بر اثر تجزیه ی هیدرو کلروفلئوروکربن هایی مانند (HCFC)  $\text{CHCl}_2\text{CF}_3$  در بخش های بالایی هواکره، این کربوکسیلیک اسید ایجاد می شود. از آن جا که این اسید در آب محلول است، باران هواکره را از وجود آن پاک می سازد. ولی این اسید از طریق باران اسیدی به اجسام روی سطح زمین خسارت وارد می کند.



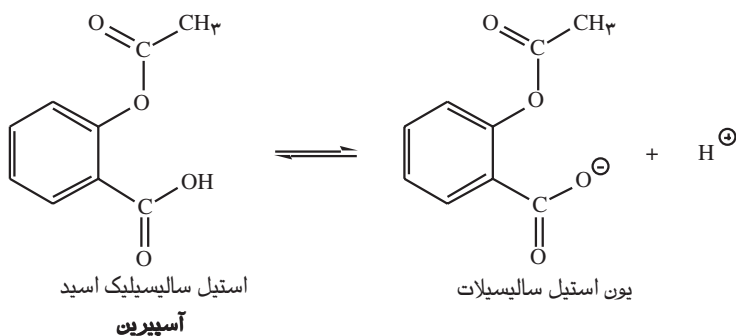
بنزوییک اسید یک کربوکسیلیک اسید آروماتیک است که در تمشک و پوسته ی برخی درختان یافت می شود. از این اسید و برخی نمک های آن به عنوان محافظ مواد غذایی و ضد اکسایش در نوشابه ها، سس ها و آب میوه ها استفاده می شود.

۷- مقدار  $\text{pK}_a$  برای فلئورواتانوییک اسید، کلروواتانوییک اسید و برمواتانوییک اسید را در برابر الکترون گاتیوی اتم هالوژن موجود در آن ها، به صورت یک نمودار روی یک کاغذ میلی متری رسم کنید. با استفاده از این نمودار  $\text{pK}_a$  یدواتانوییک اسید ( $\text{ICH}_2\text{COOH}$ ) را پیش بینی کرده، با یافتن مقدار تجربی  $\text{pK}_a$  ی این اسید از منابع علمی معتبر، مقدار یاد شده را با مقدار محاسبه شده مقایسه کنید. از این مقایسه چه نتیجه ای می گیرید؟

۸- با توجه به داده های این جدول آیا می توانید مقدار  $\text{pK}_a$  را برای تری فلئورواتانوییک اسید ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) به طور تقریبی پیش بینی کنید؟ پاسخ خود را شرح دهید.

## بیش تر بدانید

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



اگر غلظت یون  $\text{H}^+(\text{aq})$  در معده زیاد باشد، این اسید تنها به مقدار ناچیزی یونیده می شود. مولکول استیل سالیسیلیک اسید می تواند به درون غشای سلول های سازنده ی دیواره ی معده نفوذ کند. از آن جا که درون غشای یاد شده مولکول های آب وجود دارد، مولکول استیل سالیسیلیک اسید به وسیله ی مولکول های آب آبپوشیده شده، به یون های  $\text{H}^+(\text{aq})$  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.

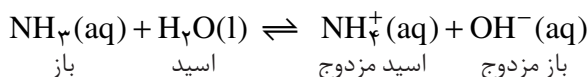
## بازها نیز ضعیف یا قوی هستند

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  $\text{NaOH}$  و  $\text{KOH}$  بسیار قوی هستند.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  و  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  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 همه ی بازهای آلی که به مقدار اندکی در آب یونیده می شوند، از جمله بازهای ضعیف به شمار می آیند. این بازها طی یک واکنش تعادلی با آب، یون های هیدروکسید تولید می کنند.

## ثابت یونش بازها

با دقت به معادله ی زیر نگاه کنید.



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

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

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

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

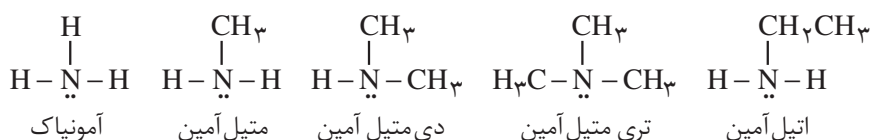
$$\text{p}K_b = -\log_1 K_b$$

مقدار  $K_b$  را **ثابت یونش باز** می گویند. 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 می دهند. برای بازها نیز هرچه مقدار  $\text{p}K_b$  کوچک تر باشد، باز قوی تر است و یون بیش تری در حالت محلول تولید می شود.

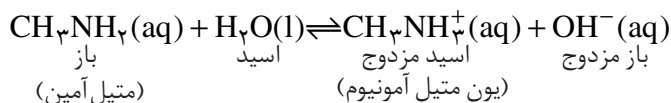
## فکر کنید

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



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

می شوند.

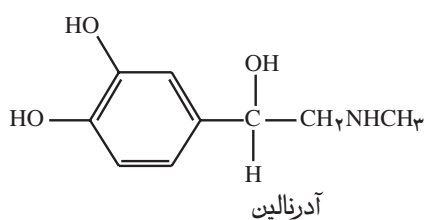
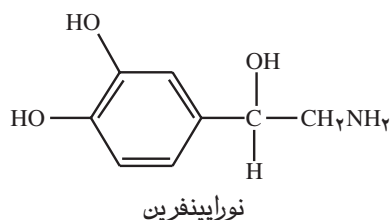


به دقت به داده‌های جدول زیر نگاه کنید. به نظر شما کدام یک از جفت آمین‌های داده شده باز ضعیف‌تری است؟ از این مقایسه‌ها چه نتیجه‌ای می‌گیرید؟

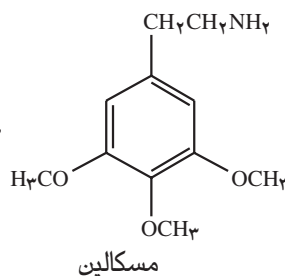
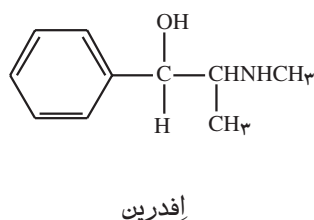
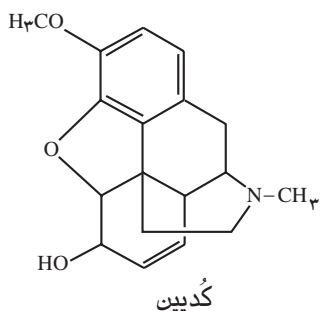
پK <sub>b</sub>	فرمول شیمیایی	آمین
۴٫۷۵	NH <sub>۳</sub>	آمونیاک
۳٫۳۶	CH <sub>۳</sub> NH <sub>۲</sub>	متیل آمین
۳٫۲۸	(CH <sub>۳</sub> ) <sub>۲</sub> NH	دی‌متیل آمین
۳٫۲۷	CH <sub>۳</sub> CH <sub>۲</sub> NH <sub>۲</sub>	اتیل آمین
۳٫۰۷	(CH <sub>۳</sub> CH <sub>۲</sub> ) <sub>۲</sub> NH	دی اتیل آمین

## بیش‌تر بدانید

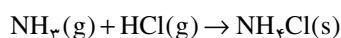
آمین‌ها به فراوانی در اندام گیاهان و جانوران یافت می‌شوند. اغلب، آمین‌های پیچیده نقش پیک یا تنظیم‌کننده را بر عهده دارند. برای نمونه در سامانه‌ی عصبی انسان، دو آمین وجود دارد که به عنوان ماده‌ی محرک عمل می‌کنند: نورا پینفرین و آدرنالین.



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

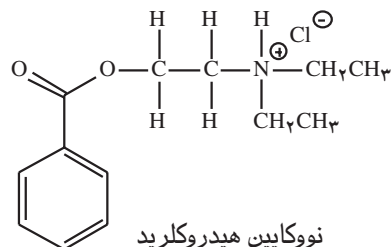


کُدیین نیز یک آمین است. این داروی جامد و سفیدرنگ که از تریاک استخراج می‌شود، معمولاً به شکل آمین خالص مورد استفاده قرار نمی‌گیرد، بلکه آن را با یک اسید واکنش می‌دهند و تبدیل به نمک اسیدی می‌کنند. نمونه‌ای از این نمک‌ها آمونیوم کلرید است که از واکنش زیر به دست می‌آید.



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). در واقع، این نمک از کاتیون  $AH^+$  و آنیون  $Cl^-$  تشکیل شده است. نمک‌های یاد شده از آمین‌های مربوط به خود پایدارتر هستند و انحلال‌پذیری آن‌ها در آب نیز بیشتر است. برای نمونه، نووکابین یکی از داروهای مشهور بی‌هوشی موضعی است. این دارو نیز یک آمین است. شکل آمینی آن در آب نامحلول است، درحالی‌که انحلال‌پذیری نمک آن در آب بسیار زیاد است. این ویژگی گستره‌ی کاربرد این گونه داروها را افزایش می‌دهد.



## محاسبه‌ی pH محلول بازهای قوی

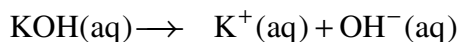
همانند اسیدهای قوی pH محلول آبی بازهای قوی را می‌توان از روی غلظت باز معین کرد.

### نمونه‌ی حل شده

pH محلول  $0.02 \text{ mol.L}^{-1}$  پتاسیم هیدروکسید در آب چه قدر است؟

پاسخ

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



استوکیومتری این معادله نشان می‌دهد که در این محلول غلظت یون  $OH^-(aq)$

نیز برابر  $0.02 \text{ mol.L}^{-1}$  است. از آن‌جا که برای محاسبه‌ی pH به غلظت یون  $H_3O^+(aq)$

نیاز داریم، با استفاده از حاصل ضرب یونی آب این مقدار را محاسبه می‌کنیم.

$$[H_3O^+(aq)] = K_w \times \frac{1}{[OH^-(aq)]} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot L^{-2} \times \frac{1}{0.02 \text{ mol.L}^{-1}}$$

$$[H_3O^+(aq)] = 5.0 \times 10^{-14} \text{ mol.L}^{-1}$$

بنابراین:

$$pH = -\log[H_3O^+(aq)] = -\log(5.0 \times 10^{-14})$$

$$pH = 13.3$$

## خود را بیازمایید

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

۲- pH محلولی از سدیم هیدروکسید در آب  $11/0$  است. غلظت این محلول چه قدر

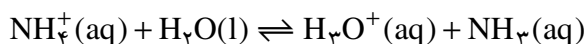
است؟

## نمک های اسیدی، بازی و خنثی

همان طوری که گفته شد نمک ها بر اثر واکنش اسیدها و بازها به وجود می آیند. در واقع نمک فراورده ی واکنش خنثی شدن یک اسید توسط یک باز است. تجربه نشان می دهد که نمک حاصل از واکنش خنثی شدن، همیشه خنثی نیست. بلکه بسته به نوع یون های 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 کم تر 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.



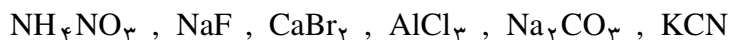
این درحالی است که یون  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  که باز مزدوج یک اسید قوی و کاملاً یونیده شونده ای مانند هیدروکلریک اسید ( $\text{HCl}$ ) است، به این علت دچار آبکافت نمی شود. چنان چه از گفته های بالا برمی آید از میان یون های حاصل از انحلال آمونیوم کلرید، یون  $\text{NH}_4^+(\text{aq})$  بر اثر آبکافت،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

## فکر کنید

pH محلول آبی سدیم اتانوات (سدیم استات -  $\text{NaCH}_2\text{COO}$ ) 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 بایبان علت، نمک‌های زیر را در سه دسته‌ی خنثی، اسیدی و بازی طبقه‌بندی کنید.



## بیش‌تر بدانید

بیش‌تر نمک‌های سدیم و پتاسیم کربوکسیلیک اسیدها در آب انحلال پذیرند. میزان انحلال پذیری آن‌ها به طول زنجیر کربنی یون کربوکسیلات بستگی دارد و با افزایش طول زنجیر کاهش می‌یابد. انحلال پذیر 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 افزوده شده به ماده‌ی غذایی یا خوراکی استفاده می‌شود. نام برخی از این افزودنی‌ها، عدد E و شماری از کاربردهای آن‌ها در جدول زیر آمده است.

نام	عدد E	کاربرد به عنوان نگاه‌دارنده
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

به حداکثر اسید یا بازی که می‌توان تا پیش از مشاهده‌ی یک تغییر شدید در pH، به یک بافر اضافه کرد، ظرفیت بافر می‌گویند. هیچ بافری ظرفیت نامحدود ندارد.





- 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  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  و غلظت سدیم اتانوات  $0.2 \text{ mol.L}^{-1}$  است چه pH دارد؟ ( $pK_a$  اتانویک اسید) =  $4/76$ )
- ۴- در محلول بافری با  $pH = 3/76$  غلظت سدیم اتانوات در این محلول چند برابر غلظت اتانویک اسید است؟

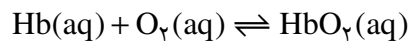
## بیش تر بدانید

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



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

مولکول هموگلوبین عامل انتقال اکسیژن در خون است. واکنش ترکیب اکسیژن با این مولکول پیچیده است، اما آن را می‌توان به وسیله‌ی معادله‌ی ساده‌ی زیر نشان داد:

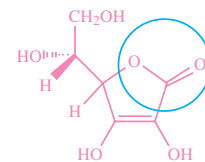


در این معادله  $\text{HbO}_2$  اوکسی هموگلوبین نام دارد؛ ترکیب پیچیده‌ی هموگلوبین - اکسیژن که مولکول اکسیژن را به بافت‌های بدن منتقل می‌کند. ثابت تعادل این واکنش عبارت است از:

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

در ارتفاع ۲ کیلومتری از سطح دریا، فشار اکسیژن هوا تنها در حدود  $0.14 \text{ atm}$  است، درحالی که این فشار در سطح دریا  $0.2 \text{ atm}$  است. از این رو، براساس اصل لوشاتلیه، تعادل یادشده با کاهش غلظت اکسیژن، از راست به چپ جابه‌جا می‌شود. در نتیجه، مقدار اوکسی هموگلوبین بدن کاهش یافته، بیماری هیپوکسیا بروز می‌کند. با گذشت زمان، بدن با تولید مولکول‌های هموگلوبین بیش‌تر، بر این مشکل غلبه

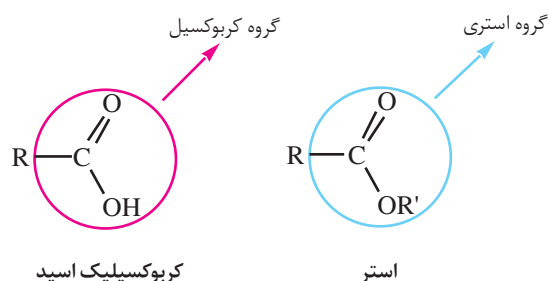
می‌کند. به این ترتیب، تعادل به تدریج به طرف تشکیل اوکسی‌هموگلوبین جابه‌جا می‌شود. طی دو تا سه هفته، مقدار هموگلوبین تولید شده آن چنان افزایش می‌یابد که نیازهای اصلی بدن را رفع می‌کند. البته، برای بازگشت به شرایط مناسب اولیه ممکن است به چند سال زمان نیاز باشد. بررسی‌ها نشان می‌دهد که درصد هموگلوبین خون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



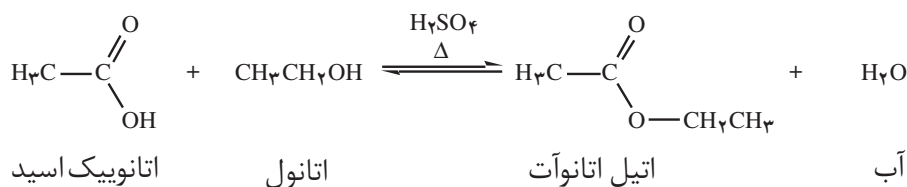
ویتامین C (آسکوربیک اسید) جامدی سفید رنگ، محلول در آب و غیرسمی است. که گفته می‌شود وجود آن در رژیم غذایی سامانه‌ی ایمنی بدن انسان را در برابر انواع بیماری‌ها تقویت می‌کند. بسیاری از میوه‌ها بویژه مرکبات سرشار از ویتامین C هستند. همان طوری که در فرمول ساختاری بالا دیده می‌شود ویتامین C یک استر حلقوی است. اطلاق نام «اسید» به این ترکیب را چگونه توجیه می‌کنید؟

## صابون‌ها نمک‌هایی بازی هستند

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



استرها از واکنش کربوکسیلیک اسیدها با الکل‌ها به دست می‌آیند. برای مثال اتیل 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 می‌شود.



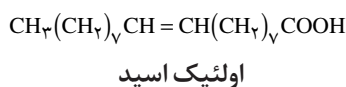
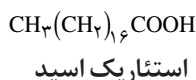
استرها بر اثر واکنش با آب طی یک واکنش برگشت‌پذیر و بسیار آهسته به الکل و کربوکسیلیک اسید سازنده تجزیه می‌شوند. وقوع این واکنش است که استفاده از استرها را در ساخت برخی عطرها غیرمجاز کرده است. این گونه عطرها در عرق بدن به آرامی آبکافت می‌شوند. از آن‌جا که کربوکسیلیک اسید حاصل از آبکافت این استرها بویی نامطبوع دارد، بوی ناخوشایندی به بدن می‌دهد.

کاتالیزگرها تنها زمان رسیدن به تعادل را کاهش می‌دهند و بر غلظت‌های تعادلی مواد شرکت‌کننده در واکنش اثری ندارند.

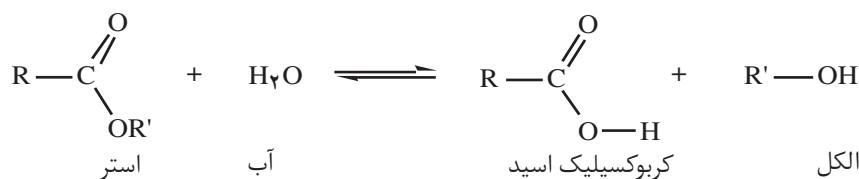
اتیل اتانوات (اتیل استات) مایعی بی‌رنگ، خوش‌بو، فرار (با نقطه‌ی جوش  $77^{\circ}\text{C}$ ) و آتش‌گیر است. به مقدار کمی در آب حل می‌شود. از جمله مهم‌ترین حلال‌های صنعتی است که در چسب‌سازی و رنگ‌سازی و در تولید باروت و ساخت برخی داروها کاربرد دارد.



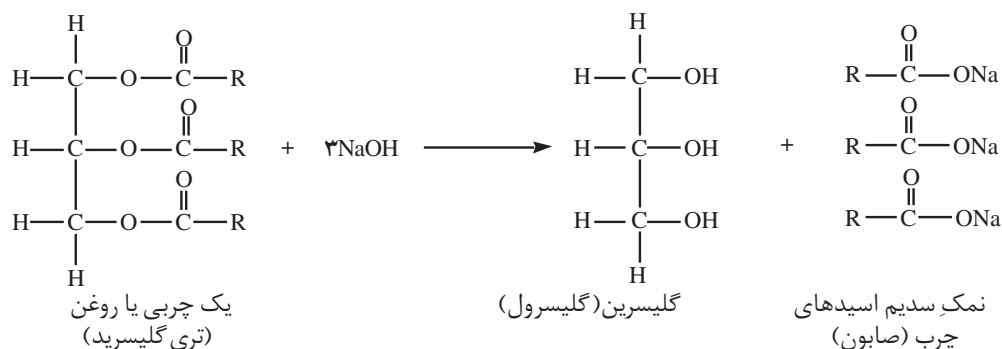
**شکل ۶** صابون‌ها به طور عمده نمک‌های سدیم کربوکسیلیک اسیدهای بلند زنجیری هستند که اسیدهای چرب نامیده می‌شوند. این اسیدها که می‌توانند سیر شده (مانند استئاریک اسید) یا سیر نشده (مانند اولئیک اسید) باشد عموماً بین ۱۴ تا ۱۸ اتم کربن دارند.



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) استرهای طبیعی هستند.

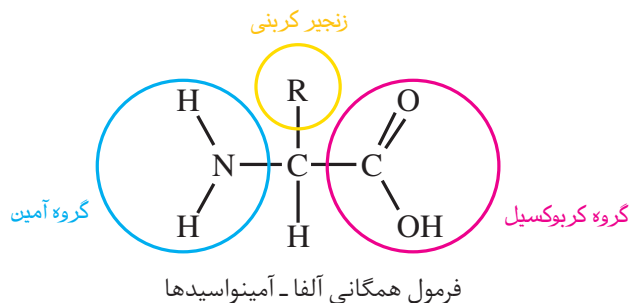


## فکر کنید

چگونه استرها در محیط بازی آبکافت می‌شوند؟

## 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 صفحه‌ی بعد نشان داد.



## فکر کنید

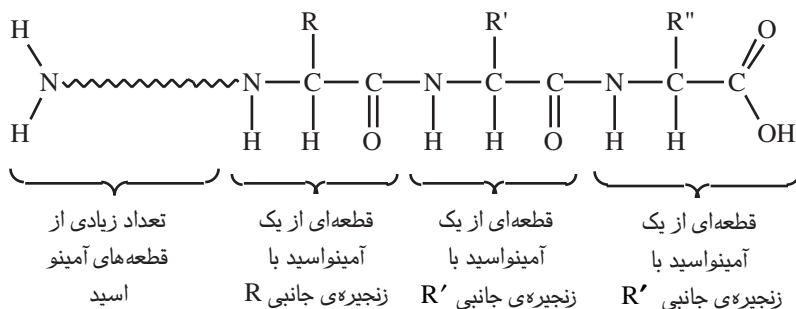
آمینواسیدها جامدهایی با نقطه‌ی ذوب بالا هستند و انحلال پذیری کمی در حلال‌های ناقطبی دارند. در جدول زیر برخی ویژگی‌های گلی سین (آمینواتانوییک اسید) همراه با خواص یک کربوکسیلیک اسید و یک آمین هم جرم با گلی سین، داده شده است. تفاوت نقطه‌ی ذوب و انحلال‌پذیری گلی سین با این دو ماده را چگونه می‌توان توجیه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

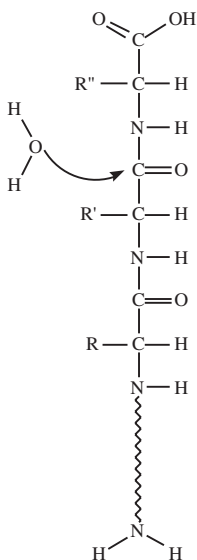
نام	فرمول شیمیایی	حالت فیزیکی	انحلال پذیری در دمای اتاق		
			آب	اتانول	دی اتیل اتر
گلی سین	$H_2NCH_2COOH$	جامد با نقطه‌ی ذوب بالا ( $232^{\circ}C$ )	خیلی زیاد	نامحلول	نامحلول
پروپانوییک اسید	$CH_3CH_2COOH$	مایعی روغنی شکل (نقطه‌ی جوش $141^{\circ}C$ )	خیلی زیاد	زیاد	زیاد
بوتیل آمین	$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$	مایعی فرار (نقطه‌ی جوش $78^{\circ}C$ )	خیلی زیاد	خیلی زیاد	خیلی زیاد

حدود  $2^{\circ}$  آمینو اسید طبیعی وجود دارد. این آمینو اسیدها تنها در گروه R با هم تفاوت دارند. از این میان ۱۲ آمینواسید موردنیاز را بدن می‌سازند و ۸ آمینواسید دیگر را باید از طریق مصرف مواد غذایی مناسب تأمین کرد. این ۸ آمینواسید را آمینواسیدهای ضروری می‌گویند.

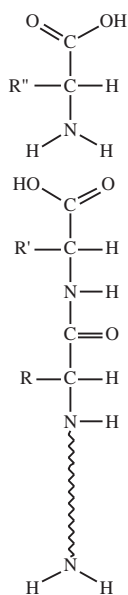
## بیش‌تر بدانید

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





آنزیم  
↓



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

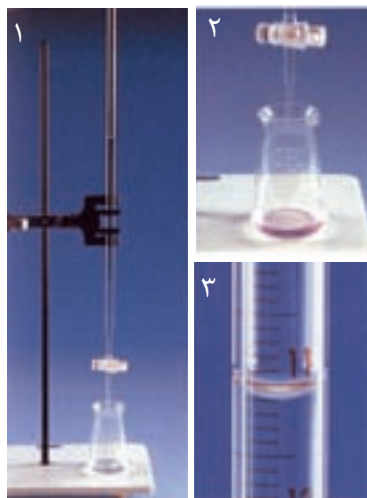
بدن انسان به پروتیین های خاصی نیاز دارد. هنگام گوارش، در آغاز پروتیین های موجود در غذا به آمینواسیدهای سازنده ای خود شکسته می شوند. سپس این آمینواسیدها در سلول های بدن برای ساخت پروتیین های جدید مورد استفاده قرار می گیرند. شکل ب واکنشی را نشان می دهد که در هر مرحله ای آن، یک پروتیین شکسته شده، یک آمینواسید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

## سنجش حجمی اسید - باز

می دانید، هنگامی که محلول آبی اسید با محلول آبی باز مخلوط می شود این دو یک دیگر را خنثی می کنند. اما این پرسش همواره مطرح می شود که برای مثال برای خنثی شدن حجم معینی از یک اسید با غلظت معین به چه حجم باز با غلظت معین نیاز است؟ سنجش حجمی اسید - باز روشی برای اندازه گیری حجم اسید و باز لازم برای خنثی شدن است. اگر غلظت یکی از این محلول ها معلوم باشد، غلظت محلول دیگر قابل اندازه گیری است. ساده ترین سنجش حجمی اسید - باز واکنش خنثی شدن یک اسید قوی و یک باز قوی است.

برای این منظور محلول استاندارد یا محلولی که غلظت آن معلوم است در یک بورت ریخته می شود. حجم معینی از محلول مجهول در یک ارلن یا بشر ریخته شده، چند قطره شناساگر برای تشخیص نقطه پایانی به آن محلول اضافه می شود. نقطه پایانی یک سنجش حجمی، حجمی از محلول استاندارد است که برای خنثی شدن کامل محلول مجهول مصرف می شود.

این حجم به طور تجربی و در آزمایشگاه از روی تغییر رنگ شناساگر اندازه گرفته می شود. به این طریق که محلول استاندارد قطره قطره به محلول مجهول درون بشر افزوده می شود تا این که با تغییر رنگ شناساگر نقطه پایانی آشکار شود. با توجه به شکل ۷ نقطه پایانی در این سنجش حجمی چیست؟

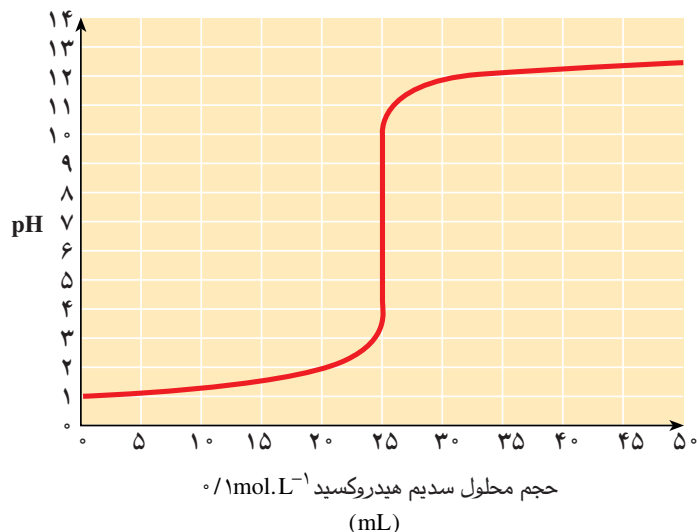


**شکل ۷** سنجش حجمی یک اسید قوی با محلول استاندارد یک باز قوی در حضور یک شناساگر اسید - باز

## هم چون دانشمندان

با دقت به شکل زیر نگاه کنید. در این شکل که نمودار سنجش حجمی اسید - باز نامیده می شود، تغییر pH برای ۲۵ mL از یک محلول هیدروکلریک اسید در برابر حجم محلول سدیم هیدروکسید با غلظت  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  رسم شده است.

آ. تغییر مشاهده شده در pH محلول هیدروکلریک اسید به هنگام افزایش محلول سدیم هیدروکسید را چگونه توجیه می کنید؟



ب. برای خنثی شدن کامل محلول این اسید (رسیدن به  $\text{pH} = 7$ ) چند میلی لیتر سدیم هیدروکسید لازم بوده است؟ این نقطه را روی نمودار نشان دهید. **نقطه‌ی هم‌ارزی** نامی است که به این نقطه داده‌اند. تغییر pH پیرامون نقطه‌ی هم‌ارزی را چگونه توجیه می کنید؟

پ. غلظت هیدروکلریک اسید مورد سنجش چند  $\text{mol.L}^{-1}$  بوده است؟

ت. اگر تغییر رنگ فنول فتالین در pH های میان  $8/0$  تا  $9/6$  و متیل نارنجی در pH های میان  $3/1$  تا  $4/4$  روی دهد، کدام شناساگر برای این سنجش حجمی و در واقع تعیین نقطه‌ی هم‌ارزی مناسب‌تر است؟ چرا؟

## بیش تر بخوانید

۱- اسید و باز، زهرا ارزانی، فیروزه منتظری، چاپ نخست، ۱۳۸۴، انتشارات محراب قلم.

۲- اسیدها و بازها، بهزاد پاکروح، چاپ نخست، ۱۳۸۴، انتشارات اندیشه سرا.

## الکتروشیمی



بسیاری از مشاهده‌های روزانه از ارتباط شیمی و الکتروسیسته 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 الکتروسیسته و تلاش او برای برقراری ارتباط میان این دو رشته به پیدایش شاخه‌ای در علوم تجربی انجامید که موضوع این بخش است.



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

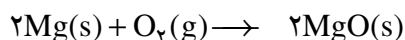
آشنایی شما با ماهیت الکتریکی ماده درک چنین ارتباطی را آسان می‌کند. با کمی دقت آشکار می‌شود آن چه این دو رشته را به هم پیوند می‌دهد الکترون است. ذره‌ای با بار الکتریکی منفی که استقرار آن میان اتم‌ها، تشکیل مولکول‌ها را ممکن می‌سازد و انتقال

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.

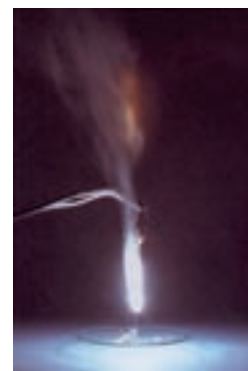
## واکنش‌های اکسایش - کاهش

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.

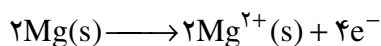


شکل ۱ منیزیم  $Mg(s)$  در اکسیژن  $O_2(g)$  می سوزد و منیزیم اکسید  $MgO(s)$  تشکیل می شود.

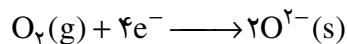


نیم واکنش‌ها باید هم از نظر تعداد اتم‌ها (موازنه‌ی جرم) و هم از نظر بار الکتریکی (موازنه‌ی بار) موازنه باشند.

منیزیم الکترون از دست می‌دهد.



اکسیژن الکترون به دست می‌آورد.



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

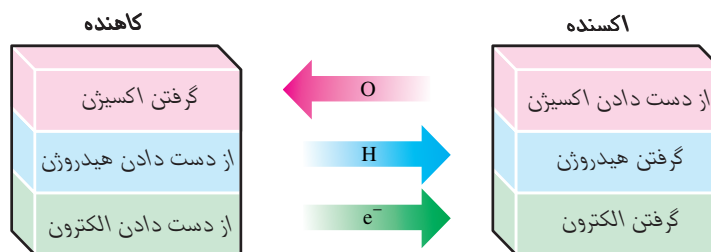
### خود را بیازمایید

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



### فکر کنید

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

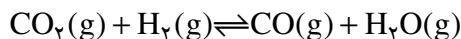


هم‌چنین در هر مورد مشخص کنید که واکنش دهنده، اکسایش یا کاهش یافته است؟ پاسخ خود را بر مبنای یکی از سه تعریف یاد شده شرح دهید. (معادله‌های شیمیایی داده شده کامل نیستند.)

- |  |   |
|--|---|
| ا. $\text{Cu}_2\text{O}(s) \longrightarrow 2\text{CuO}(s)$ | ب. $\text{CH}_3\text{OH}(g) \longrightarrow \text{CH}_2\text{O}(g)$ |
| پ. $\text{NO}_3^-(aq) \longrightarrow \text{NO}(g)$        | ت. $\text{CO}(g) \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}(g)$           |
| ث. $\text{Fe}^{3+}(aq) \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(aq)$ | ج. $\text{Mg}(s) \longrightarrow \text{Mg}^{2+}(aq)$                |

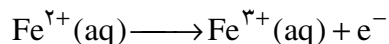
## انتقال الکترون و عدد اکسایش

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!)

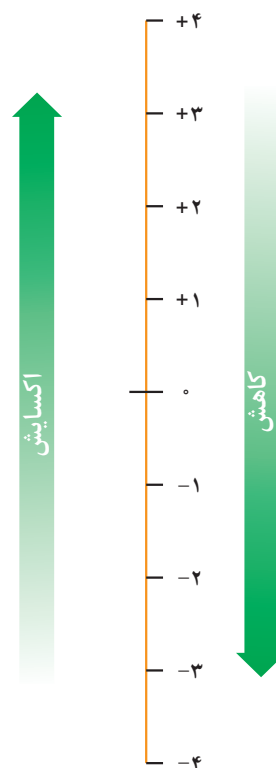


شیمی دان‌ها با معرفی مفهوم **عدد اکسایش** بر این مشکل غلبه کرده‌اند. برای این منظور به هر اتم موجود در یک ترکیب می‌توان یک عدد اکسایش نسبت داد. عدد اکسایش یک اتم در یک ترکیب برابر تعداد الکترون‌هایی است که بایستی آن اتم برای تبدیل شدن به یک اتم خنثی بگیرد یا از دست بدهد. برای مثال یون آهن  $\text{Fe}^{2+}$  با گرفتن دو الکترون به یک اتم خنثی تبدیل می‌شود. بنابراین عدد اکسایش آهن در یون  $\text{Fe}^{2+}$  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  $\text{Fe}^{3+}$  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)  $(\text{Fe}^{2+})$  به یون آهن (III)  $(\text{Fe}^{3+})$  تبدیل می‌شود، اکسایش روی داده است.



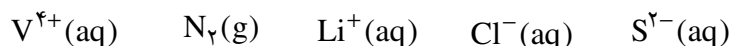
برای اکسایش عدد اکسایش آهن از +۲ به +۳ و حالت اکسایش آن از  $\text{Fe}(\text{II})$  به  $\text{Fe}(\text{III})$  تغییر می‌کند. به عبارت دیگر اکسایش با افزایش در عدد اکسایش همراه است، شکل ۲. واکنش معکوس یعنی تبدیل یون آهن (III) به یون آهن (II) را چگونه شرح می‌دهید؟



**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.

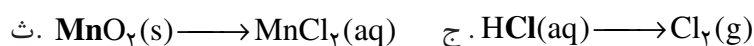
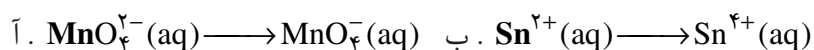
### خود را بیازمایید

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.

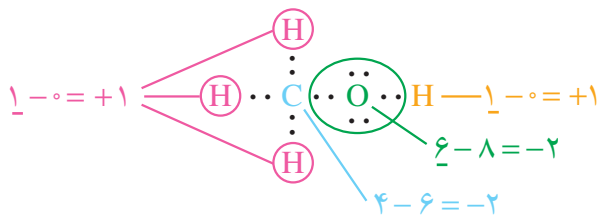
ت. همه‌ی الکترون‌های ناپیوندی روی هر اتم را به همان اتم نسبت دهید.

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

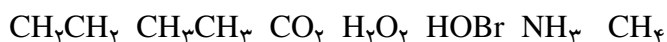
ج. تعداد الکترون‌های والانس نسبت داده شده را از تعداد الکترون‌های لایه‌ی والانس اتم یاد شده کم کنید. این مقدار عدد اکسایش اتم مورد نظر است.

### نمونه‌ی حل شده

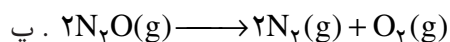
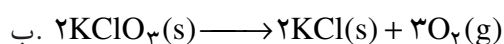
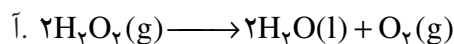
تعیین عدد اکسایش کربن، اکسیژن و هیدروژن در متانول ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )



### گونه‌های داده شده

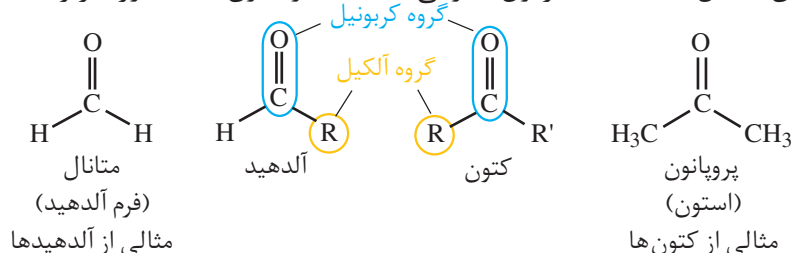


۴- از میان سه واکنش زیر یکی با دو واکنش دیگر تفاوت دارد. این واکنش کدام است؟ این تفاوت در چیست؟



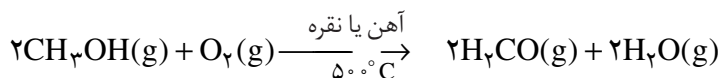
## فکر کنید

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.



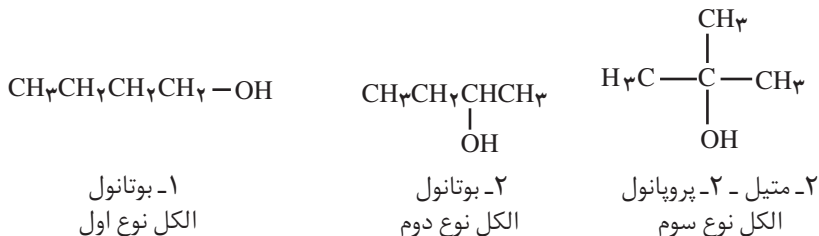
مهم ترین تفاوت میان آلدهیدها و کتون ها وجود اتم هیدروژن متصل به گروه کربونیل در آلدهیدهاست. وجود این اتم هیدروژن به آلدهیدها خاصیت کاهندگی چشم گیری می دهد. درحالی که کتون ها این خاصیت را ندارند و در برابر اکسایش نیز مقاومت می کنند. با توجه به این مطالب به پرسش های مطرح شده پاسخ دهید.

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

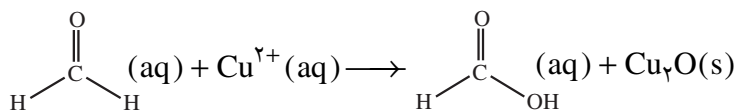


تغییر عدد اکسایش کربن در این واکنش چه قدر است؟

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.

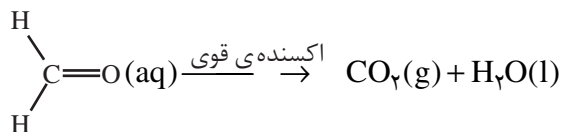


نوع الکل ها را بر مبنای تعداد اتم کربن متصل به کربن دارای گروه عاملی -OH مشخص می کنند. برای مثال در الکل های نوع اول گروه عاملی -OH به کربنی متصل است که با یک اتم کربن دیگر پیوند دارد.

تغییر عدد اکسایش کربن در این واکنش چه قدر است؟

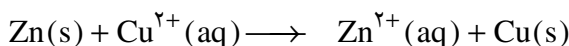
۴- واکنش اکسایش متانال با مقدار اضافی از یک اکسنده‌ی قوی به صورت زیر روی

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



## رقابت فلزها برای از دست دادن الکترون - سلول‌های الکتروشیمیایی

در واکنش‌های اکسایش - کاهش برخی مواد به عنوان اکسنده و برخی دیگر به عنوان کاهنده عمل می‌کنند. با این حال برای پیش‌بینی امکان انجام واکنش اکسایش - کاهش میان دوگونه، همواره لازم است که تمایل نسبی این دوگونه به اکسایش یا کاهش معین شود. برای مثال، اگر یک تیغه از جنس فلز روی را در محلول آبی دارای یون‌های مس (II) وارد کنیم، واکنش اکسایش - کاهش زیر روی می‌دهد.



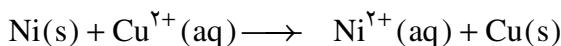
این معادله را می‌توان به دو نیم واکنش تفکیک کرد:



همان گونه که دیده می‌شود 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 یون‌های مس (II) رخ می‌دهد، شکل ۳.



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

اکنون این پرسش پیش می‌آید که «چگونه می‌توان قدرت 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 یون‌های  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  واکنش می‌کند. با وارد کردن یک تیغه‌ی نیکلی در چنین محلولی رسوب قهوه‌ای مایل به سرخی که همان فلز مس است، بر اثر این واکنش تشکیل شده روی تیغه نیکلی می‌نشیند. در ضمن یون‌های سبز رنگ  $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$  نیز وارد محلول می‌شوند. این عکس یک ساعت و نیم پس از وارد کردن تیغه‌ی نیکلی درون محلول آبی دارای  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  گرفته شده است.

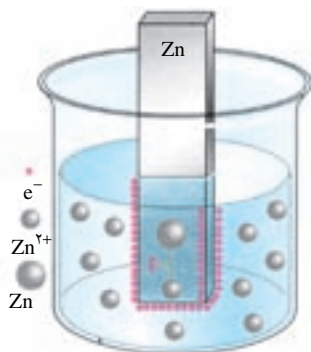
فلزها رساناهای خوبی برای جریان برق هستند. الکترون‌ها با حرکت خود این رسانایی را امکان‌پذیر می‌کنند. درحالی که در محلول‌های الکترولیت این یون‌ها هستند که با حرکت خود جریان برق را هدایت می‌کنند. رسانای الکترونی و رسانای یونی نام‌هایی هستند که به ترتیب به این نوع رساناها اطلاق می‌شود. هنگامی که یک رسانای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

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

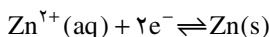
یک پل نمکی ساده شامل قطعه‌ای کاغذ صافی است که به طور کامل به محلول سیرشده‌ی پتاسیم کلرید آغشته شده است.

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

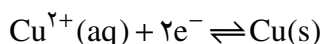
یون‌های روی (برای مثال محلول روی سولفات) قرار دارد. به این مجموعه یک نیم سلول می‌گویند، شکل ۴. در این نیم سلول برای برقراری تعادل تعدادی از اتم‌های Zn الکترون‌های خود را روی سطح تیغه‌ی روی - یک رسانای الکترونی است و الکتروود گفته می‌شود - می‌گذارند و به صورت یون‌های  $Zn^{2+}$  وارد محلول می‌شوند. در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



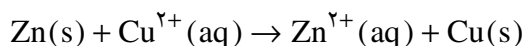
شکل ۴ نیم سلول روی، به محض وارد کردن تیغه‌ی روی (الکتروود) در محلول آبی یون‌های روی، تعادل زیر برقرار می‌شود.



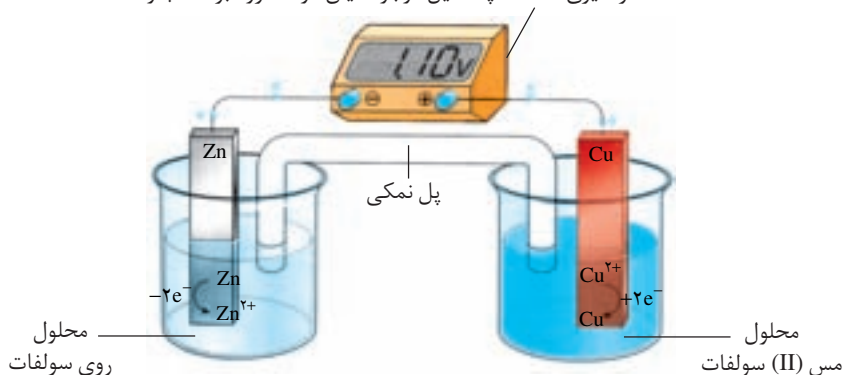
تعادل مشابهی نیز با قراردادن یک تیغه از جنس فلز مس در محلول آبی دارای یون‌های مس (II) برقرار می‌شود و به این ترتیب با تشکیل نیم سلول مس پتانسیل الکتروودی ویژه‌ای نیز به وجود می‌آید.



اگر این دو نیم سلول مطابق شکل ۵ به هم متصل شود، مجموعه‌ای به دست می‌آید که به آن سلول الکتروشیمیایی می‌گویند. در این سلول الکتروشیمیایی همان واکنش جانشینی ساده‌ای روی می‌دهد که با وارد کردن تیغه‌ای از جنس فلز روی در محلول آبی دارای یون‌های مس (II) به وقوع می‌پیوست. با این تفاوت که در این حالت واکنش در شرایطی کاملاً کنترل شده انجام می‌گیرد.

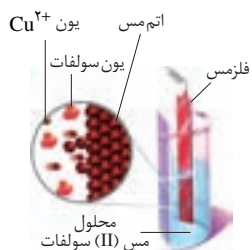


دستگاه اندازه‌گیری اختلاف پتانسیل موجود میان دو الکتروود بر حسب ولت

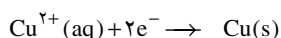


شکل ۵ سلول الکتروشیمیایی روی-مس

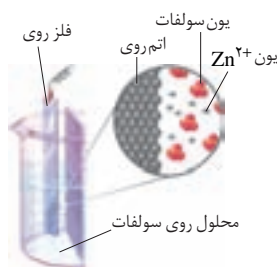
کاتد الکترودی است که در آن الکترون از رسانای الکترونی (تیغه فلزی) به رسانای یونی (محلول الکترولیت) جریان می‌یابد.



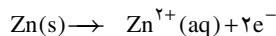
کاهش یون‌های مس در سطح کاتد



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



اکسایش یون‌های روی در سطح آند



SHE کوتاه شده‌ی عبارت Standard Hydrogen Electrode است.

همان طوری که مشاهده می‌شود در مدار بیرونی از سمت الکتروود روی به سمت الکتروود مس جریانی از الکترون‌ها برقرار شده است. این مشاهده نشان دهنده‌ی تمایل بیش‌تر 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 الکتروود 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  $0.7 \text{ V}$  است. اگر اختلاف پتانسیل بین دو نیم سلول در

سلول الکتروشیمیایی نیکل - مس برابر  $0.59 \text{ V}$  / 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

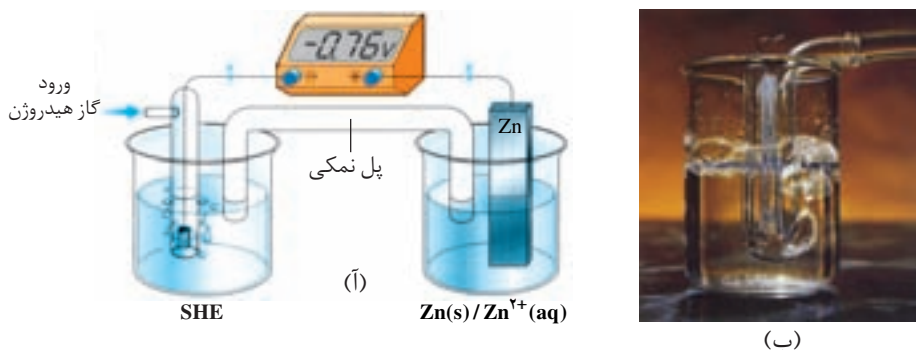
است. از آن جایی که اندازه گیری پتانسیل یک الکتروود به طور جداگانه ممکن نیست و

نسبت دادن یک مقدار مطلق به پتانسیل آن الکتروود 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، الکتروود استاندارد هیدروژن (SHE)

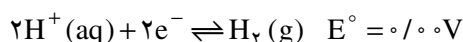
است، شکل ۶.



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

**شکل ۶** (آ) یک سلول الکتروشیمیایی شامل یک الکترود استاندارد هیدروژن و یک نیم‌سلول استاندارد روی. همان‌طوری که دیده می‌شود اختلاف پتانسیل اندازه‌گیری شده، پتانسیل الکترودی استاندارد برای نیم‌واکنش کاهش  $Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$  است. (ب) الکترود استاندارد هیدروژن شامل یک الکترود پلاتینی است که در یک محلول اسیدی با  $pH = 0$  (محلولی که در آن  $[H^+(aq)] = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ) قرار دارد و گاز هیدروژن با فشار 1 atm از روی آن عبور داده می‌شود.

در الکترود استاندارد هیدروژن تعادل زیر برقرار است:



نماد  $E^\circ$  (بخوانید ایی صفر) پتانسیل الکترودی استاندارد است که مقدار آن برای SHE در هر دمایی برابر صفر در نظر گرفته می‌شود. به کارگیری واژه‌ی استاندارد برای پتانسیل‌های الکترودی یادآور شرایط استاندارد یعنی غلظت  $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  برای یون‌های محلول و فشار یک اتمسفر برای گازهاست، شکل ۶.ب. معمولاً همه‌ی اندازه‌گیری‌ها در دمای اتاق ( $25^\circ C$ ) انجام می‌گیرد. برای هماهنگی بیشتر و بر طبق یک قرارداد، پتانسیل‌های الکترودی استاندارد همواره به صورت پتانسیل‌های کاهش استاندارد گزارش می‌شود. به عبارت دیگر در نیم‌واکنش یاد شده گونه‌ی کاهش یافته همواره در سمت راست قرار می‌گیرد، جدول ۱.

گونه‌ی کاهش یافته  $\rightleftharpoons ne^- +$  گونه‌ی اکسایش یافته

**جدول ۱** فهرستی از پتانسیل‌های کاهش استاندارد برای برخی نیم‌سلول‌های یون فلز/فلز

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



- ۱- علامت منفی یا مثبت پتانسیل کاهش 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.



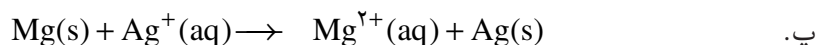
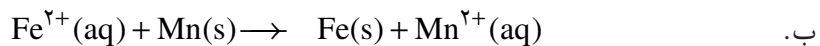
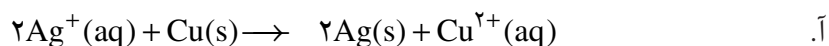
سلول الکتروشیمیایی روی-مس

## خود را بیازمایید

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- اگر اختلاف پتانسیل های الکترودی استاندارد دو نیم سلول یک سلول الکتروشیمیایی را نیروی الکتروموتوری (emf) استاندارد آن سلول بنامیم و آن را با  $E^\circ$  نمایش دهیم، در هر مورد سلول  $E^\circ$  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 کاهش استاندارد هر الکترودی در جدول ۲ و با توجه به رابطه ی زیر مقدار  $E^\circ$  سلول را محاسبه کنید.

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

رتبه بندی فلزها به ترتیب افزایش پتانسیل کاهش 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  $E^\circ_{\text{سلول}}$  را برای سلولی محاسبه کرد که واکنش

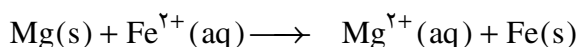
اکسایش - کاهش یاد شده در آن روی می دهد. اگر مقدار سلول  $E^\circ$  مثبت باشد واکنش انجام پذیر است. به عبارت دیگر از چپ به راست خود به خودی است. درحالی که اگر سلول  $E^\circ$  منفی باشد واکنش در آن جهت انجام ناپذیر است. به عبارت دیگر واکنش از راست به چپ خود به خودی است. این روش به واکنش های دیگر نیز قابل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



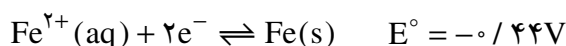
۱- ابتدا آند و کاتد سلول الکتروشیمیایی ویژه ای را معین می کنیم که واکنش یاد شده

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-  $E^\circ$  سلول را برای این سلول الکتروشیمیایی محاسبه می کنیم.

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

$$E^\circ_{\text{سلول}} = +1 / 947$$

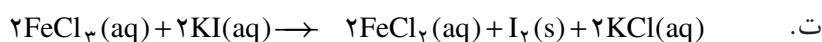
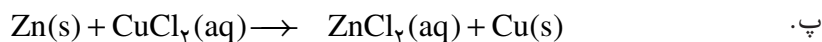
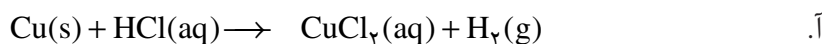
از آن جایی که مقدار  $E^\circ_{\text{سلول}} > 0$  است واکنش در جهت یاد شده انجام پذیر است.

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

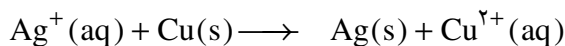
شرایط استاندارد پیش بینی کنید.



**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  $\text{Cu(s)}$  و  $\text{Ag}^+(\text{aq})$  را در نظر بگیرید.

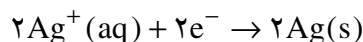


دو نیم واکنش تشکیل دهنده‌ی این واکنش عبارتند از:



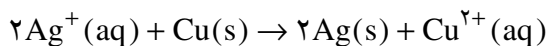
از آن جا که تعداد الکترون‌های مبادله شده در واکنش کلی باید برابر باشد، بنابراین

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.



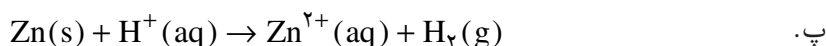
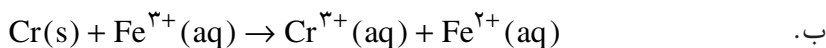
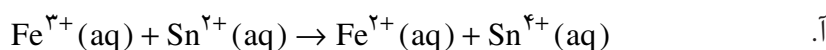
برای موازنه‌ی واکنش‌های اکسایش - کاهش ساده نیز می‌توان از روش وارسی استفاده

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.



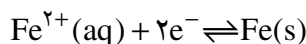
جدول ۲ پتانسیل‌های کاهش استاندارد

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

## پتانسیل الکترودی، غلظت و سلول های غلظتی

نیم سلول  $Fe^{2+}(aq) / Fe(s)$  را در نظر بگیرید، شکل ۷. در هر یک از این نیم سلول ها

تعادل زیر برقرار است.



عبارت ثابت تعادل را برای این نیم واکنش می نویسیم.

$$K = \frac{1}{[Fe^{2+}(aq)]}$$

همان گونه که مشاهده می شود، ثابت تعادل این نیم واکنش تعادلی در دمای

معین، غلظت یون آهن (II) موجود در محلول را تعیین می کند. از آن جا که در دمای ثابت

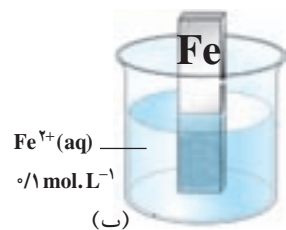
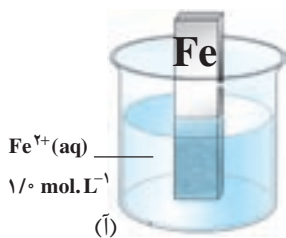
مقدار  $K$  ثابت است، بنابراین در نیم سلولی که غلظت یون آهن (II) در محلول آن

افزایش می یابد، یون های  $Fe^{2+}(aq)$  اضافی الکترون های موجود روی سطح تیغه ی آهنی

را مصرف می کنند و به صورت اتم های آهن روی سطح تیغه می نشینند. به این ترتیب شرایط

تعادلی دوباره برقرار می شود ولی پتانسیل الکترودی متفاوتی در این نیم سلول به وجود

می آید.



شکل ۷ نیم سلول

$Fe^{2+}(aq) / Fe(s)$

آ. الکترولیتی با غلظت

$1/10 \text{ mol.L}^{-1}$

ب. الکترولیتی با غلظت

$1/100 \text{ mol.L}^{-1}$

در یک سلول غلظتی نیم واکنش های هر نیم سلول مشابه است ولی پتانسیل سلول به اختلاف غلظت محلول موجود در دو نیم سلول بستگی دارد.

### فکر کنید

۱- با اتصال کامل این دو نیم سلول یک سلول غلظتی به دست می آید. (چرا؟) آیا در

مدار بیرونی این سلول، جریانی برقرار خواهد شد؟ پاسخ خود را شرح دهید.

۲- کدام یک از نیم سلول های نشان داده شده در شکل ۷ آند و کدام یک کاتد است؟

۳- برای محاسبه ی پتانسیل یک سلول غلظتی در دمای اتاق ( $25^{\circ}C$ ) می توان از

رابطه ی زیر استفاده کرد. در این رابطه  $M^{m+}(aq)$  یون فلزی موجود در محلول آبی درون

هر نیم سلول و  $n$  تعداد الکترون های مبادله شده در نیم واکنش ها است. از این رابطه  $E_{\text{سلول}}$

برحسب ولت به دست می آید.

$$E_{\text{سلول}} = -\frac{0.059}{n} \log \frac{[M^{m+}(aq)]_{\text{کم تر}}}{[M^{m+}(aq)]_{\text{بیش تر}}}$$

با کمک این رابطه پتانسیل سلول یاد شده را محاسبه کنید.

قلب انسان از نظر کارایی و بازده عضوی شگفت‌انگیز است. در طول یک روز، قلب یک انسان بالغ بیش از ۷۰۰۰ لیتر خون را به درون دستگاه گردش خود پمپ می‌کند. برای نگه‌داری از این عضو تنها لازم است که به رژیم غذایی روزانه و شیوه‌ی زندگی خود توجه کنیم. اغلب، تصور بر این است که قلب یک دستگاه مکانیکی است؛ دستگاهی که با انقباض‌های منظم ماهیچه‌ای، خون را به گردش درمی‌آورد. با وجود این، بیش از دو قرن پیش، دو دانشمند به نام‌های لویی گالوانی (۱۷۸۷-۱۷۲۹) و الساندرو ولتا (۱۸۲۷-۱۷۴۵) کشف کردند که یک پدیده‌ی الکتریکی، انقباض‌های قلب را کنترل می‌کند. این همان پدیده‌ای است که پیام‌های عصبی را در سراسر بدن منتقل می‌کند.

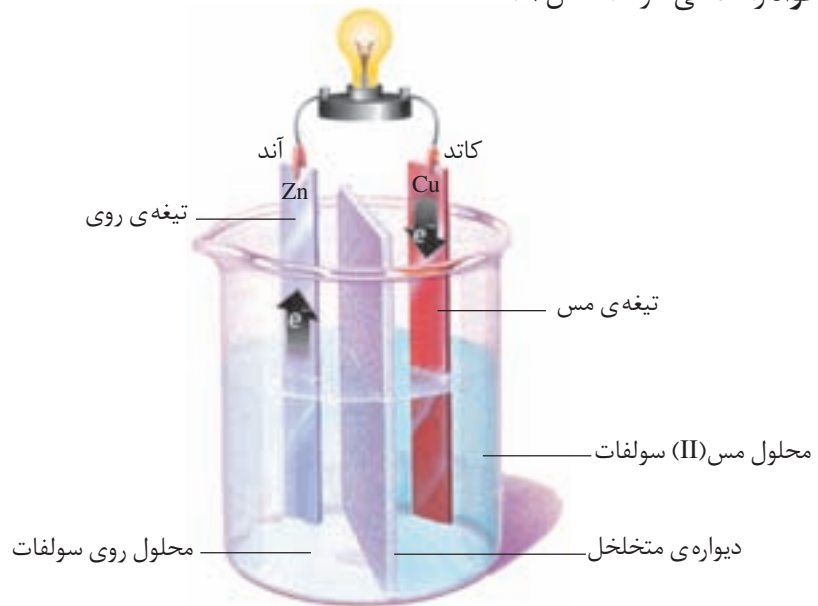
در این پدیده، تحریک‌های الکتریکی باعث تپیدن قلب می‌شود. ترکیبی از الکتروشیمی و ویژگی غشاهای نیمه‌تراوا در پیدایش این تحریک‌ها نقش مهمی دارند. دیواره‌های سلولی، غشاهایی هستند که به‌طور کامل تراوا نیستند و تنها به یون‌هایی (بویژه یون‌های  $\text{Na}^+$ ،  $\text{K}^+$  و  $\text{Ca}^{2+}$ ) اجازه‌ی عبور می‌دهند. غلظت این یون‌ها در مایع درون سلولی و مایع بیرون سلولی متفاوت است. برای نمونه، غلظت یون  $\text{K}^+$  در مایع درون سلولی و مایع بیرون سلولی ماهیچه‌ی قلبی به‌ترتیب در حدود ۱۲۵ و ۴ میلی‌مول بر لیتر ( $\text{mmol.L}^{-1}$ ) است. مهم این که تفاوت غلظت یون  $\text{Na}^+$  بین مایع‌های درون و بیرون سلولی معکوس غلظت یون  $\text{K}^+$  است، به‌طوری‌که  $\text{mmol.L}^{-1} = 10$  مایع درون سلولی  $[\text{Na}^+]$  و  $\text{mmol.L}^{-1} = 145$  مایع بیرون سلولی  $[\text{Na}^+]$ . در آغاز، غشای سلول نسبت به یون‌های  $\text{K}^+$  تراوا است، درحالی‌که نسبت به یون‌های  $\text{Na}^+$  و  $\text{Ca}^{2+}$  ناتراوا است. تفاوت غلظت یون‌های  $\text{K}^+$  بین مایع‌های درون و بیرون سلولی موجب پیدایش یک سلول غلظتی می‌شود. در این سلول، اگرچه یون‌های موجود در دو طرف غشا یکسان است، اما اختلاف پتانسیلی بین مایع‌های درون و بیرون سلولی وجود دارد. در دمای بدن ( $37^\circ\text{C}$ ) اختلاف پتانسیل لازم برای جابه‌جایی یون‌های  $\text{K}^+$  از مایع بیرون سلولی به مایع درون سلولی  $-94\text{mV}$  است. در واقع، درون سلول و بیرون آن نسبت به هم به‌عنوان یک سلول الکتروشیمیایی عمل می‌کنند. علامت منفی پتانسیل نشان می‌دهد که وارد شدن یون‌های  $\text{K}^+$  به مایع درون سلولی غیر خود به خودی است و برای این منظور باید کار انجام شود.

تغییر غلظت نسبی یون‌ها در مایع‌های درون و بیرون سلولی موجب تغییر پتانسیل سلول می‌شود. به آن دسته از سلول‌های قلب که سرعت انقباض این عضو را کنترل می‌کنند، سلول‌های ضربان ساز می‌گویند. غشای این سلول‌ها غلظت یون‌ها را در مایع درون سلولی تنظیم می‌کند. به این ترتیب، با تغییر منظم غلظت یون‌ها در دو طرف غشا، پتانسیل سلول به‌وجود آمده نیز به‌طور دوره‌ای تغییر می‌کند. این پتانسیل دوره‌ای سرعت ضربان قلب را تعیین می‌کند. اگر سلول‌های ضربان ساز بر اثر بیماری یا جراحت از بین بروند، به‌کمک عمل جراحی می‌توان از یک ضربان ساز ساختگی استفاده کرد. در واقع، ضربان ساز ساختگی یک باتری کوچک است که تحریک‌های الکتریکی لازم برای شروع انقباض قلب را فراهم می‌کند.

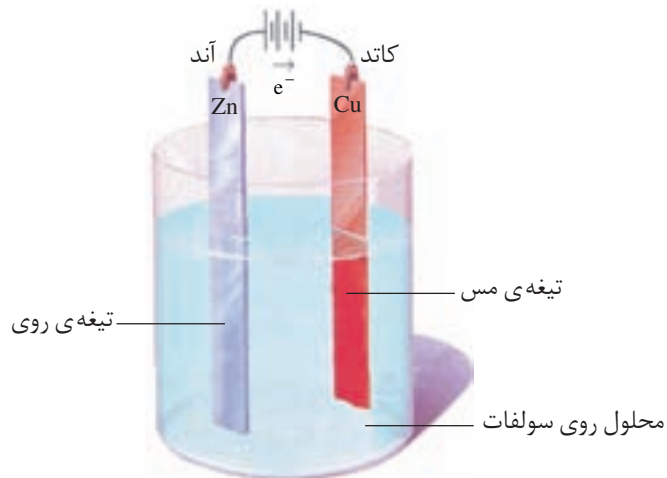
## انواع سلول‌های الکترو شیمیایی

به سلول‌های گالوانی، سلول‌های ولتایی نیز می‌گویند.

سلول‌های الکترو شیمیایی را به دو دسته طبقه‌بندی می‌کنند. دسته‌ی نخست که به سلول‌های **گالوانی** شهرت دارند، سلول‌هایی هستند که هر دو نیم واکنش الکترودی آن‌ها به طور خودبه‌خود انجام می‌گیرد و بر اثر وقوع آن‌ها انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود، شکل ۸. در حالی که در دسته‌ی دوم که سلول‌های **الکترولیتی** نامیده شده‌اند، انرژی الکتریکی به انرژی شیمیایی تبدیل می‌شود. در واقع در این نوع سلول‌ها با اعمال یک ولتاژ بیرونی، هر دو نیم واکنش الکترودی با صرف انرژی به سمت ایجاد تغییر شیمیایی **دلخواه** رانده می‌شوند، شکل ۹.



**شکل ۸** در یک سلول گالوانی با انجام شدن یک واکنش اکسایش-کاهش خود به خودی، الکترون‌ها در مدار بیرونی و از سمت آند به کاتد جریان یافته، باعث روشن شدن لامپ می‌شوند.



**شکل ۹** یک سلول الکترولیتی. با اعمال یک ولتاژ بیرونی نیم واکنش‌های الکترودی 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. در حالی که سلول های نوع دوم که شامل سلول های انباره ای (مانند باتری خودرو) و باتری های قابل شارژ هستند، را می توان بارها شارژ کرد و مورد استفاده قرار داد.

### بیش تر بدانید

#### باتری های خشک؛ باتری لکلانسه و باتری قلیایی

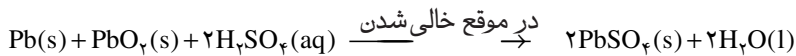
باتری لکلانسه از جمله باتری های خشک و یکی از پرکاربردترین باتری های نوع اول است. همان طوری که در شکل آ ملاحظه می کنید، این باتری شامل یک ظرف از جنس روی است که درون آن با خمیر مرطوبی از  $NH_4Cl$  و  $ZnCl_2$  پر شده، یک میله ای گرافیتی که با لایه ای از جنس  $MnO_2$  پوشیده شده است در وسط این باتری و 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  $1/5$  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.

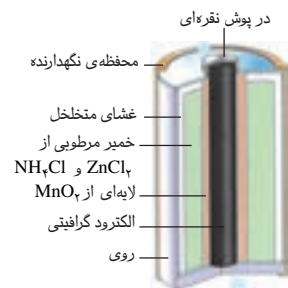
#### باتری های انباره ای؛ باتری خودرو

باتری خودرو نمونه ای از باتری های نوع دوم است. شکل پ یک باتری سربی را نشان می دهد. این باتری شامل 6 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.

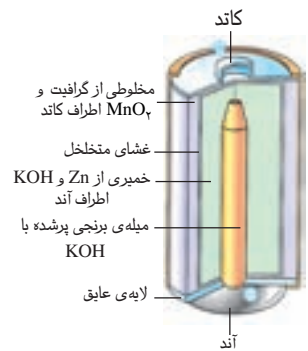


همان طوری که ملاحظه می کنید طی این فرآیند  $H_2SO_4$  مصرف و  $PbSO_4$  تولید شده که

باتری های نوع دوم به هنگام شارژ شدن یک سلول الکترولیتی هستند. در واقع 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.



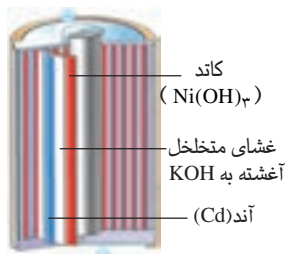
**شکل پ** باتری خودرو



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 نگاهداری، باتری سربی فرآیند دو طرفه ی خالی و پرشدن هزارها بار انجام پذیراست.

## 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.

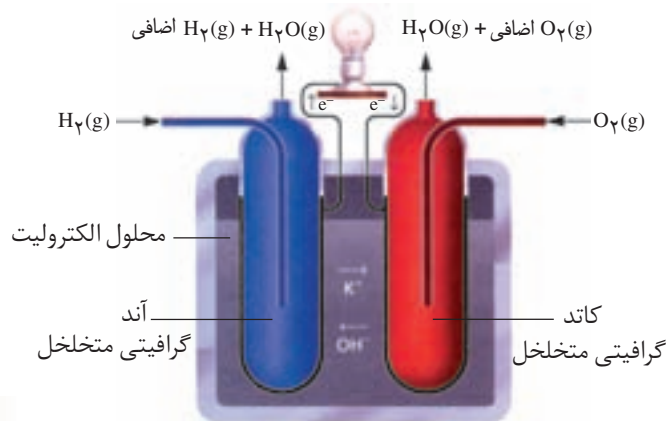


**شکل ت** یک باتری نیکل - کادمیم، این نوع، ولتاژی برابر ۱/۲۵۷ تولید می کند.

## 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 ۱۰ 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 ۱۰** 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 سلول‌های سوختی چه مزیتی نسبت به گاز متان دارد؟

## خوردگی آهن

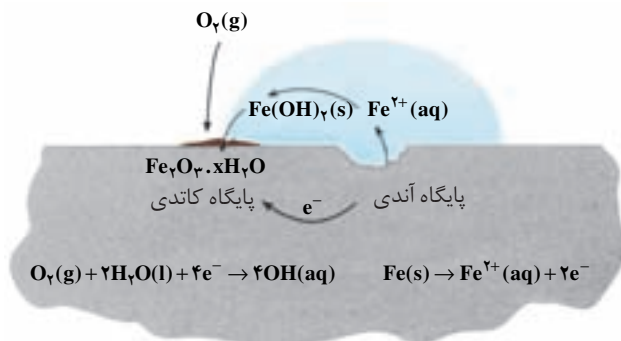
اکسیژن عنصر بسیار واکنش‌پذیری است، به طوری که می‌تواند هر فلز بجز فلزهای نجیب یعنی طلا، پلاتین و پالادیم را به طور خودبه‌خودی اکسید کند. همین واکنش‌پذیری بیش از اندازه‌ی اکسیژن و تمایل طبیعی برخی فلزها مانند آهن به زنگ‌زدن، به مرور زمان سبب ترد شدن، خرد شدن و فرو ریختن این فلزها می‌شود. به تَرُد و خرد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

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



این دو واکنش در دو بخش مختلف قطعه‌ی آهن روی می‌دهند. پایگاه آندی و پایگاه

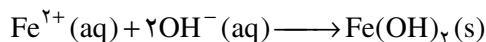
کاتدی، شکل ۱۱.



**شکل ۱۱** چگونگی وقوع زنگ‌زدن. نیم‌واکنش کاتدی در محلی روی می‌دهد که غلظت اکسیژن زیاد باشد. درحالی که نیم‌واکنش آندی در جایی روی می‌دهد که غلظت اکسیژن کم باشد.

الکترون‌ها از میان فلز و از پایگاه آندی به سمت پایگاه کاتدی جریان می‌یابند (مدار درونی - رسانای الکترونی). درحالی که یون‌ها در قطره‌ی آب (مدار بیرونی رسانای یونی) جریان یافته، مدار الکتریکی را کامل می‌کنند. از این رو، بدون آب مدار یادشده کامل نیست و زنگ‌زدن روی نمی‌دهد. یون‌های آهن (II) به هنگام عبور از آب به صورت  $\text{Fe(OH)}_2$  رسوب

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



$4\text{Fe}(\text{OH})_2$  را به صورت نیز  $2(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$  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 ۲٪ از آهن و فولاد تولیدی برای جایگزین کردن قطعات خورده شده مصرف می شود.



شکل ۱۲ محافظت لوله های نفت با میله هایی از جنس روی

## فکر کنید

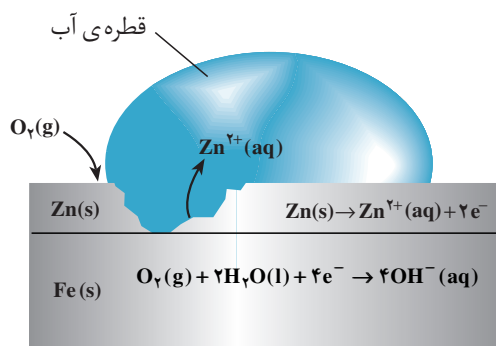
آب باران چگونه بر سرعت خوردگی می افزاید؟

## راه های جلوگیری از خوردگی آهن

امروزه روش های گوناگونی برای جلوگیری از خوردگی فلزها به ویژه آهن به کار می رود. رنگ 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 ۱۲.

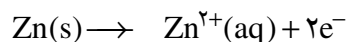
اگر دو فلز که با یک دیگر در تماس هستند در معرض هوا و رطوبت قرار بگیرند، بین آن ها نوعی سلول گالوانی به وجود می آید. در این سلول، فلزی که  $E^{\circ}$  کوچک تری دارد نقش آند را ایفا می کند و با اکسایش یافتن دچار خوردگی می شود. این درحالی است که فلزی با  $E^{\circ}$  بزرگ تر، نقش کاتد را بازی کرده نسبت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

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

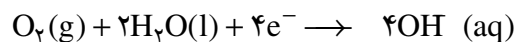


شکل ۱۳ بخشی از یک ورقه ی گالوانیزه

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



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



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

### خود را بیازمایید

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



- آ. در اثر ایجاد خراش در سطح این نوع آهن، کدام فلز نقش آند را ایفا می‌کند و خورده می‌شود؟ کدام فلز در برابر خوردگی محافظت می‌شود؟
- ب. نیم‌واکنش‌های اکسایش و کاهش را بنویسید.
- پ. چرا برخلاف حلبی از آهن گالوانیزه نمی‌توان برای ساختن ظروف بسته‌بندی مواد غذایی استفاده کرد؟

### بیش‌تر بدانید

در دندان پزشکی از ماده‌ای به نام آمالگام برای پر کردن دندان‌های پوشیده استفاده می‌کنند. آمالگام ماده‌ای است که از مخلوط کردن جیوه با یک یا چند فلز دیگر به دست می‌آید. در واقع، آمالگام از سه فاز جامد تشکیل شده است که استوکیومتری تقریبی فازهای تشکیل دهنده‌ی آن عبارت است از:  $\text{Ag}_2\text{Hg}_3$ ،  $\text{Sn}_8\text{Hg}$  و  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ . پتانسیل کاهش استاندارد هریک از این فازها چنین است:

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

اگر تکه‌ای از یک ورق آلومینیمی را با دندان پُر شده‌ی خود گاز بگیرد، به طوری که ماده‌ی پرکننده‌ی دندان با ورق تماس پیدا کند، ناگهان درد شدیدی را احساس خواهید کرد. در واقع، یک سلول الکتروشیمیایی در دهان شما به وجود می‌آید که ورق آلومینیمی ( $E^\circ = 1/667$ ) آند، ماده‌ی پرکننده‌ی کاتد و آب دهان الکترولیت این سلول را تشکیل می‌دهند. بر اثر تماس ورقه‌ی آلومینیمی و ماده‌ی پرکننده، جریان برق ضعیفی بین این دو الکترود به وجود می‌آید. این جریان، عصب حساس دندان را تحریک می‌کند و باعث به وجود آمدن درد می‌شود.

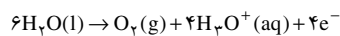
## سلول‌های الکترولیتی

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 همان طوری 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 ۱۴. سلول‌های الکترولیتی در تجزیه محلول‌ها و مواد مذاب هم چنین پالایش (خالص‌سازی) و آبکاری فلزها کاربرد دارند.

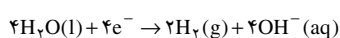


شکل ۱۴ برقکافت آب. فرایندی است که طی آن آب به عنصرهای سازنده‌اش تجزیه می‌شود.

نیم‌واکنش اکسایش:



نیم‌واکنش کاهش:



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

در واقع، یک سلول الکترولیتی شامل دو الکترود 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 الکترود به قطب‌های یک منبع جریان مستقیم متصل می‌شوند، الکترودی که به قطب مثبت متصل شده و آند نامیده می‌شود، پس از قرار گرفتن در الکترولیت الکترون‌ها را از الکترولیت خارج می‌کند (الکترون‌های حاصل از فرایند اکسایش گونه‌های موجود در الکترولیت). در حالی که الکترود 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 الکترود یکی با بار منفی (کاتد) و دیگری با بار مثبت (آند) قرار می‌گیرد. یون‌های موجود در محلول که پیش از این آزادانه در حرکت بودند، اکنون تحت تأثیر میدان الکتریکی به وجود آمده، به سمت الکترودی 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.

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

## برقکافت سدیم کلرید مذاب

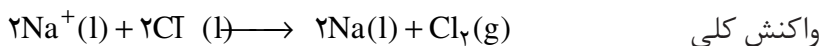
فلز سدیم به حالت آزاد در طبیعت وجود ندارد. اما ترکیب های شیمیایی گوناگونی از آن در طبیعت شناخته شده است. سدیم در این ترکیب ها به صورت یون سدیم  $\text{Na}^+$  مشاهده می شود. این مشاهده ها نشان می دهد که فلز سدیم بسیار واکنش پذیر است و طی واکنشی خود به خود به سرعت اکسایش یافته به یون  $\text{Na}^+$  تبدیل می شود. بنابراین برای به دست آوردن فلز سدیم باید انرژی زیادی مصرف کرد. برای نمونه، اگر هدف تهیه فلز سدیم از  $\text{NaCl}$  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  $\text{NaCl}$  به دمای بسیار بالایی حدود  $4267^\circ\text{C}$  (فقط کمی کم تر از دمای سطح خورشید) نیاز است. آشکار است که تأمین چنین دمایی ممکن نیست.

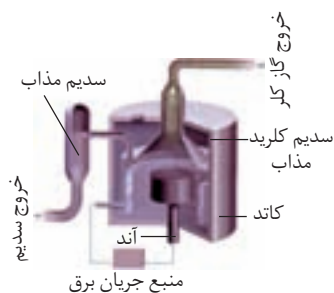
برقکافت سدیم کلرید مذاب راه حل بسیار مناسبی برای تولید سدیم است.

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



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.

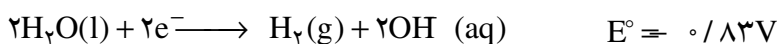
$\text{NaCl}$  خالص در  $801^\circ\text{C}$  ذوب می شود. افزودن مقداری  $\text{CaCl}_2$  به آن دمای ذوب را تا حدود  $587^\circ\text{C}$  پایین می آورد. این کار از نظر اقتصادی چه مزیتی دارد؟



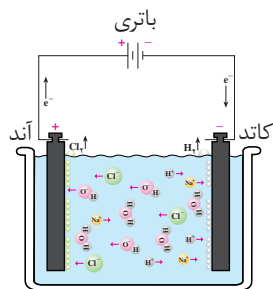
سلول دانز. در فرایند تولید صنعتی سدیم، گاز کلر نیز به دست می آید.

## 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 فرآورده ی واکنش زیر باشد:



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.

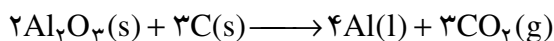
۴- با ادامه ی برقکافت، غلظت یون های  $Cl^-(aq)$ ،  $OH^-(aq)$  و  $Na^+(aq)$  چه تغییری می کند؟

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

## استخراج آلومینیم

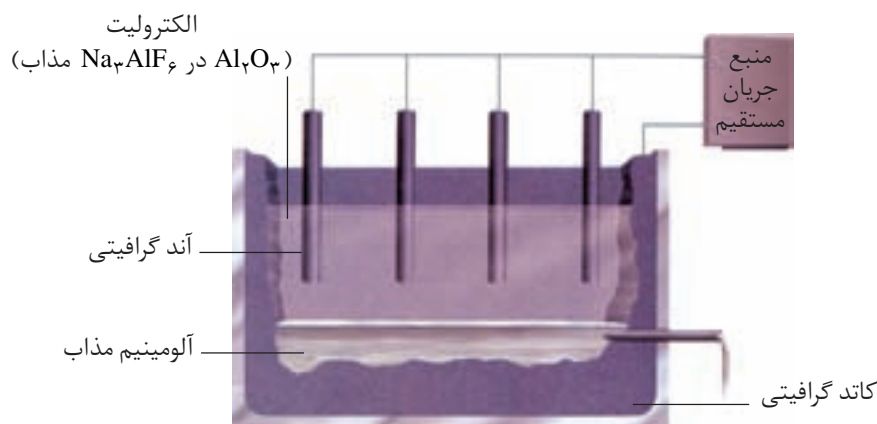
آلومینیم یکی از ارزشمندترین و پرکاربردترین فلزها به شمار می آید. در صنعت، آلومینیم را از سنگ معدن آلومینیم داری به نام بوکسیت (آلومینای ناخالص) به دست می آورند. چون نقطه ی ذوب آلومینای خالص حدود  $2045^\circ C$  است، تأمین این دما و برقکافت آن به حالت مذاب فرایندی اقتصادی نیست. به این دلیل آلومینای ناخالص 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 ۱۵. واکنش کلی انجام شده در این سلول به صورت زیر است:



چارلز مارتین هال  
(۱۸۶۳-۱۹۱۴)

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



شکل ۱۵ فرایند هال برای تولید آلومینیم از  $Al_2O_3$ .

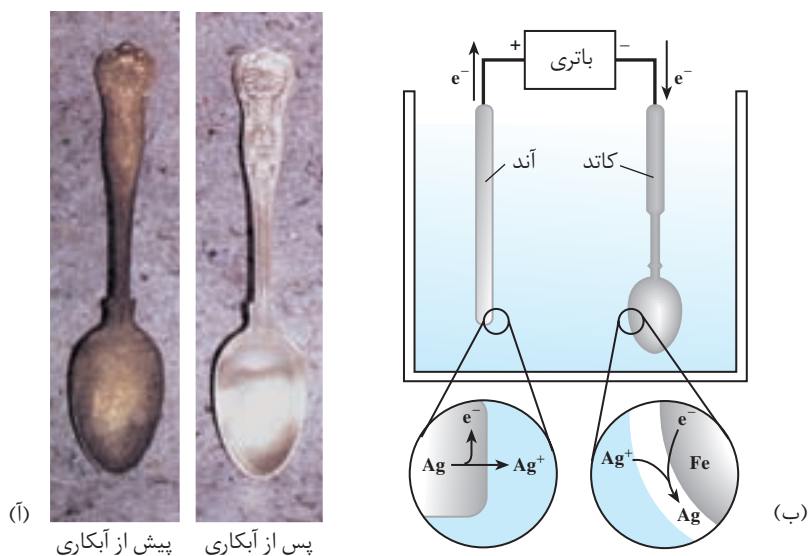
تولید آلومینیم با این روش فرایند هال نامیده می‌شود. پیش از ابداع این روش در سال ۱۸۸۶ آلومینیم به علت کمیاب بودن از طلا و نقره گران‌تر بود. چون فرایند هال به علت مصرف مقدار زیادی انرژی الکتریکی هزینه بالایی را دربر دارد، از این رو با بازیافت فلز Al می‌توان ضمن افزایش عمر یکی از مهم‌ترین منابع تجدیدناپذیر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

## آبکاری

پوشاندن یک جسم با لایه‌ی نازک از یک فلز به کمک یک سلول الکترولیتی، آبکاری نامیده می‌شود، شکل ۱۶. 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 ۱۶. ب. سلول الکترولیتی ساده‌ای را نشان می‌دهد که از آن برای آبکاری با نقره استفاده می‌شود.



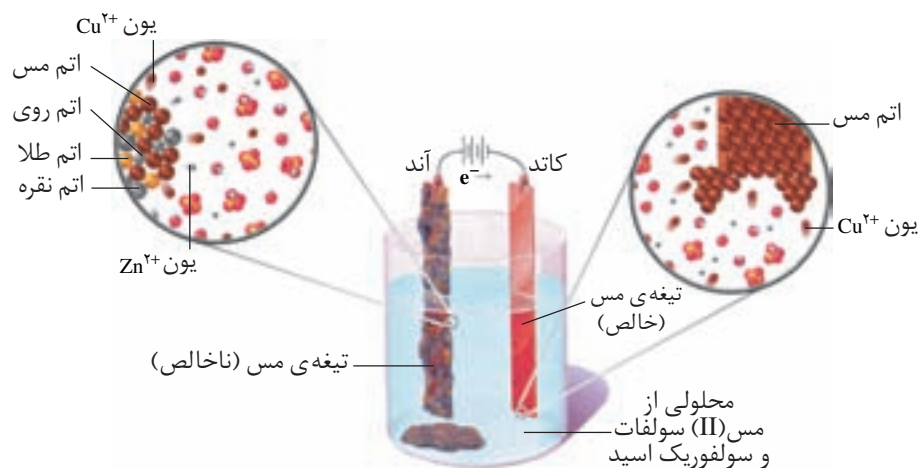
شکل ۱۶. آ. یک قاشق آبکاری شده با نقره ب. سلول الکترولیتی مناسب برای آبکاری با نقره



## فکر کنید

۱- بادقت به شکل ۱۶ ب. نگاه کنید. قاشق فلزی به کدام قطب باتری متصل شده است؟ این قاشق نقش کدام الکتروود را دارد؟ الکتروود دیگر از چه جنسی است؟ 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؟



## بیش‌تر بخوانید

- ۱- الکتروشیمی، پرچهر افشانی، شهلا فیضی رودسری، چاپ اول، ۱۳۸۴، انتشارات محراب قلم.
- ۲- الکتروشیمی، بهزاد پاکروح، چاپ نخست، ۱۳۸۴، انتشارات اندیشه‌سرا.



## واژه‌نامه

<p>۸۲ پوشاندن سطح یک جسم با لایه‌ی نازکی از یک فلز به کمک یک سلول الکترولیتی</p>	<p>electroplating</p>	<p>آبکاری</p>
<p>۵۰ هرگونه واکنش شیمیایی که در آن آب، یکی از واکنش دهنده‌ها است.</p>	<p>hydrolysis</p>	<p>آبکافت</p>
<p>۴۹ ماده‌ای که می‌تواند در برخی واکنش‌ها مانند اسید و در برخی دیگر شبیه باز رفتار کند. اگر این ماده یک هیدروکسید باشد واژه‌ی آمفوتر و در موارد کلی واژه‌ی آمفی‌پروتیک به کار می‌رود.</p>	<p>amphoteric (amphiprotic)</p>	<p>آمفوتر</p>
<p>۸۹ الکترودی که در سطح آن عمل اکسایش روی می‌دهد.</p>	<p>anode</p>	<p>آند</p>
<p>۴۸ ماده‌ای که مزه‌ی ترش داشته باشد و در واکنش با بازها نمک تولید کند.</p>	<p>acid</p>	<p>اسید</p>
<p>۵۱ ماده‌ای که با حل شدن در آب غلظت یون هیدرونیوم (<math>H_3O^+</math>) را افزایش می‌دهد.</p>	<p>Arrhenius acid</p>	<p>اسید آرنیوس</p>
<p>۵۹ اسید لوری - برونستدی که پس از حل شدن در آب یک پروتون آزاد کند.</p>	<p>monoprotic acid</p>	<p>اسید تک پروتون دار</p>
<p>۷۷ کربوکسیلیک اسیدی که شامل زنجیرهای ۱۴ تا ۱۸ کربنی سیر شده یا سیر نشده‌ی بدون شاخه است.</p>	<p>fatty acid</p>	<p>اسید چرب</p>
<p>۵۹ اسید لوری - برونستدی که پس از حل شدن در آب بتواند بیش از یک پروتون آزاد کند.</p>	<p>polyprotic acid</p>	<p>اسید چند پروتون دار</p>
<p>۵۳ ماده‌ای که می‌تواند پروتون (<math>H^+</math>) از دست بدهد.</p>	<p>Lowry and Brønsted acid</p>	<p>اسید لوری - برونستد</p>
<p>۵۵ ماده‌ای که دارای اوربیتال خالی است و می‌تواند جفت الکترون ناپیوندی بپذیرد.</p>	<p>Lewis acid</p>	<p>اسید لوویس</p>
<p>۵۰ گونه‌ای است که طی فرایندی برگشت پذیر با دادن پروتون به یک باز به دست می‌آید.</p>	<p>conjugate acid</p>	<p>اسید مزدوج یک باز</p>
<p>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.</p>	<p>Le Chatelier principle</p>	<p>اصل لوشاتلیه</p>
<p>۸۲ فرایندی که طی آن اتم‌ها، یون‌ها یا مولکول‌ها الکترون از دست می‌دهند.</p>	<p>oxidation</p>	<p>اکسایش</p>
<p>۸۳ گونه‌ای است که در یک واکنش اکسایش - کاهش گونه‌ی دیگر را اکسید می‌کند.</p>	<p>oxidant</p>	<p>اکسنده</p>
<p>۵۱ اکسید نافلز، که در واکنش با آب غلظت یون هیدرونیوم را افزایش می‌دهد.</p>	<p>acidic oxide</p>	<p>اکسید اسیدی</p>
<p>۵۲ اکسید فلز، که در واکنش با آب غلظت یون هیدروکسید (<math>OH^-</math>) را افزایش می‌دهد.</p>	<p>basic oxide</p>	<p>اکسید بازی</p>

الکتروود	electrode	۸۸ رسانای الکترونی در یک سلول الکتروشیمیایی که جریان برق را به الکتروولیت وارد یا از آن خارج می‌کند.
<b>الکتروود استاندارد هیدروژن</b>		
	standard hydrogen electrode	۸۹ 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	۸۲ 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	۸۵ بیرونی‌ترین الکترون‌های یک اتم
انرژی فعال‌سازی	activation energy	۱۴ حداقل انرژی لازم برای شروع یک واکنش شیمیایی
باتری انباره‌ای	storage battery	۹۸ مجموعه‌ای از سلول‌های الکتروشیمیایی که به صورت پی در پی (سری) به هم متصل شده‌اند.
باز	base	۴۸ ماده‌ای که تلخ مزه که بر اثر واکنش با اسیدها نمک تولید می‌کند.
باز آرنیوس	Arrhenius base	۵۱ ماده‌ای که با حل شدن در آب غلظت یون هیدروکسید ( $\text{OH}^-$ ) را افزایش می‌دهد.
باز لوری-برونستد	Lowry and Brönsted base	۵۳ ماده‌ای که پروتون ( $\text{H}^+$ ) می‌پذیرد.
باز لوویس	Lewis base	۵۵ ماده‌ای که می‌تواند جفت الکترون در اختیار ماده‌ی دیگر بگذارد.
باز مزدوج یک اسید	conjugate base	۵۵ گونه‌ای است که طی فرایندی برگشت‌پذیر با گرفتن یک پروتون از یک اسید به دست می‌آید.
برقکافت	electrolysis	۸۲ تجزیه‌ی مواد شیمیایی بر اثر عبور دادن جریان الکتریکی از محلول یا مذاب آن‌ها
پتانسیل الکتروودی	electrode potential	۸۸ اختلاف پتانسیلی که بین تیغه‌ی فلزی (الکتروود) و محلول آبی دارای یون فلزی (الکتروولیت) به وجود می‌آید.
پتانسیل الکتروودی استاندارد	standard electrode potential	۹۰ اختلاف پتانسیلی است که میان تیغه‌ی فلزی (الکتروود) و محلول آبی دارای یون فلزی (الکتروولیت) با غلظت یک مولار در دمای $25^\circ\text{C}$ (شرایط استاندارد) وجود دارد و نسبت به نیم‌سلول استاندارد هیدروژن سنجیده می‌شود.
پتانسیل کاهش‌ی استاندارد	standard reduction potential	۹۰ پتانسیل الکتروودی استاندارد که برای فرایند کاهش (گونه کاهش یافته $\rightleftharpoons$ + ne گونه اکسایش یافته) گزارش می‌شود.
پل نمکی	salt bridge	۸۸ ابزاری که برای توازن بار الکتریکی در دو نیم‌سلول یک سلول الکتروشیمیایی استفاده می‌شود.
تصعید	sublimation	۵۱ تبدیل مستقیم یک جامد به گاز
تبادل	equilibrium	۲۵ حالتی در فرایندهای برگشت‌پذیر که سرعت فرایندهای رفت و برگشت با هم برابر است.
تبادل شیمیایی	chemical equilibrium	۲۳ حالتی در یک واکنش شیمیایی برگشت‌پذیر که در دمای ثابت سرعت واکنش‌های رفت و برگشت با یکدیگر برابر می‌شود.

۲۵	physical equilibrium	تبادل فیزیکی	حالتی در یک فرایند فیزیکی برگشت پذیر که سرعت فرایند رفت و برگشت با یک دیگر برابر می شود.
۳۰	heterogeneous equilibrium	تبادل ناهمگن	تبادلی که همه ی اجزای شرکت کننده در تبادل در یک فاز قرار ندارند.
۳۰	homogeneous equilibrium	تبادل همگن	تبادلی که همه ی اجزای شرکت کننده در تبادل در یک فاز قرار دارند.
۲۹	equilibrium constant	ثابت تبادل	عدد ثابتی است که از جایگزین کردن غلظت های تعادلی مواد شرکت کننده در واکنش، در عبارت ثابت تعادل به دست می آید.
۱۰	rate constant	ثابت سرعت واکنش	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.
۶۰	water ionization (dissociation) constant	ثابت یونش (تفکیک) آب	حاصل ضرب غلظت یون های $H_3O^+$ و $OH^-$ حاصل از خود-یونش آب در دمای معین
۵۷	acid ionization constant ( $K_a$ )	ثابت یونش اسیدی	مقدار ثابت تعادل برای یونش یک اسید در محلول آبی در دمای معین است.
۶۹	base ionization constant ( $K_b$ )	ثابت یونش باز	مقدار ثابت تعادل برای یونش یک باز در محلول آبی در دمای معین است.
۲۱	adsorption	جذب سطحی	فرایند جذب و نگاه داری مولکول های یک ماده ی جذب شده روی سطح یک ماده ی جامد
۲۱	chemisorption	جذب شیمیایی	نوعی جذب که ذره های ماده ی جذب شده با سطح ماده ی جذب کننده پیوند شیمیایی برقرار می کند.
۲۱	physical adsorption	جذب فیزیکی	نوعی جذب که ذره های ماده جذب شده تنها به کمک نیروهای ضعیف وان دروالسی روی سطح جذب و نگاه داری می شود.
۸۵	bonding pair electron	جفت الکترون پیوندی	دو الکترون جفت شده ای که در یک پیوند کووالانسی در میان دو اتم متصل به هم قرار می گیرند.
۸۵	lone pair electron	جفت الکترون ناپیوندی	دو الکترون جفت شده ای که روی یک اتم قرار دارد و می تواند در تشکیل پیوند داتیو شرکت کند.
۸	physical state	حالت فیزیکی	حالتی (جامد، مایع یا گاز) است که ماده می تواند داشته باشد.
۱۵	transition state	حالت گذار	پیچیده ای فعال، ساختار بسیار ناپایداری که در یک واکنش شیمیایی از برخورد ذره های واکنش دهنده پدید می آید.
۱۰۱	cathodic protection	حفاظت کاتدی	حفاظت یک فلز در برابر خوردگی از راه اتصال فلز به یک قطعه فلز واکنش پذیرتر
۳۷	reaction quotient	خارج قسمت واکنش	رابطه ای ریاضی است که نسبت حاصل ضرب غلظت های فراورده (ها) به توان ضرب استوکیومتری آن ها به حاصل ضرب غلظت های واکنش دهنده (ها) به توان ضرب استوکیومتری آن ها را نشان می دهد.
۵۴	autoionization of water	خود- یونش آب	فرایند انتقال پروتون ( $H^+$ ) میان دو مولکول آب که به ایجاد یون های هیدرونیوم ( $H_3O^+$ ) و هیدروکسید ( $OH^-$ ) می انجامد.
۸۲	corrosion	خوردگی	فرایندی است که طی آن یک فلز بر اثر یک واکنش شیمیایی تخریب می شود.
۲۱	radical	رادیکال	گونه ای فعال یک یا چند اتمی که دارای یک یا چند الکترون جفت نشده است.
۸۸	electronic conductor	رسانای الکترونی	ماده ای که جریان برق را به کمک جریان الکترون ها از خود عبور می دهد.

رسانای یونی	ionic conductor	۸۸ 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 واکنش‌دهنده (ها) یا فراورده (ها)، به زمان را نشان می‌دهد.
سری الکتروشیمیایی	electrochemical series	۹۱ فهرستی که در آن فلزها به ترتیب افزایش پتانسیل کاهشی استاندارد مرتب شده‌اند.
سلول الکتروشیمیایی	electrochemical cell	۸۸ دو نیم‌سلول که به وسیله‌ی رسانای الکترونی و یک پل نمکی به هم متصل هستند.
سلول الکترولیتی	electrolytic cell	۹۹ نوعی سلول الکتروشیمیایی است که با عبور جریان برق (انرژی الکتریکی) از آن یک تغییر شیمیایی روی می‌دهد.
سلول سوختی	fuel cell	۹۹ نوعی سلول گالوانی نوع اول است که انرژی الکتریکی از اکسایش یک سوخت گازی شکل مانند هیدروژن یا متان به دست می‌آید.
سلول غلظتی	concentration cell	۹۵ نوعی سلول الکتروشیمیایی که نیروی الکتروموتوری آن به اختلاف غلظت رسانای یونی موجود در دو نیم‌سلول وابسته است.
سلول گالوانی	galvanic cell	۹۸ نوعی سلول الکتروشیمیایی که طی یک واکنش شیمیایی انرژی الکتریکی تولید می‌کند.
سنجش حجمی	titration	۷۹ روشی است که طی آن از یک محلول برای تعیین غلظت محلول دیگر استفاده می‌شود.
سینتیک شیمیایی	chemical kinetics	۲ مبحثی از شیمی که درباره‌ی سرعت واکنش‌های شیمیایی و سازوکار آن‌ها گفت و گو می‌کند.
شناساگر	indicator	۵۰ 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 واکنش‌دهنده (ها) به توان ضریب استوکیومتری آن (ها) را در دمای معین نشان می‌دهد.
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 واکنش‌دهنده را نشان می‌دهد.
قلیا	alkali	۵۲ بازهایی هستند که در آب انحلال‌پذیرند.
کاتالیزگر	catalyst	۱۹ ماده‌ای که بر سرعت واکنش‌های شیمیایی میفزاید.
کاتالیزگر ناهمگن	heterogeneous catalyst	۲۰ کاتالیزگری است که با مواد واکنش‌دهنده هم‌فاز نیست.
کاتالیزگر همگن	homogeneous catalyst	۲۰ کاتالیزگری است که با مواد واکنش‌دهنده هم‌فاز است.
کاتد	cathode	۸۹ الکترودی که در سطح آن عمل کاهش روی می‌دهد.

کاهش	reduction	۸۲	فرایندی که طی آن اتم‌ها، یون‌ها یا مولکول‌ها الکترون دریافت می‌کنند.
کاهنده	reductant	۸۳	گونه‌ای است که در یک واکنش اکسایش-کاهش گونه‌ی دیگر را کاهش می‌دهد.
محللول بافر	buffer solution	۷۳	محللولی که علی‌رغم افزایش یون‌های هیدرونیوم و هیدروکسید به آن، در برابر تغییر pH مقاومت می‌کند.

#### مرحله‌ی تعیین‌کننده سرعت

	rate determining step	۱۸	کندترین مرحله‌ی 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 می‌کند.
نظریه‌ی برخورد	collision theory	۱۱	بر طبق این نظریه یک واکنش شیمیایی هنگامی روی می‌دهد که بین ذره‌های واکنش دهنده برخوردی مؤثر صورت گیرد.
نقطه‌ی پایانی	end point	۷۹	حجمی از محللول استاندارد در سنجش حجمی است که تا هنگام تغییر رنگ شناساگر (به دلیل تغییر pH محللول) مصرف می‌شود.
نقطه‌ی هم‌ارزی	equivalence point	۸۰	حجمی از محللول استاندارد در سنجش حجمی است که براساس محاسبه‌های استوکیومتری برای یک واکنش کامل لازم است.
نمک خنثی	neutral salt	۷۲	نمکی که pH محللول آبی آن ۷ است.
نیروی الکتروموتوری	electromotive force	۹۱	اختلاف پتانسیل الکترودی استاندارد دو نیم سلول یک سلول الکتروشیمیایی
نیم سلول	half-cell	۸۸	نیمی از یک سلول الکتروشیمیایی که الکتروود و الکترولیت را شامل می‌شود.
نیم واکنش	half-reaction	۸۳	واکنشی است که در یک نیم سلول روی می‌دهد.
واکنش اکسایش-کاهش	oxidation - reduction reaction	۸۲	واکنشی که در آن یک یا چند الکترون از گونه‌ای به گونه دیگر منتقل می‌شود.
واکنش الکتروودی	electrode reaction	۸۸	واکنش اکسایش یا کاهش که در مرز میان رسانای الکترونی و رسانای یونی روی می‌دهد.
واکنش برگشت پذیر	reversible reaction	۱۵	واکنشی است که می‌تواند در دو جهت (رفت و برگشت) پیشرفت کند.
واکنش برگشت ناپذیر	irreversible reaction	۲۳	واکنشی است که تنها در یک جهت پیش می‌رود.
واکنش بنیادی	elementary reaction	۱۸	واکنشی که در آن فرآورده از برخورد مستقیم واکنش دهنده‌ها به دست می‌آید.
واکنش چندمرحله‌ای	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 همه‌ی یون هیدرونیوم تولیدی اسید با همه‌ی یون‌های هیدروکسید تولیدی باز واکنش می‌دهد.
واکنش کامل	complete reaction	۳۵	واکنشی که در آن ثابت تعادل بسیار بزرگ است و بیش‌تر واکنش دهنده (ها) به فرآورده (ها) تبدیل می‌شود.
واکنش گرماگیر	endothermic reaction	۱۶	واکنشی که طی آن گرما جذب شود.

