

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

شیمی (۲)

رشته متالورژی

زمینه صنعت

شاخه آموزش فنی و حرفه ای

شماره درس ۲۳۳۱

ملاردی، محمدرضا	۵۴۰
شیمی (۲) / مؤلفان: محمدرضا ملاردی، با همکاری عباس غلامی، مرضیه گُرد. - [ویرایش دوم] / بازسازی و تجدیدنظر: کمیسیون برنامه ریزی و تألیف رشته متالورژی. - تهران: شرکت چاپ و نشر کتابهای درسی ایران، ۱۳۹۵.	ش ۷۴۷ م ۱۳۹۵
۱۲۶ ص. : مصور. - (آموزش فنی و حرفه ای؛ شماره درس ۲۳۳۱)	
متون درسی رشته متالورژی، زمینه صنعت.	
۱. شیمی. الف. غلامی، عباس. ب. گُرد، مرضیه. ج. ایران. وزارت آموزش و پرورش. کمیسیون برنامه ریزی و تألیف رشته متالورژی. د. عنوان. ه. فروست.	

همکاران محترم و دانش‌آموزان عزیز :

پیشنهادات و نظرات خود را درباره محتوای این کتاب به نشانی
تهران- صندوق پستی شماره ۴۸۷۴/۱۵ دفتر تألیف کتابهای درسی فنی و
حرفه‌ای و کاردانش، ارسال فرمایند.

info@tvoccd.sch.ir

پیام‌نگار (ایمیل)

www.tvoccd.sch.ir

وب‌گاه (وب‌سایت)

این کتاب با توجه به برنامه سالی- واحدی در آذرماه سال ۱۳۷۹ توسط کمیسیون تخصصی برنامه‌ریزی
و تألیف رشته متالورژی بازسازی و تجدیدنظر گردید.

وزارت آموزش و پرورش

سازمان پژوهش و برنامه‌ریزی آموزشی

برنامه‌ریزی محتوا و نظارت بر تألیف : دفتر تألیف کتابهای درسی فنی و حرفه‌ای و کاردانش

نام کتاب : شیمی (۲) - ۴۷۲/۷

مؤلف : محمدرضا ملاردی، با همکاری عباس غلامی، مرضیه‌گرد

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

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

تلفن : ۸۸۸۳۱۱۶۱-۹، دورنگار : ۸۸۳۰۹۲۶۶، کدپستی : ۱۵۸۴۷۴۷۳۵۹،

وب‌سایت : www.chap.sch.ir

صفحه‌آرا : طرفة سہائی

طراح جلد : طاهره حسن‌زاده

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

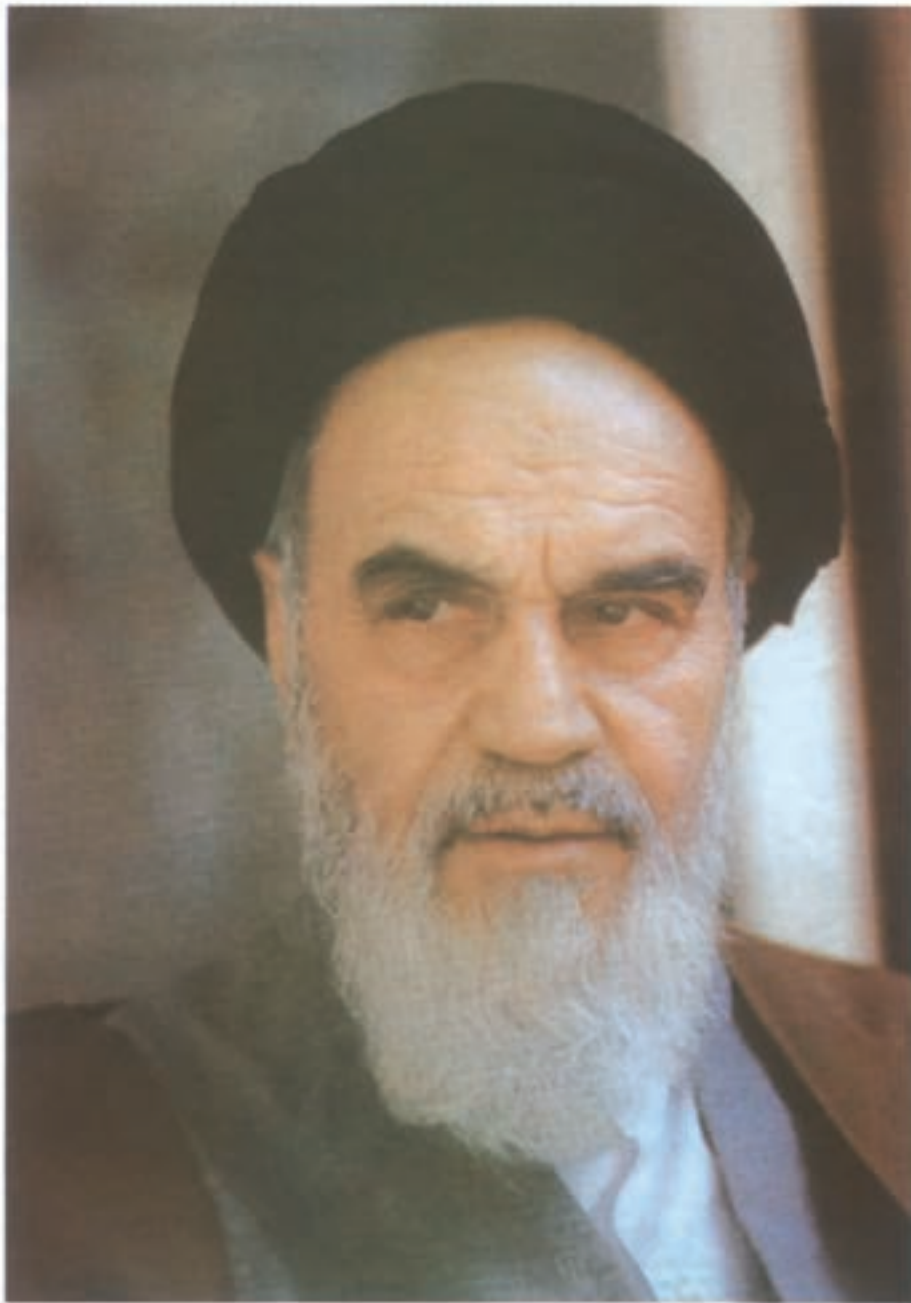
تلفن : ۴۴۹۸۵۱۶۱-۵، دورنگار : ۴۴۹۸۵۱۶۰، صندوق پستی : ۳۷۵۱۵-۱۳۹

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

سال انتشار : ۱۳۹۵

حق چاپ محفوظ است.

شابک ۹۶۴-۰۵-۰۲۱۴-۶ ISBN 964-05-0214-6



اول باید اخلاصتان را قوی بکنید، ایمانتان را قوی بکنید، ... و این اخلاص و ایمان، شما را تقویت می کند و روحیه شما را بالا می برد و نیروی شما جوری می شود که هیچ قدرتی نمی تواند (با شما) مقابله کند.

امام خمینی «ره»

فهرست

۱۷	۱-۱- پیوند کووالانسی	۱	-مقدمه
۱۷	۱-۲- انرژی پیوند	۲	-هدفهای کلی
۱۸	۱-۳- طول پیوند		
	۱-۴- نمایش پیوند کووالانسی بین اتمهای دیگر		
۱۸	۱-۱۵- مفهوم الکترونگاتیوی اتم		بخش اوگ : شیمی عمومی پایه
۲۰	۱-۱۶- پیوندهای قطبی و غیرقطبی		
۲۰	۱-۱۷- مولکولهای قطبی و غیرقطبی		فصل اوگ : ساختار اتم ، جدول تناوبی و مروری بر
۲۱	۱-۱۸- پیوند فلزی	۶	پیوندهای شیمیایی
۲۳	۱-۱۹- نیروهای وان دروالسی	۶	۱-۱- هدفهای رفتاری
۲۴	۱-۲۰- پیوند هیدروژنی	۶	۲-۱- اشاره ای به ذرات بنیادی اتم
۲۶	منابع برای مطالعه بیشتر	۷	۳-۱- مفهوم عدد اتمی یک عنصر
۲۶	پریش و تمرین	۸	۴-۱- مفهوم عدد جرمی
		۸	۵-۱- اتمهای ایزوتوپ
		۹	۶-۱- مدل اتمی بوهر
	فصل دوم : تغییر انرژی در واکنشهای شیمیایی و اندازه گیری آن	۹	۷-۱- اشاره ای به ترازهای فرعی انرژی
۲۹	۱-۱- هدفهای رفتاری	۱۰	۸-۱- مروری بر جدول تناوبی عنصرها
۲۹	۲-۲- انرژی مواد و تغییر آنها در واکنشهای شیمیایی	۱۲	۹-۱- ارتباط جدول تناوبی با آرایش الکترونی
۲۹	۳-۲- مفهوم انرژی درونی ماده	۱۴	عنصرها
			۱۰-۱- پیوند یونی و توجیه برخی خواص
		۱۵	جامدهای یونی بر اساس آن

۵۵	۱-۴- هدفهای رفتاری	۳۱	۲-۴- مفهوم آنتالپی
۵۵	۲-۴- مفهوم قدیمی اکسایش - کاهش	۳۱	۲-۵- واکنشهای گرمازا و واکنشهای گرماگیر
	۳-۴- مفهوم اکسایش - کاهش از دیدگاه مبادله	۳۲	۲-۶- محاسبه گرمای واکنش
۵۶	الکترون	۳۴	پرسش و تمرین
۵۸	۴-۴- مفهوم عدد اکسایش		
	۴-۵- موازنه معادله واکنشهای اکسایش -	۳۵	فصل سوم : سرعت واکنشهای شیمیایی - تعادلها
۵۹	کاهش	۳۵	۳-۱- هدفهای رفتاری
	۴-۶- رقابت عنصرها برای تبادل	۳۵	۳-۲- آشنایی با مفهوم سرعت واکنشها
۶۰	الکترون	۳۳-۳	۳-۳- برخورد مولکولها و نقش آنها در سرعت
۶۳	۴-۷- پیل الکتروشیمیایی		واکنشها
۶۴	۴-۸- الکترولیز	۳۸	۳-۴- نقش دما در سرعت واکنش
۶۷	۴-۹- زنگ زدن آهن و خوردگی فلزات	۳۳-۵	۳-۵- مفهوم کاتالیزور و نقش آن در سرعت
۶۹	منابع برای مطالعه بیشتر	۳۸	واکنش
۶۹	پرسش و تمرین	۳۳-۶	۳-۶- تأثیر غلظت مواد بر سرعت
		۴۰	واکنشها
	فصل پنجم : محلولها، تعادلهای یونی، اسید و	۳۳-۷	۳-۷- تأثیر نوع مواد و سطح تماس مواد در
۷۱	باز	۴۰	سرعت واکنش بین آنها
۷۱	۵-۱- هدفهای رفتاری	۳۳-۸	۳-۸- واکنشهای برگشت پذیر
	۵-۲- یادآوری چند مفهوم درباره	۴۱	۳-۹- مفهوم حالت تعادل
۷۱	محلول	۴۲	۳-۱۰- بررسی تعادلهای فیزیکی
	۵-۳- تأثیر ماده حل شده بر خواص	۴۳	۳-۱۱- نمونه ای از تعادل شیمیایی
۷۳	حلال	۴۴	۳-۱۲- عوامل مؤثر بر تعادل
۷۵	۵-۴- الکترولیتهای قوی و ضعیف	۴۴	۳-۱۳- تأثیر دما بر تعادل
۷۸	۵-۵- یونیزاسیون آب، اسید و باز	۴۴	۳-۱۴- تأثیر غلظت مواد بر تعادل
۷۹	۵-۶- مفهوم اسید و باز آرنیوس	۴۵	۳-۱۵- تأثیر فشار بر تعادلها
	۵-۷- نظریه برونشتد و لوری درباره اسید و	۳۳-۱۶	۳-۱۶- مفهوم ثابت تعادل، محاسبه ثابت
۸۱	باز	۴۶	تعادلها
۸۲	۵-۸- هیدرولیز	۴۸	منابع برای مطالعه بیشتر
	۵-۹- مواد نامحلول، ثابت حاصلضرب	۴۸	پرسش و تمرین
۸۳	حلالیت		
۸۴	۵-۱۰- واکنشهای کامل و تعادلی		
۸۴	پرسش و تمرین	۵۵	فصل چهارم : اکسایش - کاهش و مقدمات الکتروشیمی

بخش دوم : شیمی معدنی

فصل ششم : بررسی برخی نافلزات متداول و ترکیبهای

۸۸	مهم آنها
۸۸	۱-۶- هدفهای رفتاری
	۲-۶- کلر (Cl _۲) ، عدد اتمی ۱۷ ، جرم اتمی ۳۵/۵
۸۹	
۹۰	۳-۶- اسید هیدروکلریک
۹۱	۴-۶- گوگرد و ترکیبات مهم آن
۹۴	۵-۶- آمونیاک
۹۶	۶-۶- اسید ارتوفسفریک
۹۶	۷-۶- کربن در طبیعت
۹۷	۸-۶- سیلیس و سیلیکاتها
۹۸	پرسش و تمرین

فصل هفتم : اصول کلی استخراج فلزات

۹۹	۱-۷- هدفهای رفتاری
۹۹	

۹۹	۲-۷- وجود فلزات در طبیعت
	۳-۷- تفاوت مفاهیم کانه (سنگ معدن) و

۱۰۰	کانی (ترکیب معدنی طبیعی)
-----	--------------------------

	۴-۷- کانه های (سنگ معدنهای) مهم
--	---------------------------------

۱۰۰	فلزات
-----	-------

	۵-۷- اصول استخراج فلزات
--	-------------------------

۱۰۱	(متالورژی)
-----	------------

۱۰۴	منابع برای مطالعه بیشتر
-----	-------------------------

۱۰۴	پرسش و تمرین
-----	--------------

فصل هشتم : بررسی برخی فلزات متداول و ترکیبهای

۱۰۶	مهم آنها
-----	----------

۱۰۶	۱-۸- هدفهای رفتاری
-----	--------------------

۱۲۴	پرسش و تمرین
-----	--------------

۱۲۶	منابع
-----	-------

مقدمه

موضوع این کتاب، شیمی عمومی پایه برای رشته متالورژی است. آموزش مطالب این کتاب، حائز اهمیت بسیاری است؛ زیرا دانش آموزان را با مفاهیم اولیه و دانستنیهای پایه و زیربنایی شیمی آشنا کرده، نیاز آنها را به دانش شیمی در دروسهای دیگر، تأمین می کند. آنها را با نقش و اهمیت شیمی و کاربرد بسیاری از مواد شیمیایی در زندگی آشنایی سازد و راه را برای وارد شدن آنها در صنایع وابسته به شیمی و متالورژی هموار می کند. همچنین زمینه ساز ادامه تحصیل در مقاطع بالاتر در این رشته تحصیلی می باشد. مطالب این کتاب در دو بخش به شرح زیر تنظیم شده است:

بخش اول - شیمی عمومی که شامل پنج فصل است: فصل اول - ساختار اتم، جدول تناوبی و مروری بر پیوندهای شیمیایی؛ فصل دوم - تغییر انرژی در واکنشهای شیمیایی و اندازه گیری آن؛ فصل سوم - سرعت واکنشهای شیمیایی و تعادلها؛ فصل چهارم - اکسایش - کاهش و مقدمات الکتروشیمی؛ فصل پنجم - تعادلهای یونی، اسید و باز.

بخش دوم - شیمی معدنی که شامل سه فصل است: فصل اول - بررسی برخی نافلزهای متداول و ترکیبهای مهم آنها؛ فصل دوم - اصول کلی استخراج فلزات؛ فصل سوم - بررسی برخی فلزهای متداول و ترکیبهای مهم آنها.

مطالب این کتاب، با زبانی ساده و روان بیان شده و در پایان هر فصل، منابعی قابل دسترسی، برای مطالعه بیشتر دانش آموزان پیشنهاد شده است. سپس برای پیگیری و درک بهتر مطالب، پرسشها و تمرینهای مناسبی آورده شده است.

به همکاران گرامی و مدرّسان ارجمند این کتاب توصیه می شود که منحصراً موضوعات متن این کتاب را تدریس کنند. از جزوه گفتن و مطرح کردن مطالب خارج از برنامه و دور از هدفهای رفتاری این کتاب، خودداری نمایند. باشد که بدین وسیله، آموزش مطالب این کتاب در همه هنرستانهای کشور به طور یکسان و یکنواخت صورت گیرد. همچنین از همکاران گرامی می خواهیم که دانش آموزان را به حفظ جدولها و ادار نکنند.

سعی شده است که حداقل فرمولها و معادله های شیمیایی لازم در این کتاب آورده شود. از این رو، فراگرفتن آنها برای دانش آموزان لازم به نظر می رسد. زیرا در نظام آموزش قبلی که تکیه بر جنبه های تئوری شیمی و بی توجهی نسبت به فرمول نویسی، راه افراط در پیش گرفته شده بود، دانش آموزان از نظر فرمول نویسی که رکنی اساسی در آموزش شیمی در دوره دبیرستان است، بیش از حد معمول ضعیف بار آمده بودند.

امید است که با رعایت نکات بالا و با تلاش همکاران در تدریس هر چه بهتر مطالب این کتاب، فرزندان برومندی با توشه علمی و مهارت بیشتر که ایران اسلامی به وجود آنها سخت نیازمند است، تربیت شوند.

مؤلف

هدفهای کلی

در پایان این کتاب، فراگیر خواهد توانست:

در بخش شیمی عمومی

- به اجزای تشکیل دهنده اتم و ساختار آن پی ببرد.
 - با جدول تناوبی عنصرها و ارتباط آن با آرایش الکترونی عنصرها، آشنایی کافی پیدا کند تا بتواند براساس آن به تشابه خواص گروهی عنصرها پی ببرد.
 - مفهوم پیوند شیمیایی را درک کند و انواع پیوندهای شیمیایی را با دید بازتری بشناسد.
 - منشأ انرژی مواد را بشناسد و به تغییر انرژی مواد در واکنشهای شیمیایی پی ببرد.
 - واکنشهای گرمازا و گرماگیر را بشناسد و مقدار گرمای حاصل از انجام یک واکنش را حساب کند.
 - مفهوم سرعت واکنش را درک کند و با واکنشهایی که در محیط زندگی با سرعتهای کم و زیاد انجام می گیرند، آشنا شود.
 - با عوامل مؤثر در سرعت واکنشها، بویژه کاتالیزورها، آشنا شود.
 - با واکنشهای برگشت پذیر و تعادلی و تفاوت آنها آشنا شود.
 - عوامل مؤثر در جابجا شدن تعادلها شیمیایی را بشناسد.
- مفاهیم اکسایش، کاهش، عدد اکسایش و واکنشهای اکسایش-کاهش را درک کند.

- با پیل الکتروشیمیایی، طرز کار و کاربردهای آن آشنا شود.
- مفهوم الکترولیز را درک کند و به کاربردهای مهم آن در صنعت پی ببرد.
- با مفهوم زنگ زدن و خوردگی فلزات و راههای جلوگیری از آنها آشنا شود.
- با مفاهیم جدیدی مانند یونیزاسیون الکترولیتها، آشنا شود.

در بخش شیمی معدنی

- با برخی عنصرهای نافلز مانند کلر، گوگرد، نیتروژن، فسفر، سیلیسیم، روش تهیه، خواص مهم فیزیکی و شیمیایی، کاربردها و برخی ترکیبهای مهم آنها آشنا شود.
- با مفاهیمی مانند کانه، کانی و تغلیظ سنگ معدن آشنا شود. سنگ معدنهای مهم فلزات را بشناسد.
- با اصول استخراج فلز از سنگ معدن آشنا شود.
- چگونگی وجود چند فلز مهم مانند سدیم، منیزیم، آلومینیم، سرب، روی، آهن، نیکل، مس، کروم، منگنز، روش تهیه، خواص مهم فیزیکی و شیمیایی و کاربردهای مهم آنها را بداند.

بخش اوّل

شیمی عمومی پایه

ساختار اتم، جدول تناوبی و مروری بر پیوندهای شیمیایی

۱-۱- هدفهای رفتاری : در پایان این فصل، از فراگیر انتظار می رود:

- با درک مفهوم عدد اتمی و عدد جرمی یک اتم، تعداد الکترونها، پروتونها و نوترونهای آن را محاسبه کند.

- آرایش الکترونی اتم را براساس مدل اتمی بوهر رسم کند.

- با درک مفهوم ترازهای اصلی و فرعی انرژی در اتم، آرایش الکترونی اتم بیست عنصر اول را براساس ترازهای فرعی رسم کند.

- مفهوم دوره و گروه را در جدول تناوبی توضیح دهد و موقعیت کلی گروههای اصلی و واسطه را تشریح کند. موقعیت فلزات قلیایی، قلیایی خاکی و نافلزات هالوژن را توصیف کند و هر گروه از عنصرهای اصلی را با ذکر نام و نشانه شیمیایی یک یا دو عنصر اول آنها نام ببرد.

- آرایش الکترونی لایه ظرفیت اتم چند عنصر اول گروههای اصلی را بنویسد و براساس آن تشابه خواص عنصرها در گروهها را شرح دهد.

- آرایش الکترونی لایه ظرفیت اتم عنصرهای دوره دوم یا سوم را بنویسد و براساس آن، روند تغییر تدریجی خواص عنصرها از فلزی به نافلزی را از چپ به راست در دورهها توضیح دهد.

- به ماهیت پیوند یونی پی ببرد و براساس آن بتواند خواص متعارف جامدهای یونی (از جمله خرد شدن بلور نمک طعام بر اثر ضربه) را توجیه کند.

- مفاهیم پیوند کووالانسی بین دو اتم، طول و انرژی پیوند را توضیح دهد.
- با رسم مدل الکترون-نقطه ای پیوند کووالانسی بین دو اتم در مولکولهای مانند H_2 و HCl ، مفهوم الکترونگاتیوی آنها را شرح دهد. با بررسی جدول الکترونگاتیوی عنصرها، تفاوت بین فلزات و نافلزات را از نظر الکترونگاتیوی توضیح دهد.

- روند تغییر الکترونگاتیوی عنصرها را در دوره سوم و نیز در گروه فلزات قلیایی و گروه نافلزات هالوژن مشخص کند.

- براساس الکترونگاتیوی عنصرها، قطبی یا غیرقطبی بودن پیوند کووالانسی

بین دو اتم، مثلاً در مولکولهای H_2 ، Cl_2 ، O_2 ، HCl ، H_2O و NH_3 را تشخیص دهد.

- غیر قطبی بودن مولکولهایی مانند BeF_2 ، BF_3 و CH_4 و یا قطبی بودن مولکولهایی مانند H_2O و NH_3 را با ترسیم ساختار هندسی آنها توجیه کند.
- مفهوم پیوند فلزی را بیان کند و براساس آن برخی خواص فلزات مانند رسانایی الکتریکی، چکش خوار بودن و قابلیت تغییر شکل یافتن آنها را توضیح دهد.

- مفهوم نیروهای وان دروالسی بین مولکولهای مواد قطبی و غیر قطبی را توضیح دهد و براساس آن، امکان مایع یا جامد شدن موادی مانند کلرید هیدروژن، برم و ید را توجیه کند.

- با مقایسه دمای ذوب و جوش موادی مانند کلر، برم و ید، به تفاوت میزان نیروهای بین مولکولی آنها پی ببرد و ارتباط آن را با حجم مولکولی این مواد توضیح دهد.

- چگونگی تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکولهای موادی مانند آب، فلئورید هیدروژن و آمونیاک را توضیح دهد. خواص غیر عادی آب، مانند بالا بودن نسبی دماهای جوش و انجماد و زیاد بودن کشش سطحی آن به هنگام یخ زدن را براساس تشکیل پیوند هیدروژنی توجیه کند.

۱-۲- اشاره ای به ذرات بنیادی اتم

اتم از سه نوع ذره بنیادی به نامهای الکترون، پروتون و نوترون تشکیل یافته است. ویژگیهای این سه نوع ذره در جدول ۱-۱ گردآوری شده است. بررسی داده های این جدول، نشان می دهد که نوترون، ذره آبی خنثی است، اما الکترون و پروتون ذره های باردارند. بارهای الکتریکی الکترون و پروتون از لحاظ قدر مطلق با هم برابرند؛ اما علامت آنها متفاوت است (در مورد الکترون، منفی و در مورد پروتون، مثبت است). در اتم خنثی، تعداد پروتونها و الکترونها با هم برابرند. بنابراین، اتم در مجموع یک ذره خنثی است. چرا؟. تعداد نوترونها، تنها در برخی از اتمهای سبک با تعداد پروتونها برابر است. در غالب اتمها، تعداد نوترونها از تعداد پروتونها بیشتر است. پروتونها و نوترونها، هسته اتم را می سازند و حجم بسیار اندکی را در اتم اشغال می کنند. الکترونها در فضای اطراف هسته اتم به دور آن می چرخند.

جدول ۱-۱- ویژگیهای ذرات بنیادی اتم

نام ذره	علامت	بار الکتریکی		جرم	
		بر حسب کولن	بار نسبی	بر حسب واحد کربنی ^۱	بر حسب گرم
الکترون	e ⁻	-1/6 × 10 ⁻¹⁹	+1	0/00055	9/11 × 10 ⁻²⁸
پروتون	p ⁺	+1/6 × 10 ⁻¹⁹	-1	1/00728	1/673 × 10 ⁻²⁴
نوترون	n ⁰	.	.	1/00867	1/675 × 10 ⁻²⁴

۱-۳- مفهوم عدد اتمی یک عنصر

تعداد پروتونهای اتم هر عنصر را عدد اتمی^۲ آن عنصر می نامند و آن را با Z مشخص می کنند و در سمت چپ و پایین نشانه شیمیایی آن عنصر قرار می دهند. مثلاً اتم سدیم را که ۱۱ پروتون دارد (Z=۱۱) با ^{۱۱}Na نشان می دهند. در مورد هر اتم خنثی، عدد اتمی (Z) نماینده تعداد الکترونها نیز می باشد.

۱-۴- مفهوم عدد جرمی^۳

مجموع تعداد پروتونها و نوترونهای هر اتم را «عدد جرمی» آن می نامند و با A نشان می دهند. اگر تعداد نوترونها با N نشان داده شود، می توان نوشت:

$$A = Z + N \quad (1-1)$$

عدد جرمی هر اتم را معمولاً در سمت چپ و بالای نشانه شیمیایی آن می نویسند. مثلاً، اتم سدیم که ۱۱ پروتون و ۱۲ نوترون دارد، دارای عدد جرمی ۲۳ است و آن را با ^{۲۳}Na نشان می دهند.

۱-۵- اتمهای ایزوتوپ

اتمهای مختلف یک عنصر را که عدد اتمی یکسان، اما عدد جرمی متفاوت

۱- هر واحد کربنی $1/6605 \times 10^{-24}$ گرم است.

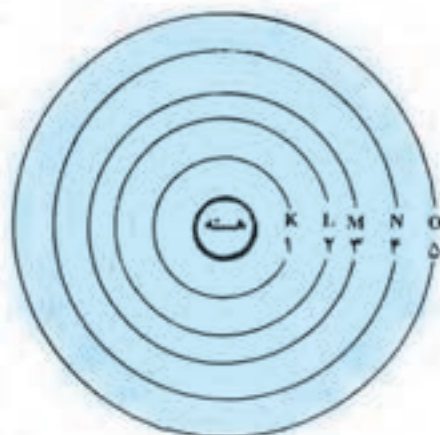
۲- Atomic number

۳- Mass number

دارند، اصطلاحاً «اتمهای ایزوتوپ» می نامند. مانند اتمهای ^{12}C ، ^{13}C و ^{14}C یا اتمهای ^{16}O ، ^{17}O و ^{18}O .

۱-۶- مدل اتمی بوهر

بوهر^۱ دانشمند معروف دانمارکی، در ۱۹۱۳ به منظور توجیه خواص اتم، مدل ساده‌ای برای ساختار آن ارائه داد. براساس این مدل، در اطراف هسته اتم، چندین مسیر دایره‌ای مشخص (که هسته مرکز آنهاست) با فاصله‌های معین به نام «مدارهای الکترونی»^۲ می‌توان در نظر گرفت. الکترون‌ها مجازند که تنها روی این مدارها به دور هسته بچرخند. از این رو این مدارها، «مدارهای مجاز» نامیده می‌شدند. این مدارها را به ترتیب فاصله آنها از هسته اتم با شماره‌های ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و... یا با حرفهای K, L, M, N, O, ... مطابق شکل ۱-۱ نشان می‌دهند. بعدها این مدارهای مجاز، «لایه‌های الکترونی»^۳ یا «سطوح



شکل ۱-۱- نمایش مدارهای مجاز الکترونی در مدل اتمی بوهر نامیده شدند.

بوهر

در هر یک از این مدارهای مجاز، تعداد معینی الکترون می‌توانند به دور هسته اتم بچرخند. مثلاً مدار اول (لایه K، $n=1$) گنجایش ۲ الکترون، مدار دوم (لایه L، $n=2$) گنجایش ۸ الکترون، مدار سوم (لایه M، $n=3$) حداکثر گنجایش ۱۸ الکترون را دارد.

بنابراین، در اتم هیدروژن، یک الکترون و در اتم هلیم ۲ الکترون در لایه K قرار می‌گیرند و این لایه پر می‌شود. در اتم لیتیم، سومین الکترون در لایه L وارد می‌شود و در نئون دهمین الکترون این لایه را پر می‌کند. در اتم سدیم، یازدهمین الکترون در لایه M وارد می‌شود و در اتم آرگن (عنصر هجدهم)، این لایه با ۸ الکترون اشغال می‌شود. در اتم پتاسیم، نوزدهمین الکترون در مدار چهارم (لایه N، $n=4$) وارد می‌شود و در عنصر کلسیم (بیستمین عنصر)، این لایه دارای ۲ الکترون می‌شود. در شکل ۱-۲، آرایش الکترونی اتمهای فلئور، فسفر و کلسیم براساس مدل اتمی بوهر، نشان داده شده است.

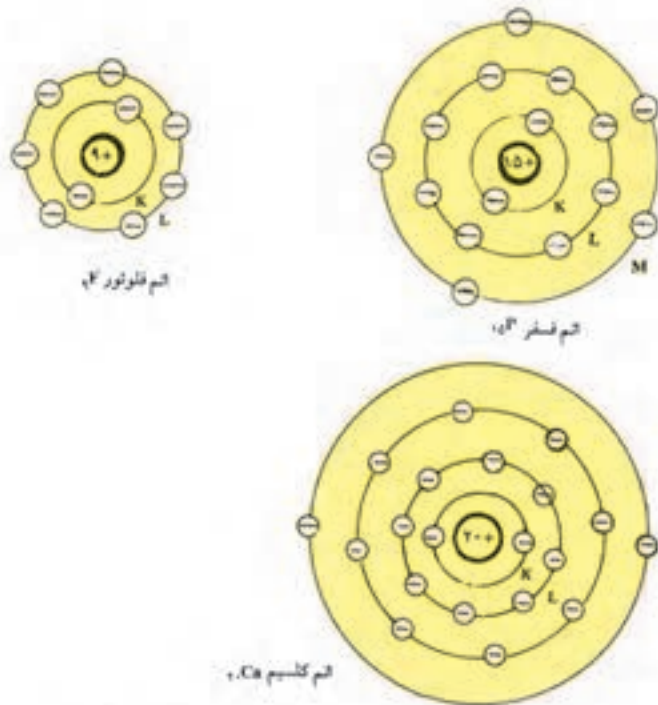
آخرین لایه الکترونی هر اتم به لایه ظرفیت^۴ موسوم است. همان‌طور که در شیمی ۱ آموخته‌اید، لایه ظرفیت اتم، اهمیت زیادی دارد. زیرا از روی آن می‌توان

۱- Bohr

۲- Orbits

۳- Electron shells

۴- Valence shell



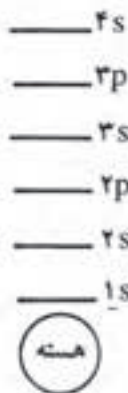
شکل ۲-۱- آرایش الکترونی اتمهای فلور، فسفر و کلسیم

- به ماهیت عنصر (فلز یا نافلز بودن)، ظرفیت و خواص دیگر آن پی برد.
- تمرین ۱-۱: عدد اتمی عنصر A برابر ۱ و عدد اتمی عنصر B برابر ۱۷ است:
- الف) آرایش الکترونی اتم این دو عنصر را بر اساس مدل بوهر بنویسید.
- ب) معلوم کنید که کدام فلز و کدام نافلز است؟
- ج) ظرفیت هر یک را معین کنید.

۷-۱- اشاره ای به ترازهای فرعی انرژی

با بررسیهای دقیقتری که توسط دانشمندان انجام گرفت، معلوم شد که به جز اولین لایه الکترونی (لایه K)، لایه های الکترونی (یا سطوح انرژی) دیگر در اتمها، هر یک شامل چند تراز فرعی انرژی اند. لایه اول (لایه K)، شامل یک تراز انرژی است. این تراز انرژی را که نزدیکترین تراز انرژی به هسته اتم است، تراز ۱s نامیده اند. لایه دوم (لایه L)، دارای دو تراز فرعی انرژی است که ترازهای ۲s و ۲p نامیده شده اند. لایه سوم (لایه M)، دارای سه تراز فرعی انرژی است که ترازهای ۳s، ۳p و ۳d می باشند. لایه چهارم (لایه N) نیز شامل ترازهای فرعی ۴s، ۴p، ۴d و ... می باشد.

ترتیب پر شدن این ترازها از الکترون (از پایین به بالا) تا عنصر بیستم چنین است:



این ترتیب را معمولاً به صورت $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ نشان می دهند.
 ترازهای فرعی s هر یک با ۲ الکترون و ترازهای فرعی p هر یک با ۶ الکترون
 پر می شوند.
 آرایش الکترونی بیست عنصر اول با در نظر گرفتن ترازهای فرعی انرژی در
 جدول ۱-۲ نشان داده شده است.

جدول ۱-۲- آرایش الکترونی ۲۰ عنصر اول

عدد اتمی	عنصر	آرایش الکترونی
۱	H	$1s^1$
۲	He	$1s^2$
۳	Li	$1s^2, 2s^1$
۴	Be	$1s^2, 2s^2$
۵	B	$1s^2, 2s^2, 2p^1$
۶	C	$1s^2, 2s^2, 2p^2$
۷	N	$1s^2, 2s^2, 2p^3$
۸	O	$1s^2, 2s^2, 2p^4$
۹	F	$1s^2, 2s^2, 2p^5$
۱۰	Ne	$1s^2, 2s^2, 2p^6$
۱۱	Na	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$
۱۲	Mg	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2$
۱۳	Al	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^1$
۱۴	Si	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^2$
۱۵	P	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^3$
۱۶	S	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^4$
۱۷	Cl	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^5$
۱۸	Ar	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6$
۱۹	K	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^1$
۲۰	Ca	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2$

در نوشتن آرایش الکترونی عناصرها، گاهی برای اختصار، از نوشتن آرایش الکترونی گاز نجیب ماقبل صرف نظر می شود و تنها، نشانه شیمیایی آن در علامت [] قرار داده می شود. مثلاً آرایش الکترونی اتم فسفر را به صورت $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ نشان می دهند.

۸-۱- مروری بر جدول تناوبی عناصرها

اگر عناصرها، به ترتیب افزایش عدد اتمی، به دنبال یکدیگر قرار داده شوند، خواص آنها به طور تناوبی (دوره ای) تکرار می شود. مثلاً خواص عنصر هشتم، مشابه خواص عنصر اول، خواص عنصر نهم، مشابه خواص عنصر دوم و ... خواهد شد. دانشمندان بر اساس این تشابه خواص و تکرار تناوبی آنها، جدولی مطابق شکل ۳-۱ تنظیم کردند. این جدول را «جدول تناوبی» عناصرها نامیدند.

دوره تناوب

$n=1$	I H 1.008		عناصر واسطه																VIII 2 He 4.00	
$n=2$	IA 3 Li 6.94		IIA 4 Be 9.01												III A 5 B 10.8	IV A 6 C 12.01	V A 7 N 14.01	VIA 8 O 16.00	VII A 9 F 19.0	VIII A 10 Ne 20.2
$n=3$	11 Na 23.0		12 Mg 24.3		13 Al 27.0	14 Si 28.1	15 P 31.0	16 S 32.1	17 Cl 35.5	18 Ar 39.9										
$n=4$	19 K 39.1	20 Ca 40.1	21 Sc 45.0	22 Ti 47.9	23 V 50.9	24 Cr 52.0	25 Mn 54.9	26 Fe 55.8	27 Co 58.9	28 Ni 58.7	29 Cu 63.5	30 Zn 65.4	31 Ga 69.7	32 Ge 72.6	33 As 74.9	34 Se 79.0	35 Br 79.9	36 Kr 83.8		
$n=5$	37 Rb 85.5	38 Sr 87.6	39 Y 88.9	40 Zr 91.2	41 Nb 92.9	42 Mo 95.9	43 Tc (99)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3		
$n=6$	55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.9	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)		
$n=7$	87 Fr (223)	88 Ra (226)	89-103 Ac (227)	104 Ku 260	105 Ha	106	107	108												

$n=6$	لاتانیدها	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (147)	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
$n=7$	آکتینیدها	90 Th (232.0)	91 Pa (231)	92 U 238.0	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (249)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)

شکل ۳-۱. جدول تناوبی عناصرها

عناصرهایی که در یک ردیف افقی این جدول جای دارند، یک دوره (یا تناوب) را تشکیل می دهند. مثلاً، تناوب اول شامل دو عنصر هیدروژن و هلیم

۱. Periodic table

است. هشت عنصر بعدی از عنصر سوم (لیتیم) تا عنصر دهم (نتون) تناوب دوم را تشکیل می دهند.

تمرین ۲-۱: با توجه به شکل ۳-۱ معلوم کنید که الف) دوره چهارم از چند عنصر تشکیل شده است؟ ب) نام اولین و آخرین عنصر این دوره را بنویسید.

عنصرهایی که در هر ردیف قائم (ستون) این جدول قرار دارند، از نظر خواص شیمیایی با هم مشابهت دارند. از این رو یک گروه یا خانواده تناوبی، نامیده می شوند. مثلاً لیتیم، سدیم، پتاسیم و . . . که در ستون اوک این جدول قرار دارند، یک گروه از عنصرهای مشابه موسوم به گروه فلزات قلیایی را تشکیل می دهند.

گروههایی که در این جدول با A مشخص شده اند، گروههای عناصر اصلی اند. گروههایی که با B مشخص شده اند، گروههای عناصر واسطه^۱ نامیده می شوند. بنابراین، با توجه به شکل ۳-۱، روشن می شود که عنصرهای اصلی به هشت گروه تقسیم می شوند. دو گروه از آنها در سمت چپ و شش گروه دیگر در سمت راست جدول قرار دارند. عنصرهای واسطه در ۱۰ ستون، در بخش میانی جدول قرار دارند. خواص کلی عنصرهای واسطه و اصلی، متفاوت و از هم متمایز است.

عنصرهای واسطه، همگی فلزند. در میان عنصرهای اصلی، عنصرهای گروههای IA (غیر از هیدروژن)، IIA و IIIA (غیر از بور) فلزند. برخی عنصرهای پایینی گروههای اصلی دیگر نیز، فلز محسوب می شوند. مانند: قلع و سرب در گروه چهارم.

هیدروژن، بور، عنصرهای اصلی گروه چهارم (غیر از قلع، سرب و ژرمانیم)، گروه پنجم (غیر از آنتیموان و بیسموت)، گروه ششم (غیر از پولونیم) و همه عنصرهای اصلی گروههای هفتم و هشتم نافلزند.

عنصرهای گروه IA مانند لیتیم (Li)، سدیم (Na)، پتاسیم (K) و . . . به فلزات قلیایی و عنصرهای گروه IIA مانند بریلیم (Be)، منیزیم (Mg)، کلسیم (Ca) به فلزات قلیایی خاکی موسوم اند. فعالیت شیمیایی این فلزات، بسیار زیاد است (بسیار فعالند).

سومین گروه اصلی (گروه IIIA) شامل یک عنصر نافلزی بور (B) و عنصرهای فلزی آلومینیم (Al)، گالیوم (Ga) و . . . است.

چهارمین گروه اصلی (گروه IVA) شامل عنصرهای کربن (C) سیلیسیم (Si) و . . . می باشد.

^۱ Transition elements

پنجمین گروه اصلی (گروه VA) شامل عنصرهای نیتروژن (N)، فسفر (P) و ... است.

ششمین گروه (VIA)، شامل عنصرهای اکسیژن (O)، گوگرد (S) و ... است.

هفتمین گروه اصلی (گروه VIIA) شامل عنصرهای فلوئور (F)، کلر (Cl) و ... است. فعالترین نافلزها، در این گروه قرار دارند. عنصرهای این گروه را هالوژن^۱ (به معنی نمک‌زا یا نمک‌ساز) می‌نامند.

هشتمین گروه اصلی (گروه VIIIA) شامل عنصرهایی است که همگی گازی و نافلزند، مانند: هلیم (He)، نئون (Ne) و ... باید توجه داشت که در گذشته، عنصرهای این گروه گازهای کمیاب یا گازهای بی‌اثر نامیده می‌شدند اما امروزه توصیه می‌شود که آنها را گازهای نجیب^۲ بنامیم. زیرا برخی از آنها به ویژه زنون (Xe) دارای فعالیت شیمیایی قابل توجه است و چندین ترکیب نسبتاً پایدار از آن شناخته شده است.

تمرین ۳-۱: با استفاده از شکل ۳-۱، نام و نشانه شیمیایی اولین عنصر هر گروه اصلی را بنویسید.

تمرین ۴-۱: با استفاده از شکل ۳-۱، عنصرهای فلزی گروه‌های IVA، VA و VIA را مشخص کنید.

۹-۱- ارتباط جدول تناوبی با آرایش الکترونی عناصر

تا اینجا آموخته‌اید که عنصرهای هر گروه از جدول دوره‌ای، دارای خواص شیمیایی مشابهی هستند. حال، آرایش الکترونی عنصرهای یکی از گروه‌ها مثلاً، عنصرهای گروه IA مانند: لیتیم، سدیم و پتاسیم یا عنصرهای گروه VIIA مانند: فلوئور، کلر و برم را از جدول ۲-۱ در نظر بگیرید و با بررسی آنها به پرسشهای زیر پاسخ دهید.

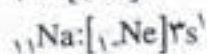
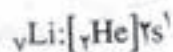
پرسش ۱-۱: چه وجه تشابهی بین آرایش الکترونی اتم عنصرهای هر گروه مشاهده می‌کنید؟

پرسش ۲-۱: از این وجه تشابه، به کدام نظام کلی و مهم می‌توانید پی ببرید؟

۱- Halogen

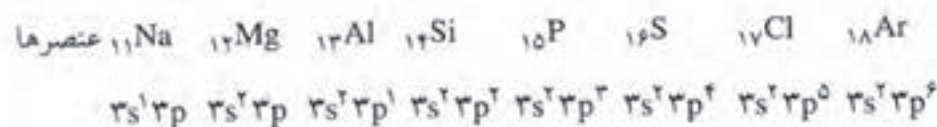
۲- Noble gases

این بررسی نشان می دهد که آرایش الکترونی لایه ظرفیت اتم عنصرهای هر گروه، مشابه یکدیگرند. مثلاً، در مورد سه عنصر گروه اول داریم:



همان طور که ملاحظه می شود، آرایش الکترونی لایه ظرفیت اتم این عنصرها مشابه یکدیگر (ns^1) است $(n \geq 1)$.

در مورد عنصرهای اصلی هر دوره، لایه ظرفیت تغییر نمی کند. مثلاً در همه عنصرهای دوره سوم، لایه سوم (M) ، لایه ظرفیت است. با افزایش عدد اتمی عنصرها، ترازهای فرعی انرژی، یکی پس از دیگری از الکترون اشغال و بتدریج بر تعداد بار مثبت هسته افزوده می شود. چرا؟ در نتیجه، جاذبه هسته بر لایه های الکترونی افزایش و حجم اتمها کاهش می یابد. با کاهش یافتن حجم اتمها، از فعالیت فلزی عنصرها کاسته شده، بر فعالیت نافلزی آنها افزوده می شود. این واقعیت را می توان در مورد عنصرهای دوره سوم به صورتی که در شکل ۴-۱ نشان داده شده است، مجسم کرد.



آرایش الکترونی لایه ظرفیت



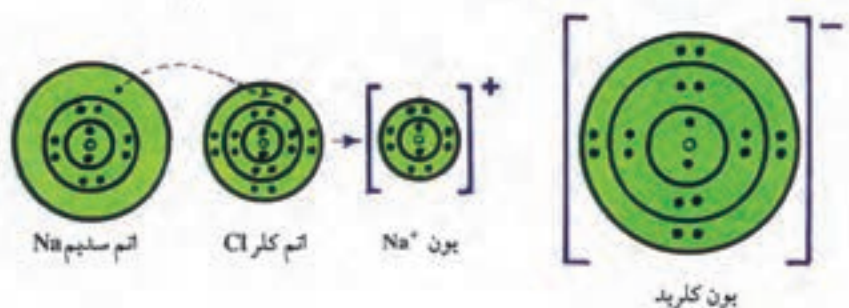
جهت کاهش اندازه اتم و افزایش خلصت نافلزی

شکل ۴-۱- روند تغییر خواص در عنصرهای دوره سوم

۱-۱- پیوند یونی و توجیه برخی خواص جامدهای یونی بر اساس آن

هرگاه یک فلز فعال مانند سدیم در مجاورت یک نافلز فعال مانند کلر قرار گیرد، اتم فلز تمایل دارد با جذب انرژی (گرما) الکترونهاى لایه ظرفیت خود را از دست بدهد. در این صورت به یون مثبت (کاتیون) تبدیل می شود و آرایش الکترونی گاز نجیب قبل از خود را پیدا می کند. در مقابل، اتم نافلز، تمایل دارد

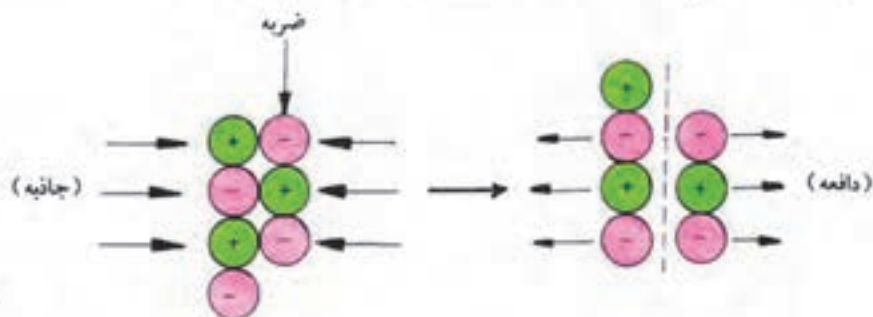
الکترونهاى لایه ظرفیت اتم فلز را جذب کرده، به یون منفی (آنیون) تبدیل شود. در این صورت آرایش الکترونی گاز نجیب بعد از خود را پیدا می کند. یونهاى مثبت و منفی حاصل، جذب یکدیگر می شوند. چرا؟ یا می گوییم که بین آنها پیوند یونی^۱ به وجود می آید. ماده حاصل را جامد یونی می نامند. برای نمونه، تشکیل پیوند یونی بین سدیم و کلر و به وجود آمدن جامد یونی NaCl را می توان به صورتی که در شکل ۵-۱ نشان داده شده است، تجسم کرد.



شکل ۵-۱- چگونگی تشکیل پیوند یونی بین سدیم و کلر

همان طور که در این شکل نشان داده شده است، اتم سدیم، یک الکترون لایه ظرفیت ($3s^1$) خود را به اتم کلر واگذار می کند. در نتیجه خود به کاتیون Na^+ و اتم کلر به آنیون Cl^- تبدیل می شود. سپس جاذبه الکتریکی بین بارهای ناهمنام این یونها، سبب پیوند آنها به یکدیگر و تشکیل NaCl می شود.

چون نیروی پیوند یونی نسبتاً قوی و تعداد این پیوندها در هر جامد یونی بسیار زیاد است، از این رو، جامدهای یونی مانند کلرید سدیم موادی سخت و دیرگدازند. اما در مقابل ضربه، شکننده اند و خرد می شوند. زیرا همان طور که در شکل ۶-۱ نشان داده شده است، ضربه، سبب جابجا شدن یونها و قرار گرفتن یونهاى همنام در مقابل یکدیگر می شود. در این صورت دافعه الکتریکی بارهای همنام، آنها را از هم می راند و شبکه بلور جامد یونی از هم می پاشد.



شکل ۶-۱- نمایش تأثیر ضربه بر جامد یونی

بسیاری از جامدهای یونی در آب حل می شوند و یونهای آنها از یکدیگر جدا و در آب رها می شوند. از این رو محلول آنها، رسانای جریان برق است. هرگاه جامد یونی بر اثر گرما ذوب شود، یونهای آن تا اندازه ای از هم جدا و آزاد می شوند. از این رو، می توانند جریان برق را از خود عبور دهند. قابل توجه است که عبور جریان برق از محلول یا مذاب مواد یونی، سبب تجزیه آنها می شود (الکترولیز).

پرسش ۳-۱: چرا مواد یونی در حالت جامد، جریان برق را از خود عبور نمی دهند؟

۱۱-۱- پیوند کووالانسی

در بسیاری از موارد، بویژه وقتی که دو اتم نافلز به یکدیگر نزدیک می شوند، این امکان وجود ندارد که یکی از آنها الکترون از دست بدهد و دیگری آن را جذب کند. زیرا جدا شدن الکترون از اتم نافلز، نسبتاً دشوار است. از این رو اتمهای نافلز تمایل دارند که همه یا تعدادی از الکترونهای لایه ظرفیت خود را به جای انتقال کامل، بین خود به اشتراک بگذارند و با یکدیگر پیوند برقرار کنند. پیوندی که به این طریق بین دو اتم به وجود می آید، «پیوند کووالانسی» نامیده می شود.

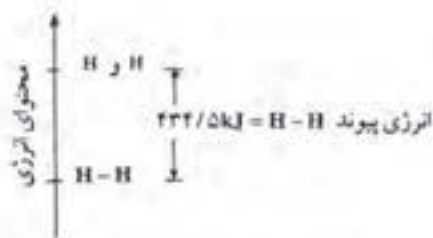
مثلاً وقتی دو اتم کلر به اندازه کافی به یکدیگر نزدیک می شوند، هر کدام یک الکترون لایه ظرفیت خود را به اشتراک می گذارند و بین آنها یک پیوند کووالانسی یگانه به وجود می آید که آن را می توان به صورت $\text{Cl} : \text{Cl} :$ نشان داد.

این طرز نشان دادن پیوند بین دو اتم را، مدل الکترون - نقطه ای پیوند می نامند. معمولاً جفت الکترون پیوندی را با یک خط اتصال (-) مشخص می کنند و آن را «مدل خطی پیوند کووالانسی» می نامند. مثلاً در مورد کلر به صورت $\text{Cl} - \text{Cl}$ نشان می دهند.

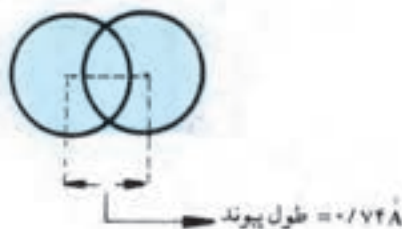
تمرین ۵-۱: نیروهای جاذبه و دافعه ای را که به هنگام نزدیک شدن دو اتم بین آنها به وجود می آیند، مشخص کنید.

۱۲-۱- انرژی پیوند

بررسی نشان می دهد که ضمن تشکیل پیوند بین دو اتم، معمولاً مقداری انرژی آزاد می شود. زیرا محتوای انرژی دو اتم مجزا (مثلاً دو اتم H) از محتوای



شکل ۷-۱- مفهوم انرژی پیوند H-H



شکل ۸-۱- نمایش طول پیوند H-H

انرژی همان دو اتم پس از تشکیل پیوند (مثلاً به صورت H-H) بیشتر است. یعنی سیستم H-H از سیستم دو اتم H مجزاً پایدارتر است. از این رو، مثلاً برای گسستن پیوند H-H و تبدیل آن به دو اتم مجزای H، مقداری انرژی لازم است. این مقدار انرژی را انرژی پیوند می‌نامند. انرژی پیوند H-H برابر ۴۳۴/۵ کیلوژول بر مول است که می‌توان آن را مطابق شکل ۷-۱ مجسم کرد.

۱۳-۱- طول پیوند^۱

وقتی که دو اتم با یکدیگر یک پیوند کووالانسی تشکیل می‌دهند، فاصله تعادلی بین هسته‌های این دو اتم را طول آن پیوند می‌نامند. مثلاً، همان طور که در شکل ۸-۱ نشان داده شده است، طول پیوند H-H برابر ۰/۷۴ آنگستروم است (هر آنگستروم برابر 10^{-8} سانتیمتر است و با علامت Å نشان داده می‌شود).

۱۴-۱- نمایش پیوند کووالانسی بین اتمهای دیگر

همان طور که در شیمی ۱ آموخته‌اید، در مورد اتم اکسیژن، پیوند کووالانسی دوگانه (O=O) و در مورد نیتروژن، پیوند سه‌گانه (N≡N) بین دو اتم می‌تواند تشکیل شود.

تمرین ۶-۱: مدل الکترون-نقطه‌ای پیوند بین دو اتم اکسیژن و بین دو اتم نیتروژن را نشان دهید.

همچنین از شیمی ۱ به یاد دارید که برخی از اتمها می‌توانند با چند اتم دیگر پیوند برقرار کنند. مثلاً هر اتم اکسیژن، می‌تواند با دو اتم هیدروژن پیوندهای ساده کووالانسی تشکیل دهد و مولکول H₂O (آب) را به وجود آورده یا هر اتم نیتروژن، می‌تواند با سه اتم هیدروژن پیوندهای ساده کووالانسی تشکیل دهد و مولکول NH₃ (آمونیاک) را به وجود آورد.

تمرین ۷-۱: مدل الکترون-نقطه‌ای و مدل خطی پیوند بین اتمها را در مولکولهای آب (H₂O)، آمونیاک (NH₃) و متان (CH₄) نشان دهید.

۱۵-۱- مفهوم الکترونگاتیوی^۲ اتم

هرگاه بین دو اتم از یک عنصر (مانند H و H یا O و O) پیوند کووالانسی برقرار شود، جفت الکترون مشترک (جفت الکترون پیوندی) به فاصله مساوی از

^۱- Bond length

^۲- Electronegativity

دو اتم قرار خواهند گرفت، زیرا تمایل هسته هر دو اتم برای جذب و کشیدن الکترون به سمت خود، یکسان است. اما اگر بین دو اتم از عنصرهای متفاوت (مانند H و F یا H و O) پیوند کووالانسی برقرار شود، چون تمایل هسته دو اتم برای جذب جفت الکترون پیوندی با هم تفاوت دارد، این جفت الکترون به سمت هسته یکی از اتمها کشیده شده، به آن نزدیکتری می شود. مثلاً در مورد پیوند H-F، جفت الکترون پیوندی، به هسته اتم F نزدیکتر می شود:



در این صورت گفته می شود که اتم F الکترونگاتیوتر از اتم H است. یا الکترونگاتیوی فلئور از هیدروژن بیشتر است. در واقع، الکترونگاتیوی هر اتم میزان تمایل آن در کشیدن جفت الکترون پیوندی به سمت هسته خود است.

دانشمندی به نام پاولینگ، اولین بار الکترونگاتیوی اتم هیدروژن را برابر ۲/۱ در نظر گرفت و براساس آن، الکترونگاتیوی عنصرهای دیگر را نسبت به هیدروژن حساب کرد. در جدول ۳-۱، الکترونگاتیوی عنصرها به ترتیب قرار گرفتن آنها در جدول تناوبی، داده شده است.

با بررسی دقیق این جدول، می توان به روندهای مهم زیر دست یافت.
- در هر گروه به طور کلی با افزایش عدد اتمی عنصرها، الکترونگاتیوی آنها کاهش می یابد. مثلاً در گروه فلزات قلیایی، الکترونگاتیوی لیتم (اولین عنصر) برابر ۱ است و در آخرین عنصر گروه (فرانسیم) به ۰/۸ کاهش می یابد. در گروه هالوژنها، الکترونگاتیوی فلئور ۴ است و در آخرین عنصر گروه (استاتین) به ۲/۱ می رسد. یعنی با کاهش فعالیت نافلزتی عنصرها، الکترونگاتیوی آنها کاهش می یابد.

جدول ۳-۱. الکترونگاتیوی عنصرها (مقیاس پاولینگ)

1 H 2.1																	5 B 2.0	6 C 2.5	7 N 3.0	8 O 3.5	9 F 4.0
3 Li 1.0	4 Be 1.5											13 Al 1.5	14 Si 1.8	15 P 2.1	16 S 2.5	17 Cl 3.0					
11 Na 1.0	12 Mg 1.2	19 K 0.9	20 Ca 1.0	21 Sc 1.3	22 Ti 1.4	23 V 1.5	24 Cr 1.6	25 Mn 1.6	26 Fe 1.7	27 Co 1.7	28 Ni 1.8	29 Cu 1.8	30 Zn 1.6	31 Ga 1.7	32 Ge 1.9	33 As 2.1	34 Se 2.4	35 Br 2.8			
37 Rb 0.9	38 Sr 1.0	39 Y 1.2	40 Zr 1.3	41 Nb 1.5	42 Mo 1.6	43 Tc 1.7	44 Ru 1.8	45 Rh 1.8	46 Pd 1.8	47 Ag 1.6	48 Cd 1.6	49 In 1.6	50 Sn 1.8	51 Sb 1.9	52 Te 2.1	53 I 2.5					
55 Cs 0.8	56 Ba 1.0	57 La 1.1	72 Hf 1.3	73 Ta 1.4	74 W 1.5	75 Re 1.7	76 Os 1.9	77 Ir 1.9	78 Pt 1.8	79 Au 1.9	80 Hg 1.7	81 Tl 1.6	82 Pb 1.7	83 Bi 1.8	84 Po 1.9	85 At 2.1					
87 Fr 0.8	88 Ra 1.0	89 Ac 1.1																			

- در دوره ها با افزایش عدد اتمی عنصرها، الکترونگاتیوی آنها بتدریج افزایش می یابد. برای نمونه، در مورد عنصرهای دوره دوم داریم:

عنصر	${}_{3}\text{Li}$	${}_{4}\text{Be}$	${}_{5}\text{B}$	${}_{6}\text{C}$	${}_{7}\text{N}$	${}_{8}\text{O}$	${}_{9}\text{F}$
الکترونگاتیوی	۱	۱/۵	۲	۲/۵	۳	۳/۵	۴

یعنی در هر گروه با افزایش فعالیت نافلزی عنصرها، الکترونگاتیوی آنها نیز افزایش می یابد. بدین ترتیب، به طور کلی الکترونگاتیوی نافلزها از فلزها بیشتر است.

- فلور، الکترونگاتیوترین عنصرهاست. سزیم و فرانسیم، کمترین مقدار الکترونگاتیوی را در میان عنصرها دارد.

۱-۱۶- پیوندهای قطبی و غیرقطبی

تاکنون یاد گرفته اید که در پیوند کووالانسی بین دو اتم از دو عنصر متفاوت، جفت الکترون پیوندی به اتم الکترونگاتیوتر نزدیکتر است. در این صورت، اتم الکترونگاتیوتر دارای کسری از بار منفی (δ^-) و اتم دیگر دارای کسری از بار مثبت (δ^+) خواهد بود. در نتیجه پیوند به یک دو قطبی الکتریکی تبدیل می شود. یک چنین پیوندی را پیوند قطبی^۱ می نامند. مانند پیوندهای قطبی $\text{H}-\text{O}$ و $\text{H}-\text{F}$ در مولکول آب یا پیوند $\text{H}-\text{F}$.

اگر پیوند کووالانسی بین دو اتم از یک عنصر تشکیل شود، در این صورت چون جفت الکترون پیوندی به فاصله های برابر از دو اتم قرار می گیرد، بار الکتریکی مثبت و منفی در دو سر پیوند پدید نمی آید. در این صورت، پیوند را غیرقطبی می نامند. مانند پیوندهای غیرقطبی $\text{H}:\text{H}$ و $\text{F}:\text{F}$ و $\text{O}::\text{O}$. هر چه تفاوت الکترونگاتیوی دو اتم بیشتر باشد، میزان قطبیت پیوند بین آنها بیشتر است. چرا؟

پرسش ۱-۴: با بررسی جدول ۱-۳ معلوم کنید که قطبیت پیوند اکسیژن با فلور بیشتر است یا با کربن؟

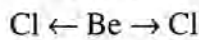
۱-۱۷- مولکولهای قطبی و غیرقطبی

مولکولهای دو اتمی مانند HF و HCl که تنها یک پیوند قطبی دارند،

مولکولهای قطبی اند. اما مولکولهای دو اتمی، مانند H_2 ، F_2 ، O_2 و N_2 که هریک از دو اتم یکسان تشکیل شده اند و پیوند بین آنها قطبی نیست، مولکولهای غیرقطبی هستند.

در مورد مولکولهای سه اتمی دو حالت پیش می آید:

الف- مولکول، مانند $BeCl_2$ ساختار خطی یعنی به صورت $Cl - Be - Cl$ دارد. در این صورت، با وجود اینکه این نوع مولکولها دارای دو پیوند قطبی اند، غیرقطبی می باشند. زیرا اگرچه هر پیوند در مولکول آنها قطبی است، اما این دو پیوند یکسان اند و در یک راستا، در طرفین اتم مرکزی قرار دارند. چون جهت قطبیت آنها خلاف یکدیگر است. از این رو، اثر یکدیگر را از بین می برند.



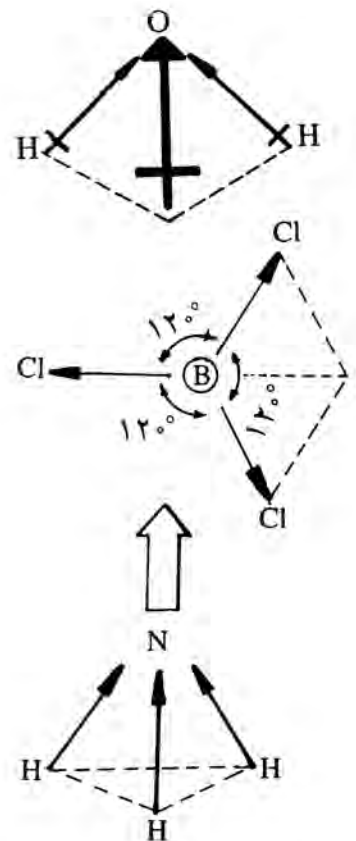
نمونه دیگر، مولکول غیرقطبی دی اکسیدکربن ($O = C = O$) است.

ب- مولکول، مانند H_2O دارای ساختار خمیده است، در این صورت، قطبیت دو پیوند اثر یکدیگر را از بین نمی برند و برآیند آنها صفر نیست. در نتیجه مولکول قطبی خواهد بود.

در مورد مولکولهای چهار اتمی نیز، دو حالت ممکن است پیش بیاید.

الف- مولکول، مانند BCl_3 دارای ساختار مسطح مثلثی منتظم است. در این صورت، چون هر سه پیوند قطبی و یکسان اند، اما آرایش آنها در اطراف اتم مرکزی به ترتیبی است که قطبیت آنها اثر یکدیگر را از بین می برد، برآیند آنها صفر است. در نتیجه، این نوع مولکولها با اینکه سه پیوند قطبی دارند، غیرقطبی هستند.

ب- مولکول، مانند NH_3 ساختار هرمی با قاعده مثلث دارد. در این صورت، قطبیت پیوندهای آن، اثر یکدیگر را از بین نمی برند و برآیند آنها صفر نخواهد بود. در نتیجه، مولکول قطبی است.



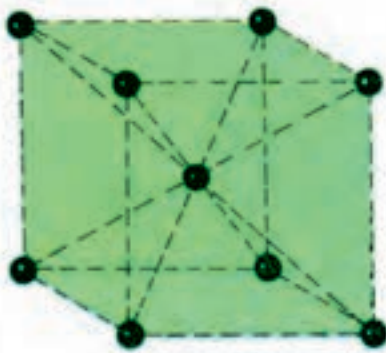
۱۸-۱- پیوند فلزی^۱

فلزها برخلاف مواد کووالانسی، رسانای جریان برق اند. دماهای ذوب و جوش آنها از جامدهای مولکولی (که در مولکول آنها پیوند کووالانسی وجود دارد، مانند یخ، نفتالین) بالاتر است. از این رو، پیوند در فلزات نمی تواند از نوع کووالانسی باشد.

فلزات، برخلاف جامدهای یونی، هم در حالت جامد و هم در حالت مذاب، جریان برق را از خود عبور می دهند و بر اثر جریان برق هیچ تغییری نمی کنند. در

^۱ Metallic bond

صورتی که مواد یونی مانند NaCl در حالت جامد، جریان برق را از خود عبور نمی دهند و در حالت مذاب یا به صورت محلول، جریان برق را از خود عبور می دهند و بر اثر جریان برق تجزیه می شوند (الکترولیز). فلزات، برخلاف جامدهای یونی بر اثر ضربه خرد نمی شوند و قابلیت تغییر شکل دارند. بنابراین، پیوند در فلزها از نوع یونی نیست.

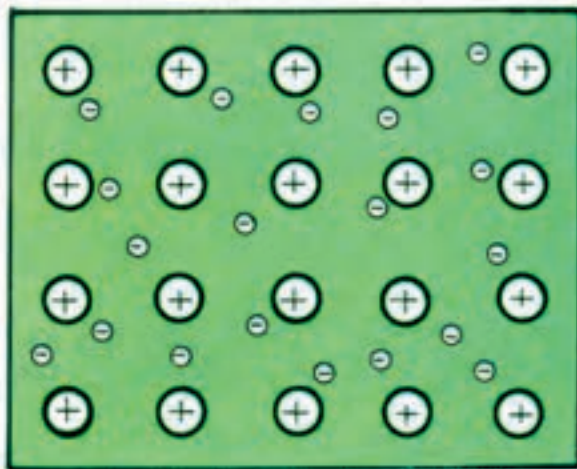


شکل ۹-۱. طرح واحد بلور فلز لیتیم

برای پی بردن به ماهیت پیوند در فلزات، باید توجه داشت که چون انرژی یونیزاسیون فلزات کم است، الکترونهاى ظرفیت آنها با آسانی از هسته اتم دور یا از آن جدا می شوند. همچنین لایه ظرفیت اتم فلزات، نسبتاً از الکترون خالی است. حال، اگر ساده ترین فلزات، یعنی لیتیم را در نظر بگیریم که جامدی بلوری است، بلور آن مطابق شکل ۹-۱، از واحدهای مکعبی تشکیل شده است که در آنها یک اتم در مرکز مکعب و هشت اتم دیگر در رأسها قرار دارند. اتم مرکزی با هشت اتم دیگر پیوند دارد. با توجه به اینکه اتم لیتیم در لایه ظرفیت خود تنها یک الکترون دارد، نمی تواند با هشت اتم دیگر پیوند کووالانسی یا یونی داشته باشد. از این رو، باید پذیرفت که چون ارتباط الکترون لایه ظرفیت اتم لیتیم به هسته آن سست است (به علت اینکه انرژی نخستین یونیزاسیون آن کم است)، این الکترون آزادی حرکت دارد و می تواند در فضاهای خالی بین هسته های اتمهای دیگر در بلور حرکت کند (الکترون غیرمستقر). بنابراین، مجموعه الکترونهاى نسبتاً آزاد اتمهای لیتیم که به هیچ اتم خاصی تعلق نداشته، تحت تأثیر همه هسته ها قرار دارند، دریایی از الکترونها را به وجود می آورند که مطابق شکل ۱۰-۱، ذره های مثبت فلز را کاملاً در برمی گیرد و سبب پیوستگی آنها به یکدیگر می شود. پس عامل پیوند بین ذرات فلزات، نیروی جاذبه الکتریکی بین بار مثبت آنها و بار منفی دریای الکترونی است. اکنون با درک ماهیت پیوند فلزی، می توان برخی خواص فیزیکی و مکانیکی فلزات را توجیه کرد.

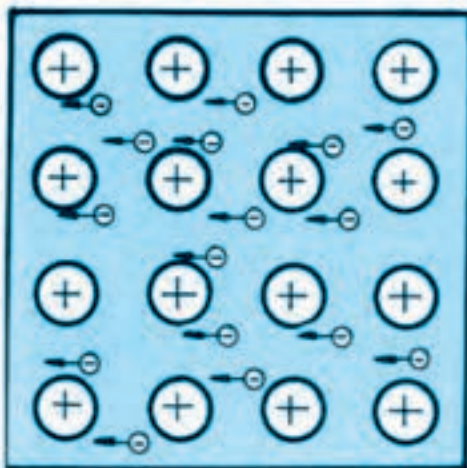
هرگاه یک قطعه یا سیم فلزی، بین دو قطب یک میدان الکتریکی قرار گیرد، چون قطب منفی میدان، محل تجمع الکترونها و قطب مثبت آن از الکترون خالی است، همان طور که در شکل ۱۱-۱ نشان داده شده است، الکترونهاى آزاد فلزی به سمت قطب مثبت میدان حرکت می کنند. در نتیجه، جریان برق بین دو قطب میدان برقرار می شود و می گوئیم که فلز، رسانای جریان برق است (برق را از خود عبور می دهد).

هرگاه یک سیم فلزی گرم شود، الکترونهاى فلز، گرما را به صورت انرژی جنبشی جذب می کنند و چون آزادی حرکت در دریای الکترونی را دارند، ضمن حرکت سریع خود، این گرما را با سرعت به نقاط دیگر فلز منتقل می کنند. از



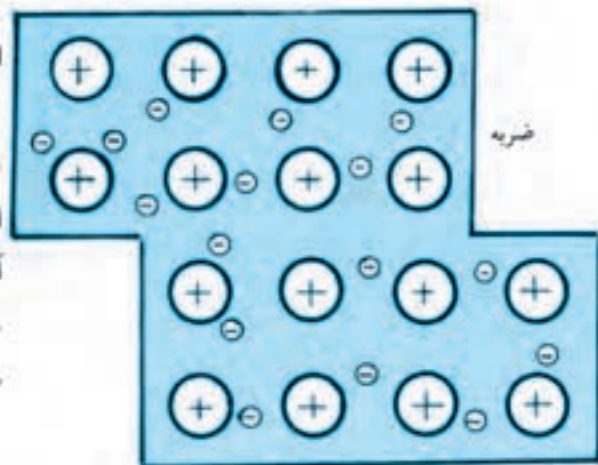
شکل ۱۰-۱. طرحی از دریای الکترونی و ذرات مثبت

فلزی غوطه ور در آن



شکل ۱۱-۱. توجیه رسانایی الکتریکی فلزات

این رو گفته می شود که فلز گرما را هدایت می کند. هرگاه، مطابق شکل ۱۲-۱، بر یک قطعه فلز، ضربه ای وارد شود و یا تحت فشار کافی قرار گیرد، اگرچه ممکن است ضربه یا فشار وارد شده، چند ردیف از اتمهای فلز را جابجا کند و سبب تغییر شکل آن شود، اما سبب گسستن پیوند بین آنها نمی شود، زیرا دریای الکترونی، همواره پیوستگی بین اتمهای فلز را حفظ می کند. از این رو گفته می شود که فلزها چکش خوار و ضربه پذیرند و قابلیت تغییر شکل دارند.



شکل ۱۲-۱- توجیه ضربه پذیری فلزات

۱۹-۱- نیروهای وان دروالسی

به طور کلی، انواع نیروهای ضعیف که بین مولکولهای مواد قطبی یا غیر قطبی به وجود می آید و سبب مایع یا جامد شدن این گونه مواد می شود، نیروهای بین مولکولی یا نیروهای وان دروالسی^۱ نامیده می شود؛ زیرا اوکین بار دانشمندی به نام وان دروالس به وجود این نیروهای جاذبه ای بین مولکولها پی برد.

برای پی بردن به ماهیت نیروهای وان دروالسی، برای نمونه گاز کلرید هیدروژن را در نظر می گیریم. می دانید که مولکول این گاز (HCl) قطبی است و دارای سرهای مثبت و منفی می باشد که برای سادگی، آن را به صورت $\delta^+ \delta^-$ نشان می دهیم. هرگاه این گاز را سرد کنیم، جنبشهای مولکولی در آن ضعیف و فاصله بین مولکولها کم می شود. در این صورت، مولکولهای گاز به یکدیگر نزدیک می شوند و طوری کنار یکدیگر گرد می آیند که مطابق شکل ۱۳-۱، قطبهای هر مولکول در مجاورت قطبهای ناهمنام از مولکولهای دیگر قرار گیرند. از این رو اگر دمای گاز به اندازه کافی پایین بیاید و یا فشار آن زیاد شود، مولکولهای آن به اندازه کافی به یکدیگر نزدیک می شوند و میزان نیروهای جاذبه بین مولکولهای آن افزایش می یابد. به طوری که گاز مایع یا جامد می شود. بدیهی است که هرچه میزان قطبیت مولکول بیشتر باشد، بر میزان نیروهای جاذبه بین مولکولهای آن افزوده می شود.



شکل ۱۳-۱- نمایش نیروهای جاذبه بین مولکولهای قطبی

مواد کسوالانسی غیر قطبی و گازهای نجیب که ذرات آنها قطبی نیستند نیز، می توانند به حالت مایع یا جامد درآیند. در این مورد دانشمندی به نام لاندن^۲ نظر داد که ممکن است در یک لحظه بر اثر عواملی (مثلاً تأثیر متقابل هسته یک مولکول بر الکترونهای مولکول مجاور) تقارن پخش بار الکتریکی مولکول به هم بخورد و سبب پیدایش قطبیت لحظه ای در آن شود. سپس این قطبیت لحظه ای، در

۱- Van der waals forces

۲- London

مولکولهای مجاور دوقطبی القایی ایجاد کند. در نتیجه بین مولکولها، نیروی جاذبه ضعیفی به وجود می آید. این نیروی جاذبه بین مولکولی که به نیروی لاندن معروف است، عامل اصلی مایع یا جامد شدن مواد غیرقطبی مانند: گازهای نجیب، گازهای کلر، اکسیژن، نیتروژن و یا جامد بودن ید و نفتالین است.

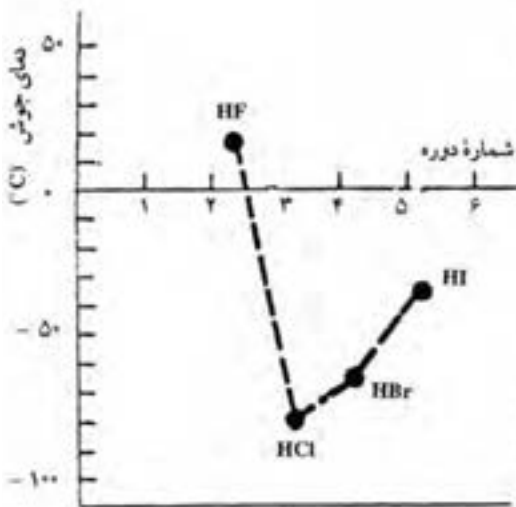
چون نیروی لاندن ضعیف است، موادی که بر اثر آن مایع یا جامد می شوند، غالباً دمای جوش یا دمای ذوب نسبتاً پایین دارند و مایع یا جامد آنها غالباً فرارند. مانند اتر و دی سولفید کربن که مایعهای بسیار فرار هستند، یا ید و نفتالین که جامدهای فرارند و در دمای معمولی تصعید می شوند.

البته هرچه مولکول بزرگتر باشد، چون مقدار بار مثبت هسته اتمهای آن بیشتر است، تعداد الکترونهاي آن نیز بیشتر خواهد بود. در این صورت جاذبه هسته های هر مولکول، بر الکترونهاي لایه خارجی، بر مولکول دیگر بیشتر می شود. در نتیجه، میزان نیروی لاندن نیز افزایش می یابد و ماده، زودتر مایع یا جامد می شود. بر همین اساس است که مثلاً در گروه هالوژنها، فلوئور و کلر گازند، برم مایع و ید جامد است. زیرا مولکولهای ید (I_2) از مولکولهای هالوژنهاي دیگر بزرگتر است و الکترونهاي بیشتری دارد. در نتیجه نیروی جاذبه بین مولکولهای آن بیشتر است.

همچنین، هرچه سطح تماس مولکولها بیشتر باشد، میزان تأثیر جاذبه هسته های هر مولکول، بر الکترونهاي مولکول مجاور بیشتر خواهد بود. در نتیجه نیروهای لاندن بین مولکولها، زیادتر خواهد شد. مثلاً دمای جوش BF_3 از NF_3 بیشتر است. این نشان می دهد که نیروهای بین مولکولی در BF_3 بیشتر است (با اینکه BF_3 غیرقطبی و NF_3 قطبی است). علت این است که مولکول BF_3 مسطح و سطح تماس آن بیشتر است. اما مولکول NF_3 ساختار فضایی (هرم با قاعده مثلث) دارد و سطح تماس آن کمتر است.

۱-۲ پیوند هیدروژنی

شواهد تجربی نشان می دهد که در برخی مواد هیدروژندار مانند آب (H_2O)، فلوئورید هیدروژن (HF) و آمونیاک (NH_3) که مولکول آنها قطبی است، نیروهای جاذبه بین مولکولی، نسبتاً قوی است. به طوری که ویژگیهای فیزیکی آنها را بر اساس نیروهای وان دروالسی نمی توان توجیه کرد. مثلاً همان طور که در شکل ۱-۱۴ نشان داده شده است، دمای جوش فلوئورید هیدروژن از



شکل ۱-۱۴. نمودار تغییرات دمای جوش هالیدهای هیدروژن

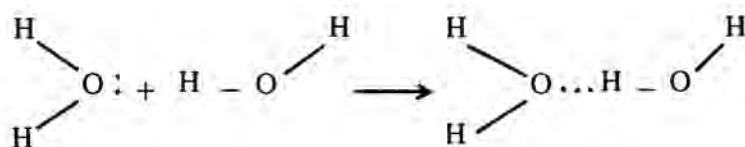
دمای جوش سه ترکیب مشابه آن بسیار بالاتر است؛ در صورتی که حجم و جرم مولکول آن از آنها کمتر است. همان طور که در نمودار نشان داده شده است، دمای جوش سه ترکیب دیگر (HBr، HCl و HI) به ترتیب افزایش جرم مولکولی آنها افزایش می یابد.

دمای جوش آب نیز، از ترکیب مشابه عنصرهای گروه خود بسیار بالاتر است. مثلاً آب (H₂O) در دمای ۱۰۰°C اما H₂S در پایین تر از دمای ۵°C- می جوشد.

دانشمندان برای توجیه این گونه خواص غیرعادی HF یا H₂O، امکان نوعی پیوند شیمیایی بین مولکولهای آنها را پیشنهاد کردند و آن را پیوند هیدروژنی نامیدند.

شرط برقراری این نوع پیوند، آن است که مولکول دارای یک اتم بسیار کوچک و بسیار الکترونگاتیو مانند F، O، N باشد و چنین اتمی با اتم هیدروژن پیوند داشته باشد. مانند مولکولهای H₂O، HF، NH₃. برای نمونه، چگونگی تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکولهای آب را شرح می دهیم.

می دانید که تفاوت الکترونگاتیوی اتمهای H و O نسبتاً زیاد است. پس اطراف هسته اتم H، نسبتاً از الکترون خالی است. در مقابل، تراکم الکترونها در اطراف هسته اتم O، نسبتاً زیاد است. از این رو، وقتی مولکولهای آب در کنار یکدیگر قرار می گیرند، اتم اکسیژن هر مولکول آب، تمایل دارد که جفت الکترون غیرپیوندی خود را دور کند و اتم هیدروژن مولکول مجاور تمایل دارد که این الکترونها را جذب کند. بدین سبب، بین اتم اکسیژن یک مولکول آب و اتم هیدروژن مولکول دیگر پیوندی به وجود می آید که آن را پیوند هیدروژنی نامیده اند.



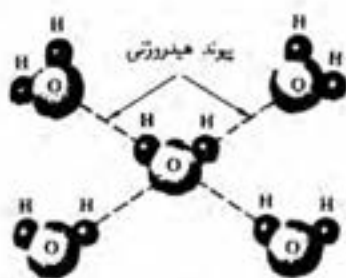
تمرین ۸-۱: چگونگی تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکولهای HF را شرح

دهید.

بر اساس پیوند هیدروژنی، می توان خواص غیرعادی آب را توجیه کرد. زیرا، امکان برقراری پیوند هیدروژنی و اتصال نسبتاً محکم بین مولکولهای

آب، سبب می شود تا میزان نیروهای جاذبه بین مولکولی در آن به طور غیرعادی افزایش یابد. در نتیجه، دمای ذوب و دمای جوش آن بالا می رود، گرمای ویژه و گرمای تبخیر آن افزایش می یابد و بر میزان کشش سطحی آن (پیوستگی مولکولهای سطحی به یکدیگر) افزوده می شود.

افزایش حجم آب در اثر یخ زدن، به این علت است که هر مولکول آب - مطابق شکل ۱-۱۵ - می تواند با ۴ مولکول مجاور خود، ۴ پیوند هیدروژنی تشکیل دهد (۲ پیوند با اتم اکسیژن و ۲ پیوند با اتمهای هیدروژن خود) و واحدهای فضایی چهاروجهی منتظم را به وجود می آورد. سپس هر شش واحد از این چهاروجهیها از راسها به یکدیگر متصل می شوند و همان طور که در شیمی ۱ گفته شد، حلقه های شش ضلعی را تشکیل می دهند که در سه بعد فضا گسترش پیدا می کنند و شبکه نسبتاً توخالی یخ را به وجود می آورند. از این رو، حجم یخ نسبت به آب هموزن خود، افزایش یافته و چگالی آن کاهش می یابد. البته اگر به یخ گرما داده شود، برخی از پیوندهای هیدروژنی بین مولکولهای آب گسسته می شود و این مولکولها آزاد شده، در فضای خالی درون شبکه حاصل از مولکولهای مایع قرار می گیرند. در نتیجه حجم آن کم می شود. این عمل گسستن پیوندهای هیدروژنی و درهم ریختن شبکه بلور یخ و از بین رفتن واحدهای چهار وجهی منتظم تا دمای 4°C ادامه می یابد و مولکولهای آب کاملاً درهم می روند. از این رو، آب در دمای 4°C کمترین حجم ممکن و بالاترین مقدار چگالی را دارد ($d = 1 \text{ gr/cm}^3$). اگر دمای آب از 4°C بالاتر رود، بتدریج بر جنبشهای مولکولهای آن افزوده شده، فاصله بین آنها بیشتر می شود. در نتیجه حجم آب دوباره افزایش می یابد.



شکل ۱-۱۵ - نمایش اتصال چهار مولکول آب، یک مولکول مرکزی آب به وسیله پیوند هیدروژنی

منابع برای مطالعه بیشتر

- ۱- کتاب شیمی ۲ نظام جدید آموزش متوسطه نظری برای رشته های علوم تجربی و ریاضی - فیزیک.
- ۲- شیمی عمومی برای سال دوم صنایع شیمیایی

پرسش و تمرین

- ۱- مفاهیم عدد اتمی، عدد جرمی و اتمهای ایزوتوپ را تعریف کنید.
- ۲- تعداد الکترونها و نوترونهای هر یک از اتمهای ${}^{56}_{26}\text{Fe}$ و ${}^{39}_{19}\text{K}$ را حساب کنید.
- ۳- توضیح دهید که از روی تعداد الکترونهای لایه ظرفیت اتمها، به کدام ویژگیهای آنها می توان پی برد؟

۴- با بررسی شکل ۱-۳، معلوم کنید که الف) فعالترین فلزات و نافلزات، در کدام گروه‌های جدول تناوبی قرار دارند.

ب) نام و نشانه شیمیایی اولین و آخرین عنصر این گروه‌ها را بنویسید.

۵- با استفاده از جدول ۱-۲، الف) نام و نشانه شیمیایی سه عنصر اول گروه IIA را بنویسید.

ب) آرایش الکترونی لایه ظرفیت آنها را مشخص کنید.

ج) این آرایشها را مقایسه و نتیجه آن را بیان کنید.

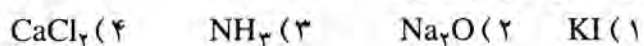
۶- با استفاده از جدول ۱-۲، الف) آرایش الکترونی عنصرهای دوره دوم و دوره سوم را بنویسید.

ب) تشابه و تفاوت آرایش الکترونی لایه ظرفیت آنها را بیان کنید.

۷- چگونگی تشکیل پیوند یونی بین اتم Li و اتم F و تشکیل جامد یونی LiF را شرح دهید.

۸- الف) کدام ترکیب زیر، پیوند کووالانسی دارد؟

ب) دلیل آن را بیان کنید.



۹- الف) مدل الکترون-نقطه ای مولکولهای OF_2 و PH_3 را رسم کنید.

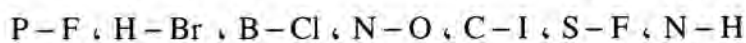
ب) تعداد الکترونهاي ناپیوندی هریک را معین کنید.

۱۰- تفاوتهای مهم مواد یونی و کووالانسی را با فلزات بیان کنید.

۱۱- الف) چگونگی رسانایی برق و گرما به وسیله فلزات را توجیه کنید.

ب) چرا نافلزات، رسانای جریان برق نیستند؟

۱۲- با استفاده از جدول الکترونگاتیوی عنصرها، پیوندهای زیر را به ترتیب افزایش قطبیت، مرتب کنید.



۱۳- الف) در گروه هالوژنها، کدام خاصیت با افزایش عدد اتمی عنصرها کاهش می یابد؟

۱) میزان نیروهای بین مولکولی (۲) طول پیوند هیدروژن-هالوژن

۳) قطبیت پیوند هیدروژن-هالوژن

ب) علت را بیان کنید.

۱۴- الف) انتظار دارید که نیروهای جاذبه بین مولکولی در کلر (Cl_2) بیشتر

باشد یا در دی کلرید گوگرد (SCl_2)؟

ب) علت را بیان کنید.

۱۵- الف) در کدام ماده، نیروهای بین مولکولی تنها از نوع لاندن است؟

۱) آب (H_2O) ۲) کلرید هیدروژن (HCl)

۳) دی اکسید گوگرد (SO_2) ۴) متان (CH_4)

ب) علت را بیان کنید.

۱۶- با وجود اینکه الکترونگاتیوی کلر و نیتروژن با هم برابر است، چرا بین

مولکولهای HCl ، پیوند هیدروژنی تشکیل نمی شود؟ در صورتی که مولکول

NH_3 می تواند در تشکیل پیوند هیدروژنی شرکت کند.

تغییر انرژی در واکنشهای شیمیایی و اندازه گیری آن

۱-۲- هدفهای رفتاری: در پایان این فصل، از فراگیر انتظار می رود:

- واکنشهای مهم و متداولی را که با تغییر انرژی همراه اند، توصیف کند.
- مفاهیم انرژی داخلی (محتوای انرژی) و آنتالپی را شرح دهد.
- مفهوم گرمای واکنش را توضیح دهد.
- نمودار تغییرات آنتالپی مواد را ضمن پیشرفت یک واکنش گرمایزا گرمایگر، رسم کند. تفاوت سطح انرژی مواد واکنش دهنده و محصولات را مشخص و براساس آن گرمای واکنش را حساب کند.
- گرمای یک واکنش را با استفاده از انرژیهای پیوندی محاسبه کند.
- گرمای سوختن را تعریف کند و مقدار آن را در مورد چند سوخت متداول، مقایسه کند.

۲-۲- انرژی مواد و تغییر آنها در واکنشهای شیمیایی

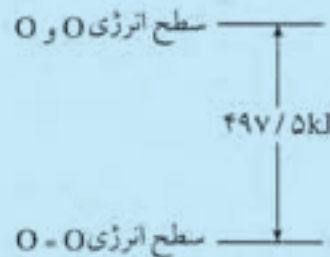
تاکنون بسیاری از واکنشهای شیمیایی، مانند سوختن نفت، زغال، منیزیم و گوگرد یا تأثیر آب بر سدیم، تأثیر اسیدها و بازها بر یکدیگر را مشاهده کرده اید. می دانید که در هریک از این واکنشها، مقداری انرژی گرمایی آزاد می شود. علت این رویداد آن است که همان طور که ماده جرم دارد، دارای انرژی نیز می باشد و هرچه جرم آن بیشتر باشد، انرژی آن نیز بیشتر است. حال اگر مقداری از یک ماده در یک واکنش شیمیایی شرکت کند، ضمن تغییراتی که پیدا می کند، جزئی از انرژی آن به صورت گرما آزاد می شود. در نتیجه، مقدار انرژی آن تغییر می کند. به عنوان مثال ۲ گرم گاز هیدروژن و ۱۶ گرم گاز اکسیژن هر یک دارای مقدار معینی انرژی است. هرگاه در مخلوط ۲ گرم گاز هیدروژن با ۱۶ گرم گاز اکسیژن جرقه ای ایجاد کنیم، هیدروژن می سوزد و حدود ۲۸۶ کیلوژول، انرژی گرمایی آزاد می شود یا انرژی این مقدار از مخلوط دو گاز، به اندازه ۲۸۶ کیلوژول تغییر می کند. این مقدار انرژی آزاد شده را گرمای واکنش می نامند.

۲-۳- مفهوم انرژی درونی ماده

می دانید که یک مقدار از هر گاز دارای تعداد زیادی مولکول است و باید قبول کرد که مولکولها دارای انرژی هستند و در واقع، انرژی هر مقدار از گاز از انرژی تک تک مولکولهای آن ناشی می شود. مولکول می تواند دارای دو نوع انرژی باشد. هر مولکول دارای مقداری انرژی جنبشی است. مجموع انرژی جنبشی مولکولهای یک نمونه از هر ماده را انرژی گرمایی آن می نامند. هرگاه به مقداری از یک ماده گرما دهیم، این گرما سبب افزایش جنبشهای مولکولی آن می شود، از سوی دیگر، هرچه جنبشهای مولکولی ماده ای بیشتر باشد، انرژی گرمایی بیشتری دارد. پرسش ۱-۲: انرژی گرمایی ۱ گرم آب بیشتر است یا ۱ گرم بخار آب؟ انرژی گرمایی ۱ گرم مس جامد بیشتر است یا ۱ گرم مس مایع؟ علت را بیان کنید.

هر مولکول، افزون بر انرژی گرمایی، دارای انرژی ذخیره یا انرژی شیمیایی نیز می باشد که از موقعیت آنها در درون مولکولها و یا وضعیت قرار گرفتن مولکولها نسبت به یکدیگر در آن ماده، ناشی می شود. مثلاً، تجربه نشان می دهد که هرگاه ۳۲ گرم اکسیژن اتمی (O) با هم ترکیب شوند و به ۳۲ گرم اکسیژن مولکولی (O_۲) تبدیل شوند، مقدار ۴۹۷/۵ کیلوژول، انرژی گرمایی آزاد می شود. این واقعیت نشان می دهد که دو اتم اکسیژن در وضعیتی که جدا از یکدیگرند نسبت به وضعیتی که به هم نزدیک می شوند و تشکیل پیوند می دهند (O = O)، انرژی ذخیره یا شیمیایی بیشتری دارند.

مجموع انرژیهای جنبشی و ذخیره مقدار معینی از هر ماده را، انرژی درونی آن مقدار ماده می نامند و با E نشان می دهند. مقدار انرژی درونی یک مقدار ماده، قابل اندازه گیری نیست. بلکه تنها می توان تفاوت سطح انرژی (یا محتوای انرژی درونی) یک مقدار ماده را در دو حالت متفاوت (قبل از وارد شدن در یک تغییر و پس از آن تغییر) اندازه گرفت. مثلاً در مورد ۳۲ گرم اکسیژن که به آن اشاره شد، تفاوت سطح انرژی دو حالت را می توان به صورت زیر مشخص کرد:



۲-۴- مفهوم آنتالپی^۱

همان طور که گفته شد، هر مقدار از یک ماده، دارای مقدار معینی انرژی درونی (E) است. می دانید که هر مقدار از یک ماده، دارای حجم و فشار معینی نیز می باشد. در درس فیزیک ثابت می کنند که حاصلضرب حجم هر ماده در فشار آن (PV) از جنس انرژی است. حال اگر حاصلضرب حجم در فشار یک مقدار ماده را به انرژی درونی آن بیفزاییم، مقدار انرژی بیشتری به دست می آید. این مقدار انرژی را آنتالپی آن مقدار ماده می نامند و با H نشان می دهند. از این رو می توان نوشت:

$$H = E + PV \quad (۱-۲)$$

همان طور که در مورد انرژی درونی گفته شد، آنتالپی یک مقدار ماده را نیز نمی توان اندازه گرفت. بلکه تنها می توان تفاوت سطح آنتالپی آن را، قبل از وارد شدن در یک تغییر (H_۱) و بعد از آن تغییر (H_۲) که با ΔH نشان داده می شود، اندازه گرفت:

$$\Delta H = H_2 - H_1 \quad (۲-۲)$$

آزمایش نشان می دهد که مقدار ΔH با مقدار گرمایی که در فشار ثابت از آن واکنش آزاد می شود (q_p) برابر است.

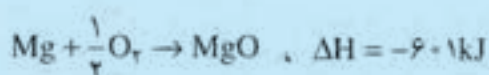
$$\Delta H = q_p \quad (۳-۲)$$

چون واکنشهای شیمیایی در آزمایشگاه غالباً در فشار ثابت انجام می گیرند، بنابراین در این نوع واکنشها گرمای آزاد شده را می توان برابر ΔH آنها در نظر گرفت.

۲-۵- واکنشهای گرمازا و واکنشهای گرماگیر

اگر ضمن انجام یک واکنش موادی که حاصل می شوند، دارای سطح آنتالپی کمتری نسبت به مواد اولیه باشند، یعنی همان طور که در شکل ۱-۲ نشان داده شده است، نسبت به مواد اولیه، سطح آنتالپی آنها پایین تر باشد، در این صورت ΔH آن واکنش مقداری منفی (ΔH < ۰) خواهد بود. با بیان روشتر، ضمن انجام واکنش، مقداری گرما آزاد می شود. این نوع واکنشها را گرمازا (گرماده) می نامند.

برای مثال، می توان سوختن متیزیم را در نظر گرفت که ضمن آن به ازای مصرف هر یک اتم گرم (۲۴ گرم) متیزیم، مقدار ۶۰۱ کیلوژول گرما (همراه پرتو) آزاد می شود.

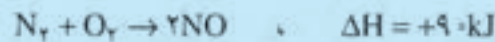


شکل ۱-۲- نمودار تغییرات سطح آنتالپی در یک واکنش گرمازا

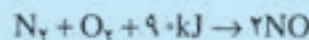
^۱- Entalpy

اگر در واکنشی، سطح آنتالپی مواد حاصل از سطح آنتالپی مواد اولیه بیشتر باشد، یعنی مطابق شکل ۲-۲ مواد حاصل نسبت به مواد اولیه در سطح انرژی بالاتری قرار گیرند، در این صورت، ΔH آن واکنش مقداری مثبت خواهد بود. با بسیار ساده تر، ضمن انجام واکنش، مقداری گرما جذب خواهد شد. این گونه واکنشها را گرماگیر می نامند.

به عنوان نمونه ای از واکنشهای گرماگیر، می توان ترکیب شدن گازهای اکسیژن و نیتروژن و تشکیل گاز NO را در نظر گرفت که در آن به ازای تشکیل ۲ مول از این گاز، حدود ۹۰ کیلوژول گرما جذب می شود:



معادله این واکنش را به صورت زیر تیز می نویسند.



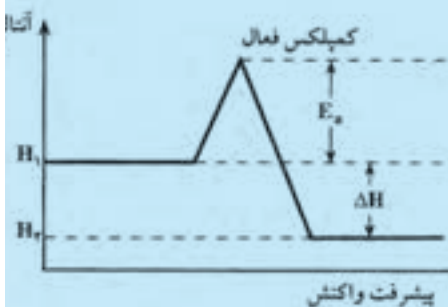
معمولاً برای اینکه واکنش بین مواد شیمیایی آغاز شود، یعنی ذرات آنها فعالیت کافی برای انجام واکنش را پیدا کنند، باید مقداری انرژی به آنها داد. این مقدار انرژی را انرژی فعالسازی^۱ (انرژی اکتیواسیون) می نامند و با E_a نشان می دهند. این مقدار انرژی، برای سست کردن پیوندها در مواد اولیه و تشکیل یک حالت بسیار فعال و ناپایدار (حالت گذر^۲ یا کمپلکس فعال) لازم است. با در نظر گرفتن انرژی فعالسازی، نمودار تغییرات محتوای انرژی مواد در یک واکنش گرمازا به صورت شکل ۲-۳ در می آید.

مثال: اگر در یک واکنش گرمازا ($\Delta H = -100 \text{ kJ}$)، تفاوت سطح آنتالپی کمپلکس فعال با سطح آنتالپی مواد حاصل ۱۵۰ kJ باشد، مقدار انرژی فعالسازی چند کیلوژول است؟

حل: با توجه به نمودار شکل ۲-۳، تفاوت سطح آنتالپی کمپلکس فعال با سطح آنتالپی مواد حاصل، برابر مجموع انرژی فعالسازی و قدر مطلق ΔH است؛ پس می توان نوشت:

$$150 = E_a + |\Delta H|$$

$$E_a = 150 - |\Delta H| = 150 - 100 = 50 \text{ kJ}$$



شکل ۲-۳. نمودار تغییرات سطح آنتالپی مواد، در یک واکنش گرمازا با در نظر گرفتن انرژی فعالسازی

۲-۶- محاسبه گرمای واکنش

الف) با استفاده از نمودار تغییرات آنتالپی- همان طور که پیش از این تعریف

^۱ Activation energy

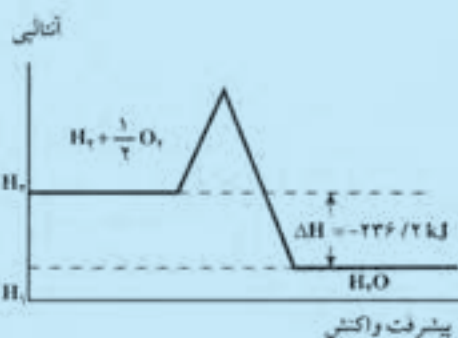
^۲ Transition state

شد، تفاوت میان سطح آنتالپی مواد حاصل و سطح آنتالپی مواد اولیه (یعنی ΔH واکنش در فشار ثابت) برابر گرمای واکنش است. از این رو، اگر نمودار تغییرات سطح آنتالپی ضمن پیشرفت یک واکنش معلوم باشد، با استفاده از آن می توان به آسانی مقدار گرمای واکنش را حساب کرد.

مثال: با توجه به نمودار مقابل، گرمای سوختن هر مول هیدروژن را حساب

کنید.

حل: چون این واکنش گرمازا و مقدار ΔH آن برابر $2/236$ - کیلوژول است؛ براساس رابطه ۲-۳، گرمای حاصل از آن، به ازای سوختن هر مول گاز هیدروژن، 236 کیلوژول بر مول است.



ب) از روی انرژیهای پیوندی مواد اولیه و مواد حاصل - می دانید که ضمن انجام یک واکنش شیمیایی با صرف مقداری انرژی گرمایی، برخی پیوندهای مواد اولیه گسسته می شوند. در مقابل، پیوندهای جدیدی برقرار می شوند (مواد جدیدی تشکیل می شوند) و مقداری انرژی گرمایی تبادل می شود. از این رو، تفاوت بین همین دو مقدار انرژی، برابر گرمای واکنش است. پس می توان نوشت:

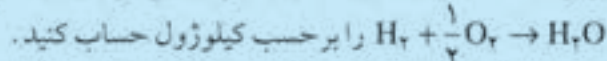
$$(۲-۴) \quad \Delta H = \text{مجموع انرژی پیوندهای گسسته} - \text{مجموع انرژی پیوندهای گسسته}$$

تشکیل شده در مواد حاصل - شده در مواد اولیه

بنابراین، اگر مقدار انرژی گرمایی لازم برای گستن پیوندهای مواد اولیه و انرژی حاصل از تشکیل پیوندهای مواد حاصل در یک واکنش را بدانیم، می توانیم با استفاده از رابطه ۲-۴، مقدار گرمای آن واکنش را حساب کنیم. برای روشن شدن این مطلب، مثالی می آوریم:

مثال: در صورتی که انرژی پیوندهای $H-H$ ، $O=O$ و $H-O$ بترتیب

برابر $434/7$ ، $497/4$ و $459/8$ کیلوژول بر مول باشد، گرمای واکنش گازی:



حل: پیوندهایی که باید گسسته شوند، پیوندهای $H-H$ و $O=O$ در طرف

اوک واکنش و پیوندهایی که تشکیل می شوند، دو پیوند $O-H$ در مولکول H_2O

در طرف دوم واکنش است. با توجه به اینکه برای تشکیل هر مول H_2O ، نصف یک

مول $O=O$ لازم است، بنابراین، می توان نوشت:

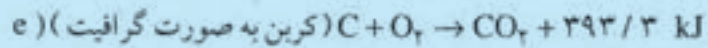
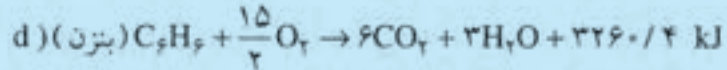
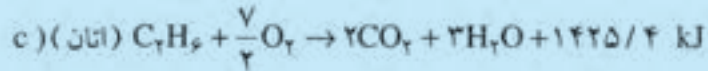
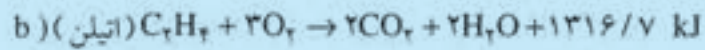
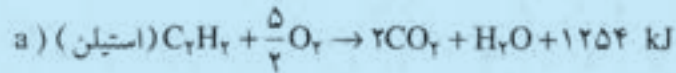
$$(مجموع انرژیهای پیوندی مواد اولیه) \quad 434/7 + \frac{1}{2} \times 497/4 = 683/4 \text{ kJ}$$

$$(مجموع انرژیهای پیوندی مواد حاصل) \quad 459/8 \times 2 = 919/6 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = 683/4 - 919/6 = -236/2 \text{ kJ}$$

پس گرمای این واکنش، برابر $236/2$ کیلوژول است.

در زیر، چند نمونه از واکنشهای سوختن و مقدار گرمای حاصل از آنها داده شده است^۱.



قابل توجه است که از سوختن هر گرم زغال سنگ، نفت و گاز طبیعی، بترتیب ۳۰/۵، ۴۲/۶ و ۷۹ کیلوژول گرما تولید می شود. با مقایسه این ارقام، می توان دریافت که گاز طبیعی از نظر تولید انرژی بر نفت و زغال سنگ برتری دارد.

جدول ۱-۲. انرژی چند پیوند شیمیایی آشنا بر حسب کیلوژول بر مول

انرژی پیوند	پیوند	انرژی پیوند	پیوند
۴۱۰	C-H	۴۳۲	H-H
۵۶۵	H-F	۱۵۵	F-F
۴۲۸	H-Cl	۲۴۰	Cl-Cl
۳۶۲	H-Br	۱۹۰	Br-Br
۲۹۵	H-I	۱۴۹	I-I
۴۵۹	O-H	۴۹۴	O=O
۳۸۸	N-H	۹۴۲	N≡N

پرسش و تمرین

۱- سه نمونه از واکنشهای گرمازا (غیر از واکنشهایی که در متن درس آمده اند)

مثال بنویسید.

۲- مفهوم گرمای واکنش را تعریف کنید.

۳- نمودار تغییرات سطح آنتالپی مواد را در یک واکنش گرماگیر، با در نظر

گرفتن انرژی فعالسازای رسم کنید.

۴- انرژی فعالسازای در یک واکنش به چه مصرفی می رسد؟ آیا با انرژی لازم

برای گسستن پیوندها در مواد اولیه برابر است؟

۵- با توجه به نمودار مقابل که تغییرات آنتالپی مواد را ضمن انجام واکنش بین

مواد نشان می دهد، کدام پیشگویی نادرست است؟

(۱) $A - B$ برابر انرژی فعالسازای است. (۲) C سطح آنتالپی مواد حاصل است.

(۳) $C - B$ برابر ΔH واکنش است. (۴) $A - C$ برابر گرمای واکنش است.

۶- با توجه به نمودار مقابل، اگر انرژی فعالسازای واکنش $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$

۲۵۰/۸ کیلوژول باشد، مقدار گرمای این واکنش، چند کیلوژول است؟

۱۰۹ (۱) ۱۲۵/۴ (۲) ۱۶۷/۲ (۳) ۲۰۹ (۴)

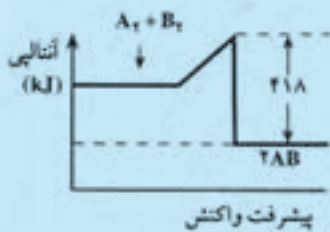
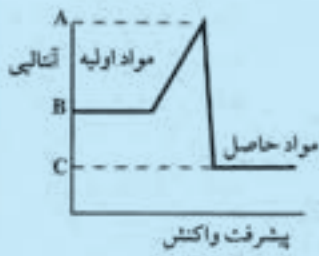
۷- اگر انرژی پیوندهای $H-H$ ، $I-I$ و $H-I$ ، بترتیب برابر ۴۳۴/۷۲ و

۱۵۰/۴۸ و ۲۹۸/۸۷ کیلوژول بر مول در نظر گرفته شود، گرمای واکنش گازی

$I_2 + H_2 \rightarrow 2HI$ بر حسب کیلوژول کدام است؟

۱۲/۹۲ (۱) ۱۴/۳۲ (۲) ۱۵/۶۲ (۳) ۱۶/۲۲ (۴)

۱- حفظ کردن اعداد مربوط به گرمای این واکنشها لازم نیست.



فصل سوم

سرعت واکنشهای شیمیایی - تعادلها

۱-۳- هدفهای رفتاری : در پایان این فصل، از فراگیر انتظار می رود :

- چند واکنش آشنا را که با سرعت کم و با سرعت زیاد انجام می شوند، نام

ببرد.

- مفهوم برخورد مؤثر و غیر مؤثر مولکولها به یکدیگر، را توضیح دهد.

- نقش دما را در افزایش دادن انرژی و جنب و جوش مولکولها، زیاد کردن

برخورد مؤثر بین آنها و افزایش دادن سرعت واکنشها را به طور ساده بیان کند.

- نقش کاتالیزور را در افزایش دادن سرعت واکنشها و اهمیت کاتالیزورها را

در صنعت بیان کند.

- نقش آنزیم را به عنوان کاتالیزورهای طبیعی در فرآیندهای زیستی، شرح

دهد.

- نقش غلظت مواد را در افزایش دادن سرعت واکنش بین آنها تشریح کند.

- نقش ماهیت مواد و میزان سطح تماس آنها با یکدیگر در سرعت واکنش

بین آنها را توضیح دهد.

- مفهوم برگشت پذیر بودن و تعادلی بودن واکنش بین مواد و تفاوت این دو

مفهوم را شرح دهد.

- عوامل مؤثر را در جابجا کردن تعادلهای شیمیایی بشناسد و چگونگی

تأثیر آنها بر تعادل را بیان کند.

- رابطه ثابت تعادل هر سیستم شیمیایی به حالت تعادل را بنویسد و با دانستن

غلظت مواد موجود در حالت تعادل، مقدار ثابت تعادل (K) را حساب کند.

۲-۳- آشنایی با مفهوم سرعت واکنشها

اگر یک میخ آهنی در محیطی مرطوب مثلاً در گوشه ای از باغچه گذاشته

شود و یا چند قطره سرکه (یا آبلیمو) روی یک قطعه سنگ آهک یا موزائیک ریخته

شود، چه روی می دهد؟ آیا میخ آهنی بمحض قرار گرفتن در هوای مرطوب، زنگ

می زند؟ آیا سرکه (نوعی اسید) بمحض تماس با سنگ آهک بر آن اثر می کند؟

این بررسی نشان می دهد که آهن بکندی در هوای مرطوب زنگ می زند. اما

سرکه (یا به طور کلی اسیدها) بمحض تماس سنگ آهک با آن، واکنش می دهد. در این صورت می گوئیم که واکنش زنگ زدن آهن کند یا سرعت آن کم است. در مقابل، واکنش اسیدها با سنگ آهک، سریع انجام می شود یا سرعت آن زیاد است. همچنین، اگر در دو لوله آزمایش، مقداری از یک محلول رقیق اسید هیدروکلریک ریخته شود، در اولی یک تراشه آهن و در دومی یک قطعه نوار منیزیم وارد شود، مشاهده خواهد شد که منیزیم، سریعتر از آهن با اسید واکنش می دهد. این آزمایشها و بسیاری از آزمایشهای مشابه آنها، نشان می دهند که مواد شیمیایی در شرایط یکسان (از نظر غلظت و دما)، با سرعتهای متفاوت با یکدیگر واکنش می دهند.

از نظر کمی، می توان سرعت واکنش را برابر تعداد مولهای یکی از مواد واکنش دهنده که در واحد زمان در محیط واکنش از بین می رود (یا تعداد مولهای یکی از مواد حاصل که در واحد زمان در محیط واکنش به وجود می آید) در نظر گرفت. البته با توجه به اینکه سرعت واکنشها در لحظه های مختلف انجام واکنش تغییر می کند، معمولاً میانگین سرعتهای لحظه ای را در نظر می گیرند و آن را سرعت متوسط می نامند. از این رو، می توان نوشت:

$$\text{سرعت متوسط از بین رفتن یک واکنش دهنده} = \frac{\text{تعداد مولهای از بین رفته آن واکنش دهنده}}{\text{زمان}}$$

$$\text{سرعت متوسط به وجود آمدن یک محصول} = \frac{\text{تعداد مولهای تولید شده آن محصول}}{\text{زمان}}$$

مثال: در شرایط معین، ضمن واکنش آهن با اسید هیدروکلریک، پس از ۲۰ ثانیه، ۰/۰۲ مول گاز هیدروژن تولید می شود. سرعت متوسط این واکنش را از نظر تولید گاز H_2 و از بین رفتن HCl ، برحسب مول بر ثانیه در این زمان حساب کنید.

حل: معادله موازنه شده این واکنش، چنین است:



$$\text{سرعت متوسط تشکیل } H_2 = \frac{\text{مول } 0/02}{\text{ثانیه } 20} = 0/001 \text{ (مول/ثانیه)}$$

چون به ازای تشکیل هر مول گاز H_2 ، دو مول HCl از بین می رود،

بنابراین، داریم:

$$\frac{H_2}{\text{مول } 1} \quad \frac{HCl}{\text{مول } 2}$$

$$\frac{0.02}{x} = \frac{0.04}{1}$$

$$x = \frac{0.02 \times 2}{1} = 0.04 \text{ مول (HCl)}$$

$$\text{سرعت از بین رفتن HCl} = \frac{0.04 \text{ مول}}{20 \text{ ثانیه}} = 0.002 \text{ (مول / ثانیه)}$$

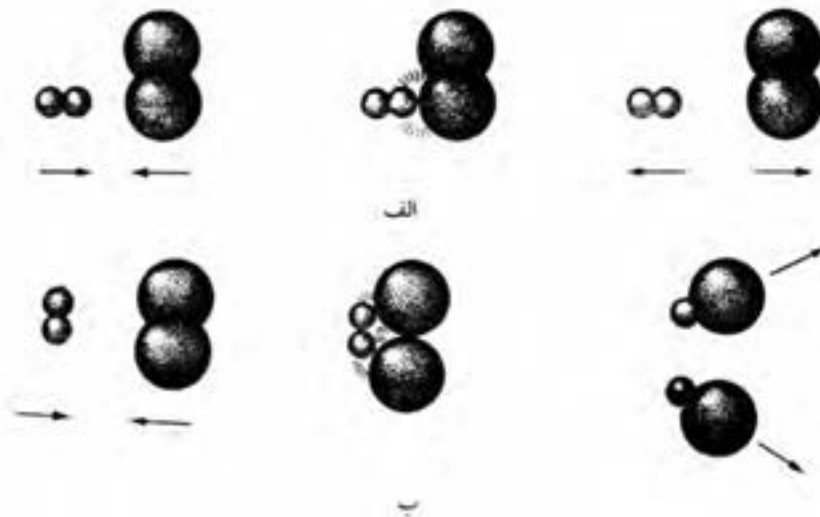
یعنی سرعت این واکنش نسبت به مصرف شدن HCl، دو برابر سرعت آن نسبت به تولید گاز هیدروژن است.

۳-۳- برخورد مولکولها و نقش آنها در سرعت واکنشها

همان طور که در شیمی ۱ آموخته اید، برای اینکه مواد بتوانند با هم واکنش دهند باید مولکولهای آنها با یکدیگر برخورد کنند. اما هر برخوردی بین مولکولها، ممکن است موجب واکنش بین آنها نشود. زیرا، برای اینکه برخورد بین مولکولها به واکنش آنها با یکدیگر منتهی شود، باید دو شرط اساسی زیر، وجود داشته باشد:

الف) برخورد مولکولها در وضعیت مناسبی، مطابق شکل ۱-۳ ب، صورت گیرد.

ب) مولکولهایی که به هم برخورد می کنند، دارای انرژی کافی باشند تا بتوانند ضمن برخورد به یکدیگر، تا اندازه ای در یکدیگر نفوذ کنند. این مقدار انرژی لازم را انرژی فعالسازی می نامند. در شکل ۱-۳ طرفهای برخورد نامناسب و برخورد مناسب مولکولهای دو اتمی (مانند H_2 و I_2) به یکدیگر، نشان داده شده است.



شکل ۱-۳- نمایش برخورد نامناسب (الف) و مناسب (ب) مولکولهای دو اتمی به یکدیگر

اگر ضمن برخورد دو مولکول به یکدیگر، این دو شرط وجود داشته باشد، این برخورد مؤثر واقع خواهد شد. چنین برخوردی بین دو مولکول، سبب سست شدن همه یا برخی از پیوندها در هر یک از آنها و تشکیل پیوندهای سست جدیدی در بین آنها می شود و یک ترکیب بسیار فعال و ناپایدار به وجود می آید. (همچنان که در فصل ۲ اشاره شد این ترکیب ناپایدار، کمپلکس فعال نامیده می شود).

۳-۴- نقش دما در سرعت واکنش

همان طور که در شیمی ۱ آموخته اید، به طور کلی واکنشها در دمای بالاتر، یا سرعت بیشتری انجام می گیرند. زیرا دما با افزایش دادن مقدار انرژی و جنب و جوش مولکولها، تعداد برخوردهای مؤثر در واحد زمان و در واحد حجم، سبب زیادتر شدن سرعت واکنش بین آنها می شود.

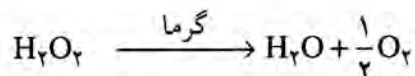
تأثیر دما بر سرعت واکنشها را می توان با مثال ساده ای نشان داد. اگر دو لوله آزمایش انتخاب کرده، در داخل هر کدام، یک میخ آهنی کوچک قرار دهید، سپس به آنها مقداری سرکه اضافه کرده و یکی از لوله ها را گرم کنید، مشاهده خواهید کرد که واکنش بین سرکه و آهن در لوله گرم شده نسبت به لوله دیگر که گرم نشده است، سریعتر انجام می شود.

پرسش ۱-۳: در این واکنش، براساس کدام تغییر قابل مشاهده پی می برید که سرعت واکنش بر اثر گرما بیشتر می شود؟
پرسش ۲-۳: چرا در دیگ زودپز، غذا زودتر پخته می شود تا در دیگ معمولی؟

پرسش ۳-۳: چرا مواد غذایی در یخچال، دیرتر و کمتر فساد می پذیرند؟

۳-۵- مفهوم کاتالیزور و نقش آن در سرعت واکنش

اگر در یک لوله آزمایش، مقداری از محلول رقیق پروکسید هیدروژن (H_2O_2 ، آب اکسیژنه) بریزید و لوله آزمایش را گرم کنید مشاهده خواهید کرد که محلول فوق پکنندی تجزیه می شود و اکسیژن به صورت حبابهایی از محلول خارج می گردد.



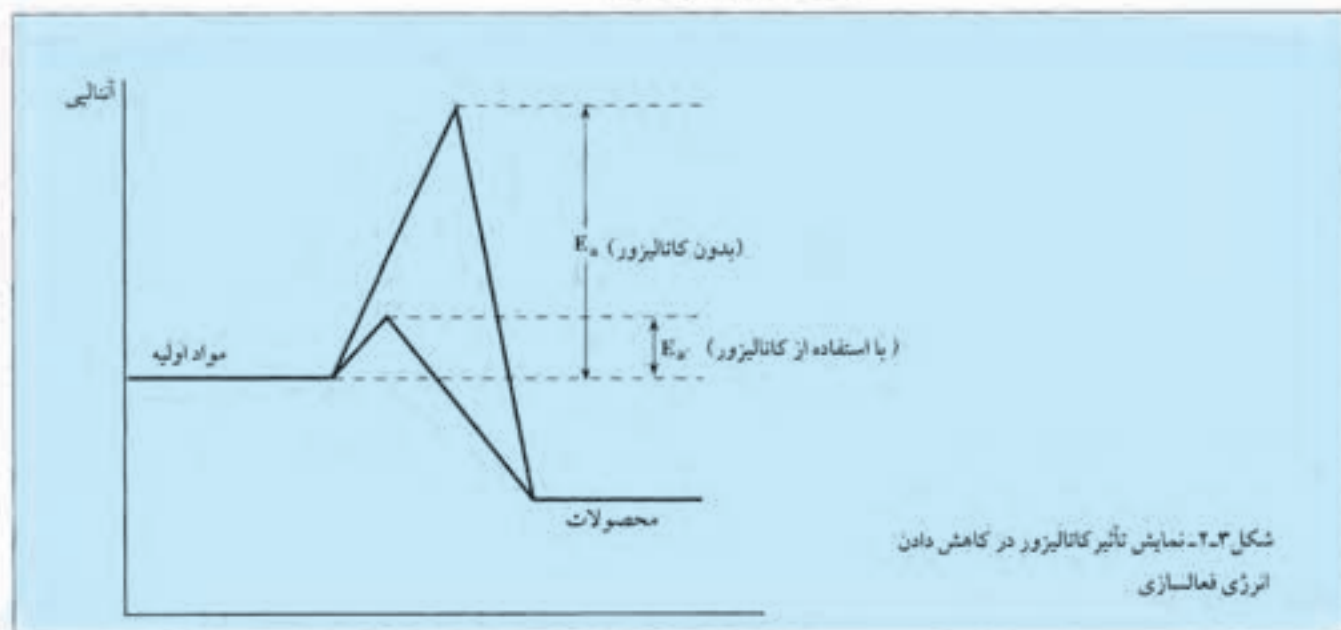
اما اگر اندکی دی اکسید منگنز (MnO_2)، پودر قهوه ای تیره) به آن اضافه شود، این بار مشاهده خواهد شد که پروکسید هیدروژن بسرعت تجزیه می شود و اکسیژن به صورت گاز از مخلوط خارج می شود. در پایان واکنش، می توان به

کمک قیف و کاغذ صافی، دی اکسید منگنز را از آب جدا و آن را خشک و وزن کرد.

این بررسی نشان می دهد که در این واکنش دی اکسید منگنز بدون اینکه تغییر رنگ دهد یا مقدار آن تغییر کند، سبب افزایش سرعت تجزیه پروکسید هیدروژن می شود. از این رو، این واکنش را چنین نشان می دهند:



موادی مانند دی اکسید منگنز که سبب تغییر سرعت واکنش می شوند و خود در پایان بدون تغییر باقی می مانند، کاتالیزور نامیده می شوند. کاتالیزور معمولاً مقدار انرژی فعالسازی را کاهش می دهد و مسیر واکنش را کوتاه می کند. در نتیجه بر سرعت واکنش می افزاید.



شکل ۳-۲. نمایش تأثیر کاتالیزور در کاهش دادن انرژی فعالسازی

کاربرد کاتالیزورها برای افزایش سرعت واکنشها در صنعت و آزمایشگاه، اهمیت زیادی دارد. مثلاً در آزمایشگاه، برای تهیه اکسیژن از کلرات پتاسیم در گرما از دی اکسید منگنز به عنوان کاتالیزور استفاده می شود. در تهیه اسید سولفوریک از دی اکسید گوگرد، از پتو کسید و انادیم؛ برای تبدیل آمونیاک به اکسید نیتروژن در تهیه اسید نیتریک، از پلاتین و در تهیه آمونیاک از گازهای نیتروژن و هیدروژن، از اکسید آهن (III) به عنوان کاتالیزور استفاده می شود. برای جامد کردن روغنهای نباتی، آنها را به کمک کاتالیزور مناسبی مانند نیکل یا هیدروژن ترکیب می کنند.

همچنین در صنعت، برای جلوگیری از انجام برخی واکنشهای مزاحم، از وجود کاتالیزورهای منفی یا بازدارنده استفاده می‌شود. برخی از این کاتالیزورهای منفی، نقش پایدار کننده را دارند. مثلاً کلروفرم (CHCl_3) در مقابل نور در هوا به ماده بسیار سمی به نام فسژن تبدیل می‌شود. اما اگر به آن اندکی الکل معمولی اضافه شود، کاملاً پایدار می‌شود. به این ترتیب، از انجام یک واکنش نامطلوب جلوگیری می‌شود. ترکیبات آرسنیک از نقش کاتالیزوری برخی فلزات مانند پلاتین و نیکل، جلوگیری می‌کند (سم کاتالیزور).

۳-۶- تأثیر غلظت مواد بر سرعت واکنشها

اگر در یک لوله آزمایش، کمی محلول رقیق اسید هیدروکلریک و در لوله آزمایش دیگر، همان مقدار محلول اسید هیدروکلریک غلیظ ریخته، سپس در هر یک از آنها یک میخ آهنی کوچک قرار داده شود، مشاهده خواهد شد که اسید هیدروکلریک به صورت محلول غلیظ با آهن، سریعتر از محلول رقیق آن واکنش می‌دهد، زیرا افزایش غلظت هر ماده واکنش دهنده، سبب افزایش تعداد مولکولها و افزایش تعداد برخوردهای مؤثر آنها در واحد حجم و در واحد زمان می‌شود. در نتیجه، سرعت واکنش بین آنها افزایش می‌یابد.

۳-۷- تأثیر نوع مواد و سطح تماس مواد در سرعت واکنش بین آنها

اگر در دو لوله آزمایش، مقداری از یک محلول اسید هیدروکلریک ریخته شود و در اولی یک تکه نوار منیزیم و در دومی یک تکه آهن قرار داده شود، مشاهده می‌شود که منیزیم سریعتر از آهن با اسید واکنش می‌دهد. این آزمایش نشان می‌دهد که ماهیت شیمیایی فلز، در سرعت واکنش آن با اسید، تأثیر دارد.

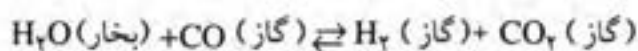
حال اگر این آزمایش، یک بار با تکه های آهن و بار دیگر با پودر آهن صورت گیرد، مشاهده خواهد شد که آهن پودر شده، سریعتر از یک تکه آهن، با اسید واکنش می‌دهد، زیرا سطح تماس و تعداد برخوردهای بین ذرات اسید و آهن پودر شده، در واحد حجم و واحد زمان، نسبت به آهنی که به صورت پودر در نیامده، بیشتر است. پرسش ۳-۴: چرا همزدن مواد در حال واکنش دادن، بر سرعت واکنش آنها می‌افزاید؟

۳-۸- واکنشهای برگشت پذیر

بسیاری از فرایندهای پیرامون ما، در دو جهت عکس یکدیگر انجام پذیر

می باشند، مانند یخ زدن آب بر اثر سرما و آب شدن یخ بر اثر گرما. یا بخار شدن آب بر اثر گرما و مایع شدن بخار بر اثر سرما.

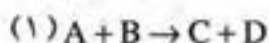
همین طور، بسیاری از واکنشهای شیمیایی، می توانند در دو جهت عکس یکدیگر انجام گیرند. این گونه واکنشها را برگشت پذیر^۱ (یا دو طرفه) می نامند. مثلاً گاز CO می تواند در گرما با بخار آب واکنش دهد و گاز H_۲ و CO_۲ را به وجود آورد. در شرایط عمل، امکان ترکیب شدن گازهای حاصل با یکدیگر و تشکیل گاز CO و بخار آب نیز وجود دارد. از این رو، می توان نوشت:



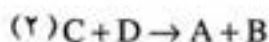
پرمش ۳-۵: سرعت واکنش مستقیم و واکنش معکوس در یک واکنش برگشت پذیر، با گذشت زمان چگونه تغییر می کند؟

۳-۹- مفهوم حالت تعادل

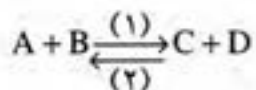
همان طور که در شیمی ۱ آموخته اید، ممکن است در یک واکنش برگشت پذیر، در شرایط معین، سرعت واکنش رفت با سرعت واکنش برگشت برابر شود. در این صورت وضعیتی پیش می آید که به آن حالت تعادل^۲ می گویند. مثلاً اگر واکنش بین دو ماده A و B را که مواد C و D را می دهند، در نظر بگیریم:



ممکن است یک واکنش یک طرفه باشد (مانند سوختن مواد سوختنی و یا واکنش خنثی شدن اسید-باز). اما گاهی این امکان نیز وجود دارد که واکنش، در جهت عکس نیز انجام پذیر باشد؛ یعنی داشته باشیم:



در این صورت، می نویسیم:



حال اگر در شرایط مناسب، سرعت واکنش معکوس (در جهت ۲) طوری افزایش یابد که با سرعت واکنش مستقیم (در جهت ۱) برابر شود (یعنی به هر میزان که مواد اولیه به محصولات تبدیل می شوند به همان میزان مواد حاصل نیز به مواد اولیه تبدیل شوند)، در این شرایط، واکنش برگشت پذیر، به یک واکنش تعادلی تبدیل می شود (به حالت تعادل می رسد).

^۱- Reversible

^۲- Equilibrium

باید توجه داشت که در حالت تعادل، اگر چه بظاهر (از نظر ماکروسکپی) تغییری در سیستم واکنش مشاهده نمی شود، اما در واقع در هر لحظه، واکنش با سرعت برابر، در هر دو جهت در حال انجام است. از این رو، گفته می شود که تعادل از نظر میکروسکپی وضعیت پویا (دینامیک) دارد.

این وضعیت تعادل تا زمانی که سیستم به بیرون راه پیدا نکند و دما ثابت نگه داشته شود، همواره برقرار و پایدار باقی می ماند.

پرسش ۳-۶: یک واکنش برگشت پذیر با همان واکنش در حالت تعادل، چه تفاوتی دارد؟

۳-۱۰- بررسی تعادل‌های فیزیکی

برای نمونه، تعادل فیزیکی مایع-بخار را در نظر می گیریم. در شیمی ۱ (فصل ۸) با مفهوم تبخیر مایع آشنا شده اید و می دانید که در ظرف سرباز، فرایند تبخیر می تواند تا بخار شدن همه مایع ادامه یابد. اما در ظرف سربسته، وضعیت کاملاً متفاوتی پیش می آید. زیرا همان طور که در شکل ۳-۳ نشان داده شده است، مولکول‌هایی که بر اثر تبخیر، از سطح مایع خارج می شوند، در بالای آن جمع می شوند. چون مولکول‌های بخار، حرکت نامنظم دارند، برخی از آنها ممکن است به سمت مایع برگردند و به جمع مولکول‌های مایع پیوندند. با ادامه عمل تبخیر، به تدریج که بر تعداد مولکول‌ها در فضای بالای مایع افزوده می شود، تعداد بیشتری از مولکول‌های بخار به سطح مایع برمی گردند. در یک دمای ثابت، سرانجام لحظه ای فرا می رسد که به تعداد مولکول‌هایی که از سطح مایع خارج می شوند، به همان تعداد مولکول‌های بخار نیز به سطح مایع برمی گردند. یعنی سرعت بخار شدن مایع با سرعت مایع شدن بخار، با هم برابر می شود و سطح مایع در ظرف ثابت می ماند و دیگر تغییر نمی کند. در این صورت می گوئیم که بین مایع و بخار (یا بین عمل تبخیر و عمل میعان) حالت تعادل فیزیکی برقرار شده است.

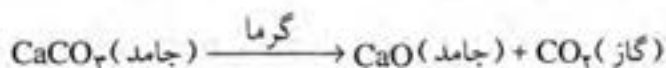


شکل ۳-۳- طرحی از تبخیر مایع و برقراری حالت تعادل مایع-بخار در مورد چند مایع

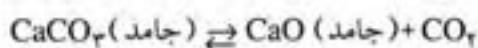
برای اینکه ثابت شود این تعادل فیزیکی پویاست، دانشمندان در مورد آب، از آب نشاندار، مثلاً آبی که در مولکول آن به جای اتم هیدروژن یکی از ایزوتوپهای رادیواکتیو آن (تریتم) شرکت دارد، استفاده می کنند. یعنی پس از برقراری تعادل، مقدار بسیار اندکی آب نشاندار در بخش مایع وارد می کنند. بررسی نشان می دهد که با وجود برقرار بودن حالت تعادل، تعدادی از مولکولهای آب نشاندار به بخش بخار وارد شده اند. این رویداد، نشان می دهد تعادل بین مایع و بخار، وضعیت پویا (دینامیک) دارد. یعنی در حالت تعادل، در هر لحظه، تعدادی از مولکولهای بخار در بخش مایع، به همان تعداد از مولکولهای مایع در بخش بخار وارد می شوند.

۱۱-۳-۱- نمونه ای از تعادل شیمیایی

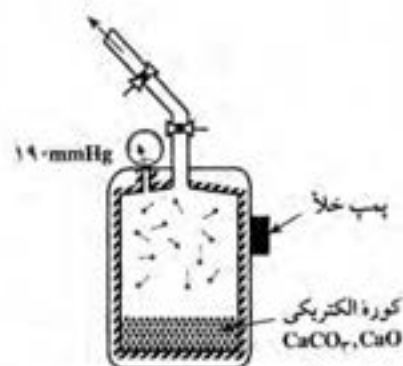
هرگاه مقداری پودر کربنات کلسیم، در دستگاهی مطابق شکل ۳-۴ ریخته شده و هوای بالای آن تا حد امکان، به کمک پمپ خالی شود و پس از بستن شیر، فشار درون دستگاه یادداشت و سپس دستگاه به برق وصل شود، مشاهده خواهد شد که کربنات کلسیم بر اثر گرما در دمای حدود 800°C ، مطابق واکنش زیر تجزیه می شود:



آزاد شدن گاز دی اکسید کربن، سبب افزایش فشار درون دستگاه می شود. از این رو، عقربه فشارسنج به حرکت درمی آید و بتدریج فشار بالاتری را نشان می دهد تا اینکه پس از مدتی، روی فشار ثابتی (190 mmHg) متوقف می شود. این وضعیت، نشانه آن است که امکان ترکیب شدن CO_2 با CaO و تشکیل کربنات کلسیم نیز در شرایط آزمایش وجود دارد. پس از آنکه مقداری از کربنات کلسیم تجزیه شد، بین دو عمل تجزیه شدن کربنات کلسیم (تبدیل آن به CaO و CO_2) و ترکیب شدن این دو با یکدیگر (تشکیل دوباره کربنات کلسیم)، حالت تعادل برقرار می شود. پس، می توان نوشت:



می توان ثابت کرد که این تعادل شیمیایی نیز، دینامیک است. برای این منظور، کافیت ظرف دیگری که مقداری گاز CO_2 تهیه شده از کربن رادیواکتیو، در همان دما و با همان فشار وجود دارد به ظرف اول (شکل ۳-۴) وصل شود. در این صورت، حالت تعادل بین CaCO_3 ، CaO و CO_2 به هم نخواهد خورد (زیرا دما و فشار گاز ثابت باقی می ماند). اگر پس از گذشت مدتی، مقداری از کربنات کلسیم



شکل ۳-۴- طرحی از دستگاه تجزیه کربنات کلسیم بر اثر گرما

مورد آزمایش قرار گیرد (به وسیله دستگاه ردیابی که وجود کربن رادیواکتیو را نشان می دهد)، مشاهده خواهد شد که این ماده، دارای خاصیت رادیواکتیوی شده است. از این مشاهده چنین برمی آید که این تعادل دینامیک است.

۱۲-۳- عوامل مؤثر بر تعادل

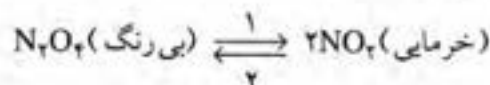
همان طور که گفته شد، در حالت تعادل، سرعت واکنش مستقیم با سرعت واکنش معکوس برابر است. حال، اگر عاملی بتواند سرعت واکنش را در یکی از دو جهت تغییر دهد، سبب به هم خوردن تعادل می شود. در این صورت، می گوئیم تعادل جابجا می شود.

بر اساس اصل لوشاتلیه^۱، هرگاه تغییری بر یک تعادل تحمیل شود تعادل در جهتی جابجا می شود که اثر آن تغییر را به حداقل مقدار خود برساند. در این صورت، واکنش به حالت تعادل جدیدی درمی آید. این اصل را ضمن بررسی تأثیر عوامل مؤثر بر تعادلها، توضیح می دهیم.

عواملی که در جابجا کردن تعادلها مؤثرند، عبارتند از: دما، غلظت مواد و فشار.

۱۳-۳- تأثیر دما بر تعادل

در تعادلها، معمولاً واکنش در یک جهت، گرمازا و در جهت دیگر گرماگیر است. برای نمونه، در تعادل گازی



واکنش مستقیم گرماگیر است. آزمایش نشان می دهد که اگر این مخلوط به حالت تعادل را گرم کنیم، مخلوط گازی، پررنگتر می شود و اگر آن را سرد کنیم، رنگ آن روشنتر می شود. دلیل این تغییر رنگ، آن است که بر اساس اصل لوشاتلیه، افزایش دما تعادل را در جهتی که گرما مصرف می شود (در جهت مستقیم که گرماگیر است) یعنی تشکیل گاز خرمایی رنگ NO_2 جابجا می کند و کاهش دما، تعادل را در جهتی که گرما تولید کند (در جهت معکوس که گرمازا است) یعنی تشکیل گاز N_2O_4 که بی رنگ است، پیش می برد.

۱۴-۳- تأثیر غلظت مواد بر تعادل

با توجه به اینکه در هر واکنش به حالت تعادل، بین غلظت مولی مواد دو

^۱ - Lechatelier

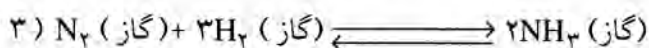
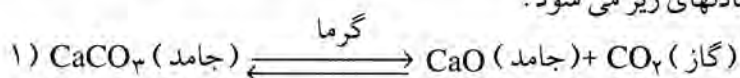
طرف، نسبت معینی (غلظت تعادلی) وجود دارد، بنابراین، به هر نحوی که غلظت یکی از مواد در تعادل تغییر کند، آن تعادل جابجا می شود. برای نمونه اگر در سیستم گازی به حالت تعادل:



در دمای ثابت مقداری گاز H_2 وارد کنیم، رنگ مخلوط اندکی کاهش می یابد. زیرا براساس اصل لوشاتلیه، افزایش مقدار H_2 سبب می شود تا تعادل در جهتی که این گاز مصرف می شود، جابجا گردد. در این صورت، مقداری از I_2 (بنفش رنگ) با H_2 ترکیب و به HI (بی رنگ) تبدیل می شود. اگر به جای گاز هیدروژن، مقداری گاز HI به این تعادل افزوده شود، آزمایش نشان می دهد که مخلوط پس از مدتی پررنگتر می شود. علت آن است که براساس اصل لوشاتلیه، افزایش غلظت HI سبب می شود تا تعادل در جهت مصرف شدن آن، یعنی تجزیه آن و تشکیل I_2 (بنفش رنگ) جابجا گردد.

۳-۱۵- تأثیر فشار بر تعادلها

در تعادلهای گازی که تعداد مولهای گاز (یا فشار جزئی گاز) در دو طرف برابر نباشد، تغییر فشار، سبب جابجا شدن تعادل می شود. مثلاً تغییر فشار سبب جابجا شدن تعادلها زیر می شود.



برای نمونه، اگر تعادل بین گازهای N_2O_4 و NO_2 در یک سرنگ برقرار باشد، با راندن پیستون سرنگ به سمت داخل و کم کردن حجم مخلوط گازی، مشاهده می شود که رنگ آن یک لحظه تیره تر و سپس روشنتر می شود. زیرا با کم شدن حجم مخلوط گازی و فشرده شدن آن، در آغاز پررنگتر می شود. اما طبق اصل لوشاتلیه، افزایش فشار مخلوط، سبب می شود که تعادل در جهت کم شدن فشار (یعنی تبدیل شدن مقداری از گاز خرمایی رنگ NO_2 به گاز بی رنگ N_2O_4) جابجا

شود. برعکس، اگر با بیرون کشیدن پیستون سرنگ، حجم مخلوط گازی را افزایش دهیم، مشاهده می شود که در آغاز، مخلوط کم رنگ و سپس پررنگتر می شود. زیرا در آغاز، مخلوط رقیقتر می شود. اما افزایش حجم مخلوط، سبب کاهش فشار آن می شود که بر اساس اصل لوشاتلیه، تعادل را در جهتی که با افزایش حجم گاز همراه است (یعنی تبدیل مقداری گاز بی رنگ N_2O_4 به گاز خرمایی رنگ NO_2) جابجا می کند.

پرسش ۷-۳: آیا تغییر فشار، سبب جابجا شدن تعادل گازی زیر می شود؟ چرا؟



پرسش ۸-۳: آیا کاتالیزور، هیچ نقشی در واکنشهای برگشت پذیر و رسیدن آنها به حالت تعادل ندارد؟ در مورد پاسخ خود توضیح دهید.

۱۶-۳- مفهوم ثابت تعادل، محاسبه ثابت تعادلها

همان طور که گفته شد، در هر تعادل شیمیایی در دمای معین بین غلظت مولی مواد موجود در دو طرف واکنش، نسبت ثابتی وجود دارد. این نسبت ثابت را معمولاً با K نشان می دهند. به عنوان مثال، بررسی و اندازه گیری غلظت مواد موجود در تعادل گازی $CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$ ، نشان می دهد که مقدار این نسبت ثابت برابر حاصلضرب غلظت مولی Cl_2 ، که با $[Cl_2]$ نشان داده می شود، در غلظت مولی CO تقسیم بر غلظت مولی $COCl_2$ ، در حالت تعادل است. یعنی داریم:

$$K = \frac{[Cl_2][CO]}{[COCl_2]} \quad (1-3)$$

K را ثابت تعادل می نامند.

مثال: مقداری از $COCl_2$ را در ظرف سرپسته یک لیتری تا برقراری تعادل گازی: $CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$ گرمای دهیم. اگر در حالت تعادل، مقدار $COCl_2$ برابر $1/4$ مول و مقدار CO برابر $1/2$ مول باشد، ثابت تعادل در این دما را حساب کنید.

حل: چون ظرف یک لیتری است، پس تعداد مولهای هر گاز را می توان برابر غلظت آنها در نظر گرفت. چون CO و Cl_2 به تعداد مولهای برابر تشکیل می شوند، پس غلظت Cl_2 نیز $1/2$ مول در لیتر است. از این رو، با استفاده از رابطه

۳-۱ می توان نوشت:

$$[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = 0.2 \text{ mol/L}$$

$$[\text{COCl}_2] = 0.4 \text{ mol/L}$$

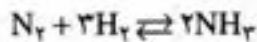
$$K = \frac{0.2 \times 0.2}{0.4} = 1$$

در برخی از تعادلها مواد جامد شرکت دارند. چون غلظت (فعالیت) مواد جامد، برابر واحد در نظر گرفته می شود، از این رو، در رابطه ثابت تعادل وارد نمی شود. مثلاً در مورد تعادل:



ثابت تعادل $K = [\text{CO}_2]$ است.

در موردی که معادله واکنش، دارای ضریبهای غیر از ۱ باشد، غلظت مولی هر ماده، باید به توان ضریب آن برسد (قانون تعادل). برای مثال در مورد تعادل گازی



رابطه ثابت تعادل به صورت

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

نوشته می شود.

پرسش ۹۳: در یک آزمایش مربوط به واکنش تعادلی:



غلظتهای تعادلی PCl_5 و PCl_3 در دمای 25°C به ترتیب عبارتند از 0.1 و 0.2 مول بر لیتر. هرگاه ثابت تعادلی در این دما برابر 0.5 باشد غلظت تعادلی Cl_2 را حساب کنید.

پرسش ۱۰۳: رابطه تعادلی زیر در 25°C برقرار است.

$$\frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = 0.5$$

اگر در حالت تعادل غلظت PCl_5 برابر 0.02 مول بر لیتر باشد غلظت PCl_3 چند مول در لیتر است؟

مثال: اگر در تعادل گازی بالا در دمای معین، غلظت N_2 برابر $0/1$ و غلظت NH_3 برابر $0/05$ بر لیتر باشد، ثابت تعادل را در این دما حساب کنید.
 حل: چون طبق معادله واکنش، به ازای هر مول N_2 سه مول H_2 تشکیل می شود، پس غلظت H_2 برابر $0/3$ مول است. بنابراین، با توجه به رابطه ثابت این تعادل داریم:

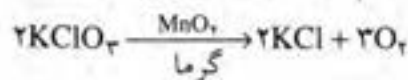
$$K = \frac{(0/05)^2}{(0/1)(0/3)^3} = 9/259 \times 10^{-3}$$

منابع برای مطالعه بیشتر

- ۱- کتاب شیمی سال سوم نظام جدید آموزش متوسطه نظری، برای رشته های علوم تجربی و ریاضی - فیزیک.
- ۲- شیمی عمومی برای سال دوم صنایع شیمیایی.

پرسش و تمرین

- ۱- یک واکنش کند و یک واکنش سریع که در زندگی روزمره با آنها سروکار دارید (غیر از نمونه هایی که در متن درس آمده است) مثال بزنید.
- ۲- با توجه به نمودار مقابل که حجم گاز اکسیژن حاصل از واکنش



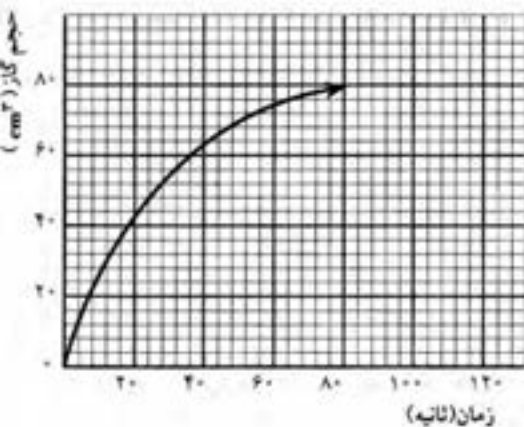
نسبت به زمان نشان می دهد، سرعت متوسط این واکنش را نسبت به تولید گاز اکسیژن بر حسب سانتیمتر مکعب در ثانیه، در شرایط عمل حساب کنید.

- ۳- اگر در یک واکنش، پس از $1/5$ دقیقه، غلظت یکی از مواد حاصل از $1/2$ مول به $2/1$ مول افزایش یابد، سرعت متوسط آن نسبت به تولید این ماده، چند مول بر ثانیه است؟

$$\frac{11}{4} \quad (4) \quad \frac{11}{3} \quad (3) \quad 0/15 \quad (2) \quad 0/1 \quad (1)$$

- ۴- دو شرط اساسی را برای اینکه برخورد بین دو مولکول مؤثر واقع شود، بیان کنید.

- ۵- گرما، چگونه سبب تغییر سرعت واکنشها می شود؟
- ۶- کاتالیزور، از چه راهی سرعت واکنشها را افزایش می دهد؟
- ۷- توضیح دهید که چگونه با افزایش یافتن غلظت مواد، سرعت واکنش آنها با



یکدیگر بیشتر می شود.

۸- توضیح دهید که چرا نرم یا پودر کردن مواد، انجام واکنش آنها را آسان می کند.

۹- توضیح دهید که چرا مواد در حالت مایع یا به صورت محلول، بهتر واکنش می دهند.

۱۰- توضیح دهید که چگونه می توان ثابت کرد تجزیه شدن کربنات منیزیم بر اثر گرما در یک ظرف سر بسته، به حالت تعادل می رسد و این تعادل دینامیک است.

۱۱- اگر تعادل گازی (رنگی) $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ (بی رنگ) از یک ظرف یک لیتری به ظرف دو لیتری با دمای یکسان، منتقل شود، چه تغییری در این سیستم صورت می گیرد؟ علت را توضیح دهید.

۱۲- آزمایش نشان می دهد که کاتالیزور، سبب جابجا شدن تعادلها نمی شود، با توجه به نقش کاتالیزور در واکنشها، علت را توضیح دهید.

۱۳- الف) فشار بر کدام سیستم به حالت تعادل اثر ندارد؟



ب) علت را بیان کنید.

ج) رابطه ثابت تعادل هر یک را بنویسید.

۱۴- هرگاه ثابت تعادل برای واکنش $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ (گاز) در $25^\circ C$ و فشار ۱ جو برابر $1/8 \times 10^{-2}$ و غلظت N_2O_4 برابر $4/5 \times 10^{-2}$ مول در لیتر باشد غلظت NO_2 چقدر است؟

۱۵- جدول زیر نسبت ترکیب یک مخلوط تعادلی را در $485^\circ C$ نشان می دهد. الف- معادله واکنش و رابطه ثابت تعادلی مربوط را بنویسید. ب- مقدار K را برای هر یک از دو مخلوط تعادلی بنویسید. فرض را بر این بگیرید که حجم این مخلوط یک لیتر است.

مقدار مخلوط	مقدار H_2 (مول)	مقدار I_2 (مول)	مقدار HI (مول)
مخلوط اول	۰/۰۲۶	۰/۰۲۸۴	۰/۱۷۲۰
مخلوط دوم	۰/۰۱۶۷	۰/۰۴۰۶	۰/۱۷۸۰

۱۶- ۱/۰ مول PCl_5 را در ظرف سر بسته ۱۰ لیتری تا برقراری تعادل گازی: $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$ گرم می کنیم. اگر مقدار PCl_5 باقیمانده در حالت تعادل ۰/۳ مول باشد، مقدار ثابت این تعادل را در شرایط آزمایش حساب کنید.

یادآوری فرمول نویسی و نامگذاری ترکیبهای ساده معدنی

شیمییدانها برای معرفی مواد شیمیایی از فرمولهای شیمیایی استفاده می کنند. تاکنون با فرمول شیمیایی ترکیبهای ساده ای مانند اکسیژن، O_2 ، آب H_2O ، آمونیاک NH_3 و چند ترکیب دیگر آشنا شده اید. فرمول هر ماده شیمیایی نوع عنصرها و تعداد اتمهای هر عنصر را در مولکول آن ماده نشان می دهد. برای مثال، فرمول آب، H_2O ، نشان می دهد که در مولکول آن دو عنصر هیدروژن و اکسیژن شرکت دارند و در برابر هر اتم اکسیژن دو اتم هیدروژن وجود دارد.

برای نوشتن فرمول شیمیایی یک ماده، باید ظرفیت اتمهای عنصرهای شرکت کننده در آن ماده را بدانیم. پیش از این با ظرفیت الکترووالانسی و کووالانسی تعدادی از عنصرها آشنا شدید. با استفاده از نشانه های شیمیایی عنصرها و با توجه به ظرفیت هر عنصر، می توانیم فرمول شیمیایی ترکیبهای گوناگون را بنویسیم.

برای نوشتن فرمول ترکیبهای دوتایی، یعنی ترکیبهایی که در ساختار آنها فقط دو عنصر مشارکت دارند، می توان از دستورالعمل ساده زیر استفاده کرد:

۱- نشانه شیمیایی فلز را در سمت چپ و نشانه شیمیایی نافلز را در سمت راست می نویسیم. (نشانه شیمیایی هیدروژن نیز مانند فلزها در سمت چپ نوشته می شود.)

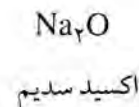
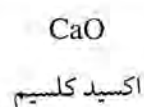
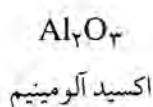
۲- ظرفیت هر عنصر را ضریب عنصر دیگر قرار می دهیم.

۳- اگر ضرایب قابل ساده کردن باشند، آنها را ساده کرده و از نوشتن ضریب

۱ نیز خودداری می کنیم.

برای مثال، فرمول شیمیایی مواد به دست آمده از ترکیب شدن اکسیژن با سه

فلز سدیم، کلسیم و آلومینیم را در زیر نشان می دهیم.



نامگذاری ترکیبهای دوتایی

الف) ترکیب دوتایی فلز با نافلز: نامگذاری این ترکیبها بسیار ساده است. ابتدا نام نافلز (یا نام ریشه آن) را با افزودن پسوند -ید (ide) می نویسیم و سپس نام فلز (یا هیدروژن) را اضافه می کنیم. برای مثال، به نامگذاری ترکیبهای دوتایی زیر توجه کنید:

فلوئورید هیدروژن HF	اکسید آلومینیم Al_2O_3
سولفید هیدروژن H_2S	نیتريد منيزيم Mg_3N_2
کلريد پتاسيم KCl	کريد آلومينيم Al_2C_3

یادآوری: محلول آبی فلوئورید هیدروژن را اسید هیدروفلوئوریک می نامند. محلول آبی سایر هالیدهای هیدروژن نیز به همین طریق نامگذاری می شوند.

تمرین ۱: نام محلولهای آبی کلرید هیدروژن (HCl)، برمید هیدروژن (HBr) و یدید هیدروژن (HI) را بنویسید.

برای نامگذاری ترکیبهای دوتایی فلزهایی که بیش از یک ظرفیت دارند (مانند آهن که بیش از این به ظرفیتهای ۲ و ۳ اشاره کردیم)، بعد از نام فلز، ظرفیت آن را با عدد رومی در داخل پرانتز مشخص می کنیم. برای مثال، به نام ترکیبهای زیر توجه کنید:

کلريد آهن (II) $FeCl_2$	کلريد مس (I) $CuCl$
کلريد آهن (III) $FeCl_3$	کلريد مس (II) $CuCl_2$

تمرین ۲: نام شیمیایی اکسیدهای آهن، FeO و Fe_2O_3 را بنویسید.

تمرین ۳: فرمول شیمیایی ترکیبهای زیر را بنویسید:

الف) کلريد جيوه (II)	ب) اکسيد قلع (IV)
ج) سولفيد مس (II)	د) فلوئوريد منيزيم

تمرین ۴: نام شیمیایی ترکیبهای زیر را بنویسید:

الف) SnO	ب) $CrCl_3$	ج) PbS	د) PbO_2
------------	-------------	----------	------------

ب) ترکیبهای دوتایی دو نافلز با یکدیگر: اگر دو نافلز، همان طور که اغلب پیش می آید، بیش از یک نوع ترکیب تشکیل دهند، با استفاده از پیشوندهای دی (دو)، تری (سه)، تترا (چهار)، پنتا (پنج)، هگزا (شش) و ... برای نشان دادن تعداد اتمهای هر نافلز، ابتدا نام (یا نام ریشه) نافلزی را که الکترون گاتیوی آن بیشتر است و در فرمول شیمیایی ترکیب در سمت راست نوشته می شود، با افزودن

پسوند - ید می نویسیم و سپس تعداد اتمها و نام نافلز دیگر را اضافه می کنیم. برای مثال، به نامگذاری اکسیدهای نیتروژن توجه کنید:

NO	اکسید نیتروژن
N_2O_3	تری اکسید دی نیتروژن
NO_2	دی اکسید نیتروژن
N_2O_4	تتروکسید دی نیتروژن
N_2O	اکسید دی نیتروژن
N_2O_5	پنتوکسید دی نیتروژن

یادآوری: هرگاه پیشوندهای «تترا» و «پنتا» در جلو نام ترکیبی قرار گیرند که با حرف صدادار آغاز می شود، حرف الف آخر کلمه ترا و پنتا را حذف می کنند تا خواندن نام ترکیب آسانتر باشد. بنابراین، به جای ترا اکسید و پنتا اکسید به ترتیب از نامهای تتروکسید و پنتوکسید استفاده می شود.

تمرین ۵: با توجه به قواعدی که هم اکنون توضیح دادیم، نام ترکیبهای زیر را بنویسید:

الف) SO_3 و SO_2 ب) SF_6 و SF_4

تمرین ۶: نام شیمیایی ترکیبهای زیر را بنویسید:

الف) PCl_3 و PCl_5 ب) CO و CO_2

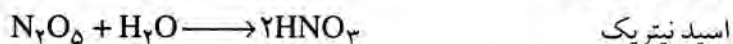
ج) S_2Cl_2 د) IF_7

بسیاری از ترکیبهای دوتایی نافلزها، نامهای متداولی دارند که بیشتر از آنها استفاده می شود. در واقع، در بیشتر موارد، فقط از این نامها استفاده می کنیم. برای مثال، هرگز آب، H_2O ، را به صورت «اکسید دی هیدروژن» نامگذاری نمی کنند. نام متداول چند ترکیب دوتایی دیگر به صورت زیر است:

آمونیاک NH_3 ، متان CH_4 ، فسفین PH_3

نامگذاری ترکیبهای سه تایی

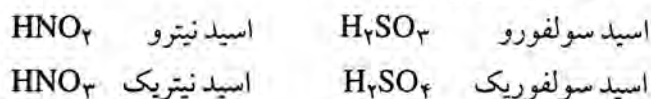
الف) اسیدهای اکسیژن دار: تعدادی از اسیدهای مهم از سه عنصر تشکیل شده اند و از واکنش اسیدهای اسیدی با آب به دست می آیند.



برای نامگذاری این اسیدها، همان طور که در دو مثال بالا نشان داده شده است، ابتدا کلمه «اسید» و سپس نام نافلز را با پسوند -یک (ic) می نویسند.

اگر یک نافلز دو نوع اسید اکسیژن دار تشکیل دهد، پسوند «-یک» برای اسیدی به کار برده می شود که تعداد اتمهای اکسیژن بیشتری داشته باشد. برای نامگذاری اسیدی که تعداد اتمهای اکسیژن آن کمتر است، از پسوند «-و» استفاده

می شود. به مثالهای زیر توجه کنید:



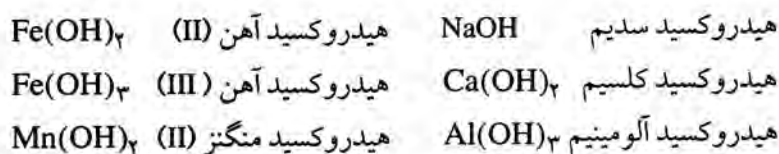
اگر یک عنصر بیش از دو اسید اکسیژن دار تشکیل دهد، اسیدی را که تعداد اتمهای اکسیژن آن از همه بیشتر است با پیشوند «پر-» (Per) و اسیدی را که تعداد اتمهای اکسیژن آن از همه کمتر است، با پیشوند «هیپو-» (hypo) مشخص می کنند. برای مثال: به نامگذاری اسیدهای اکسیژن دار کلر توجه کنید:



تمرین ۷: نام شیمیایی اسیدهای اکسیژن دار زیر را بنویسید:

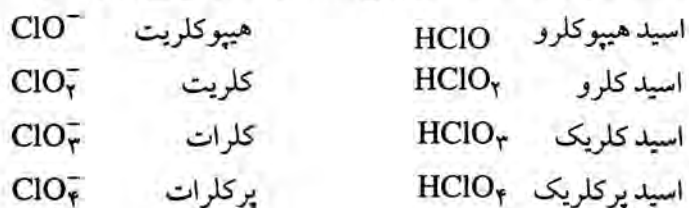


(ب) هیدروکسیدها یا بازها: هیدروکسیدهای فلزی ترکیبهایی هستند که در آنها یک فلز با یک یا چند گروه OH (گروه هیدروکسید) پیوند دارد. برای نامگذاری هیدروکسیدهای فلزی، ابتدا کلمه «هیدروکسید» و سپس نام فلز را می آوریم. اگر فلز بیش از یک ظرفیت داشته باشد، ظرفیت فلز را در داخل پرانتز با عدد رومی مشخص می کنیم. برای مثال، به نامگذاری هیدروکسیدهای زیر توجه کنید:



تمرین ۸: فرمول شیمیایی ترکیبهای زیر را بنویسید:

(الف) هیدروکسید لیتیم (ب) هیدروکسید مس (II) (ج) هیدروکسید روی (ج) نمکها: اگر یک اسید، یک یا تمام هیدروژنهای اسیدی خود را از دست بدهد، باقی مانده را بنیان آن اسید می نامند. ظرفیت هر بنیان اسیدی برابر تعداد اتمهای هیدروژنی است که از اسید جدا شده است. برای نامگذاری بنیان هر اسید، کلمه «اسید» را حذف می کنند و به جای پسوند «-و»، پسوند «-یت» و بجای پسوند «-یک»، پسوند «-آت» قرار می دهند. به مثالهای زیر توجه کنید:



برای محاسبه ظرفیت نافلز در اسیدهای اکسیژن دار، تعداد اتمهای هیدروژن را از مجموع ظرفیت اکسیژن‌ها کم می‌کنیم.

برای مثال، ظرفیت کلر در اسید پرکلریک (HClO_4) ، $7 = 4 - 1$ ،

ظرفیت گوگرد در اسید سولفوریک (H_2SO_4) ، $6 = 4 - 2$ ،

و ظرفیت فسفر در اسید فسفریک (H_3PO_4) ، $5 = 4 - 3$ است.

اگر به جای هیدروژن اسید یک فلز قرار گیرد، ترکیب به دست آمده را نمک می‌نامند. برای نامگذاری نمکها، ابتدا نام بنیان اسید و سپس نام فلز را می‌نویسند. اگر فلز دارای چند ظرفیت مختلف باشد، ظرفیت فلز را با عدد رومی در داخل پرانتز مشخص می‌کنند. به مثالهای زیر توجه کنید:

سولفات کلسیم CaSO_4 نترات آهن (III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

فسفات آلومینیم AlPO_4 سولفات آهن (II) FeSO_4

نیتريت سدیم NaNO_2 کربنات باریم BaCO_3

سولفیت هیدروژن پتاسیم KHSO_3 کربنات هیدروژن سدیم NaHCO_3

همان طور که ملاحظه می‌شود، برای نوشتن فرمول نمکها نیز ظرفیت فلز را ضریب بنیان اسید و ظرفیت بنیان را ضریب فلز قرار می‌دهیم.

فصل چهارم

اکسایش - کاهش و مقدمات الکتروشیمی

۴-۱- هدفهای رفتاری: در پایان این فصل، از فراگیر انتظار می‌رود:

- مفهوم اکسایش و کاهش عنصرها را براساس مبادله الکترون توضیح دهد.

- مفهوم عدد اکسایش عنصرها را تعریف کند. عدد اکسایش عنصرها را در یک ترکیب حساب کند.

- از روی تغییر اعداد اکسایش عنصرها در واکنشها، معادله چند واکنش ساده را موازنه کند.

- معادله نیم واکنشهای یک واکنش جانشینی فلزات را بنویسد و براساس آنها، معادله آن واکنشها را موازنه کند.

- با مقایسه نتایج چند آزمایش جانشینی فلزات در محلولها، نظام موجود در رقابت فلزات را برای مبادله الکترون کشف کند و براساس آن به سری الکتروشیمیایی فلزات، دست یابد.

- با استفاده از سری الکتروشیمیایی فلزات، تمایل فلزات را برای واکنش با اسیدها و آب مقایسه کند.

- با استفاده از سری الکتروشیمیایی فلزات، امکان انجام برخی واکنشهای جانشینی ساده فلزات را پیش بینی کند.

- مفاهیم پیل الکتروشیمیایی، نیروی محرکه پیل، قطب منفی پیل (آند)، قطب مثبت پیل (کاتد)، اکسایش در آند و کاهش در کاتد را تعریف کند.

- زنگ زدن آهن و خوردگی فلزات به عنوان یک پدیده الکتروشیمیایی را شرح دهد و روشهای متفاوت جلوگیری از آن را توضیح دهد.

- فرآیند حفاظت کاتدی را با ارائه مثالی ساده شرح دهد.

- مفهوم الکترولیز را درک کند و الکترولیز یک نمک مذاب و محلول آن نمک (مثلاً کلرید سدیم) را شرح دهد.

- مفهوم آبکاری و کاربرد آن را تشریح کند و برای نمونه آبکاری با مس را شرح دهد.

۴-۲- مفهوم قدیمی اکسایش - کاهش

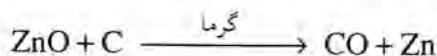
می‌دانید که اکسیژن، نافلز بسیار فعال است و با بسیاری از عنصرها ترکیب

می شود. به همین علت بسیاری از عنصرهای موجود در طبیعت به صورت اکسید وجود دارند. مثلاً هیدروژن به صورت H_2O ، آهن به صورت Fe_2O_3 و آلومینیم به صورت Al_2O_3 در طبیعت وجود دارند. در گذشته، ترکیب شدن عنصرها را با اکسیژن عمل اکسید شدن یا اکسیداسیون^۱ و اکسیژن را عنصر اکسید کننده می نامیدند. امروزه، به جای اکسیداسیون، اصطلاح اکسایش را به کار می برند.

مثال:

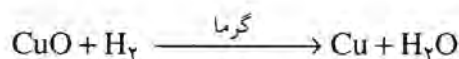


از زمانهای گذشته، مهمترین راه به دست آوردن فلزات، گرفتن اکسیژن از اکسید آنها به وسیله زغال (کربن) بوده است. این عمل را احیا شدن (زنده شدن) فلز و کربن را عنصر احیا کننده می نامیدند. امروزه به جای احیا شدن، اصطلاح کاهش^۲ و به جای احیا کننده، واژه کاهشنده را به کار می برند.



هیدروژن نیز یک عامل کاهشنده است؛ مثلاً اکسید مس (II) را در گرما

می کاهشد.



امروزه، دیگر، عمل اکسایش به ترکیب شدن عنصرها با اکسیژن و عمل کاهش به گرفتن اکسیژن به وسیله کربن یا هیدروژن، محدود نمی شود. بلکه واکنشهای بی شماری را شامل می شود که در آنها، تعداد معینی الکترون بین عنصرها تبادل می شود.

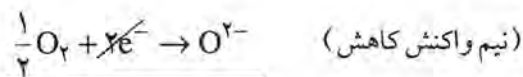
۴-۳- مفهوم اکسایش- کاهش از دیدگاه مبادله الکترون

با واکنش سوختن منیزیم آشنا شده اید. می دانید که در این واکنش اتم منیزیم دو الکترون از دست می دهد و به کاتیون Mg^{2+} تبدیل می شود. این عمل از دست دادن الکترون را نیم واکنش اکسایش منیزیم می نامند. در مقابل، اتم اکسیژن این دو الکترون را جذب می کند و به آنیون O^{2-} تبدیل می شود. این عمل گرفتن الکترون را نیم واکنش کاهش اکسیژن می نامند. اگر این دو نیم واکنش

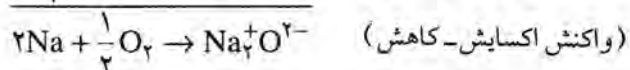
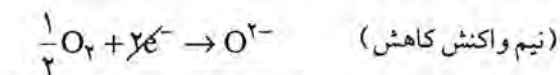
۱- Oxidation

۲- Reduction

را با هم جمع کنیم، واکنش ترکیب شدن اکسیژن با منیزیم به دست می آید. از این رو، واکنش کلی سوختن منیزیم که با تبادل الکترون بین منیزیم و اکسیژن همراه است، یک واکنش اکسایش-کاهش است که در آن منیزیم اکسید شده و اکسیژن کاهش یافته است.



در واکنش سدیم با اکسیژن و تشکیل اکسیدسدیم، هر اتم سدیم یک الکترون از دست می دهد و به کاتیون Na^+ تبدیل و اکسید می شود. در مقابل، هر اتم اکسیژن دو الکترون می گیرد و به آنیون O^{2-} تبدیل و کاهش می شود. چون در واکنش اکسایش-کاهش، تعداد الکترونهايي که در نیم واکنش کاهش مصرف می شود، با تعداد الکترونهايي که در نیم واکنش اکسایش آزاد می شود، همواره برابر است؛ پس باید طرفین نیم واکنش اکسایش سدیم را در ضریب ۲ ضرب کرد تا معادله کلی اکسایش-کاهش موازنه شود:



تمرین ۴-۱: نیم واکنشهای اکسایش و کاهش ترکیب شدن کلر با سدیم و تشکیل کلریدسدیم را بنویسید.

با توجه به مثالهای بالا، می توان به نتایج کلی زیر دست یافت:

واکنشهای اکسایش-کاهش به واکنشهای ترکیب عناصر با اکسیژن و یا جدا کردن اکسیژن از اکسید عناصرها محدود نمی شود، بلکه هر واکنشی که در آن بین عناصرها، تبادل الکترونی صورت گیرد، یک واکنش اکسایش-کاهش است. در واکنشهای شیمیایی، هر عنصر که الکترون جذب کند، اکسید کننده است و خود در آن واکنش کاهش می شود. در مقابل، هر عنصر که الکترون از دست بدهد، کاهش کننده است و خود در آن واکنش، اکسید می شود. مثلاً در واکنش تشکیل کلریدسدیم، سدیم الکترون می دهد و کاهش کننده است و خود، اکسید می شود. در مقابل کلر الکترون جذب می کند و اکسید کننده است و خود، کاهش می شود.

پرسش ۴-۱: در واکنش سوختن متیزیم، کدام عنصر اکسید کننده و کدام عنصر کاهشنده است؟ کدام عنصر اکسید و کدام کاهشنده می شود؟

پرسش ۴-۲: در واکنش $ZnO + C \rightarrow CO + Zn$ ، کدام عنصر اکسید و کدام عنصر کاهشنده می شود؟ کدام عنصر اکسید کننده و کدام عنصر کاهشنده است؟

۴-۴- مفهوم عدد اکسایش^۱

عدد اکسایش یک عنصر در یک ترکیب، برابر واحدهای بار الکتریکی مثبت یا منفی است که در آن ترکیب به آن نسبت داده می شود. در مورد ترکیبهای یونی، عدد اکسایش هر یون، برابر بار الکتریکی آن است. مثلاً در Na^+Cl^- عدد اکسایش سدیم برابر +۱ و عدد اکسایش Cl^- برابر -۱ یا در $Mg^{2+}O^{2-}$ عدد اکسایش متیزیم برابر +۲ و عدد اکسایش اکسیژن برابر -۲ است (در مورد عدد اکسایش عنصرها، علامت بار در سمت چپ عدد نوشته می شود).

در مورد ترکیبهای کووالانسی، برای تعیین عدد اکسایش عنصرها، باید مطابق قرارداد پاولینگ^۲، شیمیدان معروف، عمل کرد. یعنی در یک پیوند کووالانسی، به ازای هر جفت الکترون پیوندی که به اتم الکتروننگاتیو نزدیکتر است، باید یک واحد بار الکتریکی منفی به این اتم و یک واحد بار الکتریکی مثبت به اتم دیگر نسبت داد. مطابق این قرارداد، به عنوان مثال عدد اکسایش اتمها در مولکول کلسر (Cl_2) صفر است؛ زیرا پیوند $Cl:Cl$ غیر قطبی، الکتروننگاتیوی دو اتم با هم برابر و جفت الکترون پیوندی با هر دو اتم فاصله یکسان دارد. اما در مولکول HCl چون جفت الکترون به اتم الکتروننگاتیوتر (Cl) نزدیکتر است ($H:Cl$)، باید برای کلر عدد اکسایش -۱ و برای هیدروژن عدد اکسایش +۱ را در نظر گرفت. همچنین در مولکول آب (H_2O) چون دو جفت الکترون به اتم الکتروننگاتیو (O) نزدیکتر است، باید عدد اکسایش -۲ را برای اتم اکسیژن و عدد اکسایش +۱ را برای اتم هیدروژن در نظر گرفت.

تمرین ۴-۲: عدد اکسایش Li ، H را در LiH و در H_2 ، N را در NH_3 و در NF_3 حساب کنید.

در مورد مولکولها و یونهای چند اتمی، جمع جبری عددهای اکسایش اتمهای تشکیل دهنده آنها، برابر بار الکتریکی آن مولکول یا یون است. براساس این قاعده، می توان عدد اکسایش یک عنصر را با دانستن اعداد اکسایش عنصرهای دیگر حساب کرد.

۱ - Oxidation number

۲ - Pauling

مثال: عدد اکسایش منگنز را در یون MnO_4^- حساب کنید.

اگر عدد اکسایش منگنز را x فرض کنیم، چون عدد اکسایش اکسیژن -2 است، می توان نوشت:

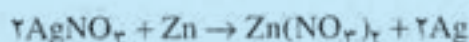
$$x + 4(-2) = -1 \rightarrow x = +7$$

تمرین ۳-۴: عدد اکسایش نیتروژن را در HNO_3 و عدد اکسایش فسفر را در HPO_4^{2-} حساب کنید.

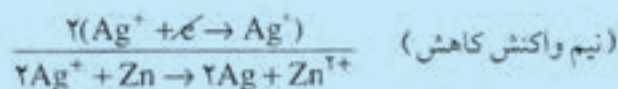
۴-۵. موازنه معادله واکنشهای اکسایش-کاهش

الف) به روش تنظیم نیم واکنشها

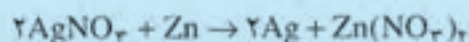
مثال: موازنه معادله واکنش:



چون یون NO_3^- بدون تغییر در هر دو طرف معادله وجود دارد، می توان از آن صرف نظر کرد. از این رو، می توان نوشت:



با در نظر گرفتن یون NO_3^- ، می توان نوشت:



نمونه های دیگر، معادله واکنش سوختن منیزیم، ترکیب سدیم با اکسیژن و کلر با سدیم می باشند که در آغاز این فصل مورد بحث قرار گرفت.

تمرین ۴-۴: معادله واکنش اکسایش-کاهش



را به روش تنظیم نیم واکنشها موازنه کنید.

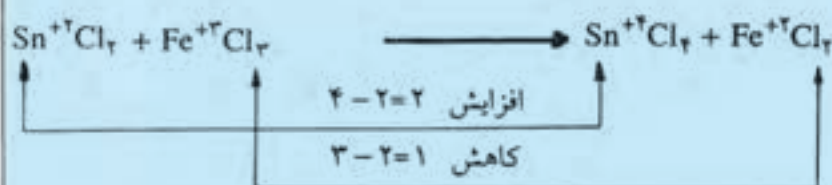
ب) به روش تغییر عدد اکسایش عناصرها: در این روش، تغییر عدد اکسایش عناصرهای اکسید کننده را ضریب عنصر کاهنده و تغییر عدد اکسایش عنصر کاهنده را ضریب عنصر اکسید کننده قرار می دهیم:

مثال: موازنه ضرایب معادله واکنش:



عدد اکسایش قلع در $SnCl_4$ برابر $+2$ و در $SnCl_2$ برابر $+4$ است. عدد اکسایش آهن در $FeCl_3$ برابر $+3$ و در $FeCl_2$ برابر $+2$ است. از این رو، می توان

نوشت:



پس باید ۲ را ضریب FeCl_3 و ۱ را ضریب SnCl_4 قرار داد. یعنی، باید

نوشت:



(معمولاً ضریب ۱ را نمی‌نویسند).

تمرین ۴-۵: معادله واکنش: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$ را از روی

تغییر عدد اکسایش عناصرها موازنه کنید.

۴-۶- رقابت عناصرها برای تبادل الکترون

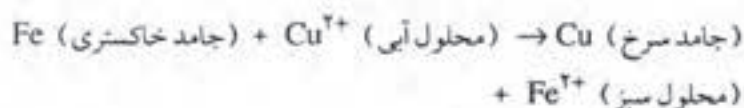
اگر یک میخ آهنی تمییز را که رنگ خاکستری دارد، در محلول رقیق سولفات مس (II)، که آبی رنگ است فرو برید، مشاهده خواهید کرد که محلول، بتدریج رنگ آبی خود را از دست داده، به رنگ سبز روشن درمی‌آید و سطح میخ آهنی از ذرات سرخ رنگ مس پوشیده می‌شود. علت این رویداد، آن است که مطابق واکنش زیر، اتمهای آهن جای یونهای مس (II) را در محلول گرفته است:



(محلول سبز رنگ) (سرخ) (محلول آبی رنگ) (خاکستری)

معمولاً یون SO_4^{2-} را که بدون تغییر باقی مانده است، از طرفین معادله

حذف می‌کنند. از این رو می‌توان نوشت:

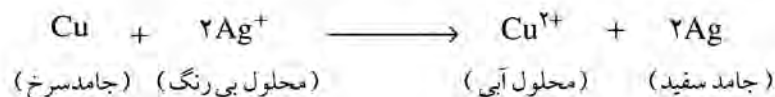


این واکنش جانشینی ساده، یک واکنش اکسایش-کاهش است و در آن، الکترونها بین مس و آهن تبادل می‌شوند. از این رو، می‌توان آن را به صورت دو نیم واکنش زیر تنظیم کرد.

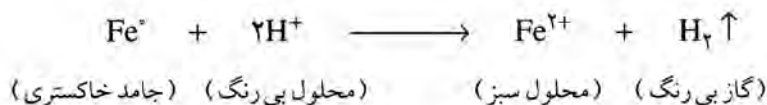


یعنی در رقابت برای از دست دادن الکترون، آهن بر مس غلبه می کند. قابل توجه است که در این واکنش، انرژی حاصل از تبادل الکترون، به صورت گرما آزاد می شود.

اگر همین آزمایش را یک بار با یک سیم مسی و محلول نترات نقره و بار دیگر با یک تکه فلز روی و محلول سولفات آهن (II) انجام دهید، مشاهده خواهید کرد که اتمهای مس، جای یونهای Ag^+ و اتمهای روی، جای یونهای Fe^{2+} را در محلول می گیرند:



همچنین اگر یک میخ آهنی را در محلول اسید هیدروکلریک یا محلول رقیق اسید سولفوریک که دارای یونهای H^+ است وارد کنید، مشاهده خواهید کرد که آهن، جای یون H^+ را در محلول می گیرد. هیدروژن به صورت گاز از محلول خارج شده، آهن به صورت یون Fe^{2+} در محلول وارد می شود.



یعنی، آهن نسبت به هیدروژن تمایل بیشتری به گرفتن الکترون دارد. اگر در این آزمایش، به جای آهن از مس استفاده شود، مشاهده خواهد شد که مس با محلول اسید، واکنش نمی دهد. از اینجا می توان پی برد که مس نمی تواند جای هیدروژن را بگیرد.

بر اساس این مشاهده ها، می توان دریافت که تمایل فلزات روی و آهن، برای گرفتن الکترون، از هیدروژن بیشتر اما تمایل مس و نقره برای گرفتن الکترون، از هیدروژن کمتر است. این تمایل نسبی را می توان به صورت جدول ۴-۱، نشان داد که در آن، این عناصرها بترتیب کاهش قدرت الکترون دهی، زیر یکدیگر قرار داده می شوند.

دانشمندان با انجام آزمایشهای بیشتر، توانستند تمایل نسبی فلزات را برای جذب الکترون معین کنند و جدول کاملتری به نام سری الکتروشیمیایی فلزات،

جدول ۴-۱

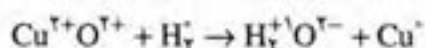
Zn
Fe
H
Cu
Ag

کاهش قدرت الکترون دهی ↓

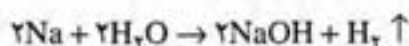
نام فلز	نشانه شیمیایی
لیتیم	Li
پتاسیم	K
باریم	Ba
کلسیم	Ca
سدیم	Na
منیزیم	Mg
آلومینیم	Al
منگنز	Mn
روی	Zn
کرم	Cr
آهن	Fe
کبالت	Co
نیکل	Ni
قلع	Sn
سرب	Pb
هیدروژن	
مس	Cu
جیوه	Hg
نقره	Ag
طلا	Au

مطابق جدول ۴-۲ تنظیم کنند. با توجه به این جدول، می توان به نکات مهم زیر دست یافت.

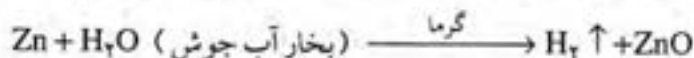
فعالیت الکترون دهی یا قدرت کاهندگی فلزات، از بالا به پایین در این سری کاهش می یابد. به طوری که فلزات بالای این سری، مانند پتاسیم و سدیم، بسیار فعال و فلزات پایین این جدول، مانند نقره و طلا، بسیار کم اثرند. همان طور که در چند آزمایش بررسی شد هر فلز در این سری، می تواند جای فلز پایتتر از خود را در محلول بگیرد و آن را آزاد کند. اگرچه هیدروژن، یک ناقلز گازی است؛ اما در بسیاری از واکنشها مانند فلزات عمل می کند و می تواند به عنصرهای پایتتر از خود در این سری الکترون بدهد و آنها را بکاهد. مثلاً اکسیدهای مس و نقره را می کاهد:



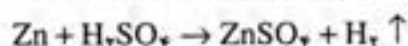
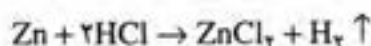
فلزات بالای این سری تا سدیم، با آب سرد واکنش می دهند و گاز هیدروژن آزاد می کنند. برای نمونه واکنش سدیم با آب چنین است:



اما منیزیم با آب جوش، فلزات آلومینیم، روی و آهن در دمای بالا با بخار آب جوش می توانند واکنش دهند. برای نمونه در مورد فلز روی داریم:



فلزات بالای هیدروژن در این سری با اسیدهای کلوئیک و اسیدسولفوریک رقیق واکنش می دهند و گاز هیدروژن آزاد می کنند. واکنش فلزات لیتیم، پتاسیم، کلسیم و سدیم با اسید بسیار شدید و خطرناک است. چون کلرید و سولفات سرب در آب نامحلول است، واکنش سرب با اسید هیدروکلریک و اسیدسولفوریک رقیق بسیار کند است و پس از چند لحظه متوقف می شود. معادله واکنش فلز روی با اسید هیدروکلریک و اسیدسولفوریک رقیق برای نمونه، چنین است:

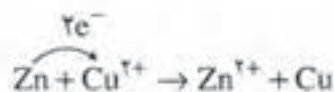


فلزات زیر هیدروژن در این سری با اسیدهای کلوئیک و اسیدسولفوریک رقیق واکنش نمی دهند (البته با محلول غلیظ و گرم اسیدسولفوریک و یا با اسیدنیتریک که اکسید کننده اند، می توانند واکنش دهند).

همان طور که در زیر بررسی خواهد شد، هر دو فلز از این سری، می توانند پیل تشکیل دهند که فلز بالایی، نقش قطب منفی و فلز زیری، نقش قطب مثبت آن را دارد.

۴-۷- پیل الکتروشیمیایی^۱

همان طور که قبلاً اشاره شد، اگر یک تیغه فلزی مثلاً فلز روی را در محلول یک نمک مانند سولفات مس (II) وارد کنیم، الکترونها از سطح تیغه روی جدا شده، به وسیله یونهای Cu^{2+} موجود در محلول جذب می شوند، در نتیجه مس آزاد و روی به Zn^{2+} تبدیل می شود:

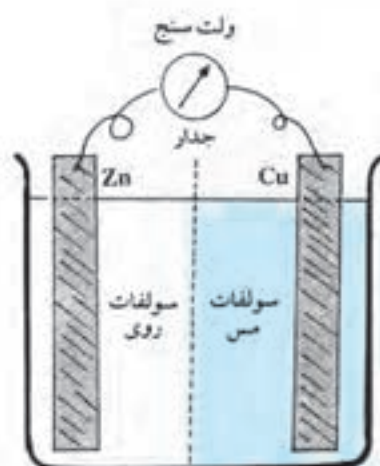


انرژی حاصل از تبادل الکترونها بین روی و مس در این واکنش به صورت گرما آزاد می شود.

اما می توان این آزمایش را به روش دیگری انجام داد که در آن تبادل الکترون به طور غیر مستقیم یعنی به وسیله یک سیم در خارج از محلول انجام گیرد. در این روش، گرمای واکنش به صورت انرژی الکتریکی درمی آید. در این صورت، یک پیل الکتروشیمیایی ساده درست می شود (پیل الکتروشیمیایی، دستگاهی است که انرژی گرمایی حاصل از واکنشهای شیمیایی را مستقیماً به انرژی الکتریکی تبدیل می کند). برای نمونه، چگونگی ساختن یک پیل ساده «روی-مس» را بررسی می کنیم.

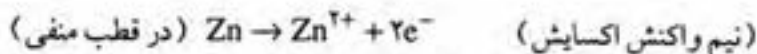
همان طور که در شکل ۴-۱ نشان داده شده است، اگر با به کار بردن یک جدار متخلخل، فضای داخل ظرف را به دو قسمت مجزاً تقسیم کنید، در یک قسمت محلول سولفات روی ریخته، در آن یک تیغه روی وارد کنید و در قسمت دیگر محلول سولفات مس (II) ریخته، یک تیغه مس در آن وارد کنید و سپس دو تیغه فلزی را به کمک سیم به یک لامپ چراغ قوه (یا یک ولت سنج) وصل کنید، مشاهده خواهید کرد که چراغ روشن خواهد شد، یا ولت سنج ولتاژی حدود ۱ ولت را نشان خواهد داد که نیروی الکتروموتوری پیل «روی-مس» است.

هر پیل دارای دو قطب منفی و مثبت (یا آند و کاتد) است. در پیل «روی-مس»، فلز روی، قطب منفی است. زیرا قدرت الکترون دهنده گی روی از مس بیشتر است. از این رو، در نیم واکنش اکسایش شرکت می کند و الکترون آزاد

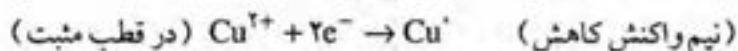


شکل ۴-۱- طرح یک پیل «روی-مس»

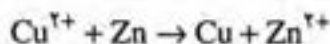
می سازد.



یون Zn^{2+} در محلول وارد می شود و الکترونها که بار منفی دارند در سطح تیغه روی جمع می شوند. چون در قطب منفی پیل، عمل اکسایش صورت می گیرد، از این رو، قطب منفی پیل را آند پیل نیز می نامند. همچنین تیغه مس، قطب مثبت این پیل را تشکیل می دهد و الکترونها می توانند در مدار خارجی به تیغه مس راه یابند. چون در قطب مثبت پیل، نیم واکنش کاهش صورت می گیرد، از این رو، قطب مثبت پیل را کاتد پیل نیز می نامند.



بنابراین، واکنش کلی پیل «روی-مس»، مجموع دو نیم واکنش آندی و کاتدی آن است:



پرسش ۳-۴: با توجه به آنچه که درباره سری الکتروشیمیایی فلزات گفته شد، آیا مس همواره قطب مثبت یا روی همواره قطب منفی پیلها را تشکیل می دهد؟ چرا؟

پرسش ۴-۴: مس در تشکیل پیل با کدام فلز، نقش قطب مثبت را ندارد؟ آهن، نقره، قلع، نیکل
پرسش ۴-۵: آهن در تشکیل پیل با کدام فلز نقش قطب منفی را دارد؟ قلع، منیزیم، روی، کروم

پرسش ۴-۶: آزمایش نشان می دهد که با دور یا نزدیک کردن دو تیغه فلزی در پیل، شدت نور لامپ کم یا زیاد می شود، علت این رویداد چیست؟
پیلهای الکتروشیمیایی کاربردهای فراوانی دارند. متداولترین آنها پیل خشک معمولی (باتری قلمی) و باتری اتومبیل است.

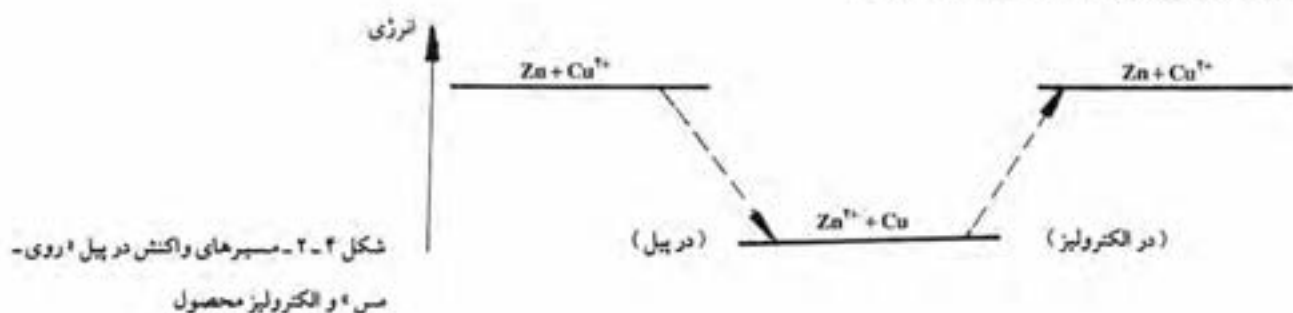
تمرین ۴-۶: دو مورد از کاربردهای باتری اتومبیل و سه مورد از کاربردهای باتری قلمی را نام ببرید.

۴-۸- الکترولیز

همان طور که گفته شد، واکنش یک پیل، مثلاً پیل «روی-مس»

خودبخودی و با تولید انرژی همراه است. علت آن است که محتوای انرژی مواد اولیه در آن، از محتوای انرژی مواد حاصل بیشتر است (مواد حاصل پایدارترند). حال اگر بخواهیم عکس واکنشی را که در پیل روی می دهد، انجام دهیم، بدیهی است که باید همان مقدار انرژی الکتریکی را که ضمن واکنش پیل آزاد شده است به کار گیریم. واکنشهای اکسایش-کاهش که در آنها انرژی الکتریکی به انرژی شیمیایی تبدیل می شود (موجب انجام واکنش می شود)، الکترولیز نامیده می شود.

اساس الکترولیز (مانند واکنش پیل) تبادل الکترون (اکسایش-کاهش) است. در شکل ۴-۲، مسبرهای واکنش پیل «روی-مس» و واکنش عکس آن (واکنش الکترولیز) نشان داده شده است.

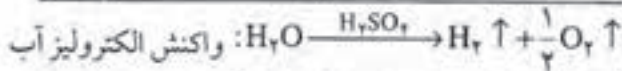
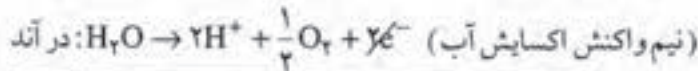
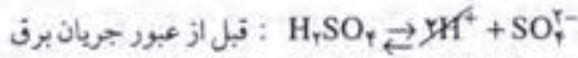


با توجه به آنچه که گفته شد، مفهوم قطبهای مثبت و منفی در پیل و الکترولیز با هم تفاوت دارد. یعنی در الکترولیز، برعکس پیل، قطب مثبت، محل انجام نیم واکنش اکسایش (آند) و قطب منفی، محل ورود الکترون از منبع برق و محل انجام نیم واکنش کاهش (کاتد) است.

فرایند الکترولیز در صنعت و تکنولوژی اهمیت فراوان دارد. در اینجا برای نمونه، الکترولیز آب، کلرید سدیم و آبکاری با مس را بررسی می کنیم.

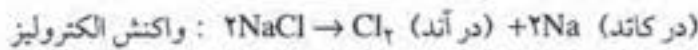
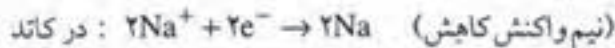
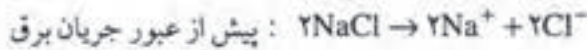
الف) الکترولیز آب: همان طور که از شیمی ۱ به یاد دارید، یکی از راههای تهیه گازهای اکسیژن و هیدروژن در صنعت، الکترولیز (تجزیه الکتریکی) آب است. از شیمی ۱ به خاطر دارید که چون آب خالص رسانای جریان برق نیست، معمولاً به آن اندکی اسید سولفوریک اضافه می کنند تا جریان برق از آن عبور کند. پیش از عبور جریان برق، مولکولهای اسید سولفوریک به یونهای H^+ و SO_4^{2-} تفکیک می شود. ضمن عبور جریان برق، یونهای H^+ حاصل از تفکیک یونی اسید در نیم واکنش کاهش در کاتد شرکت می کنند و گاز هیدروژن آزاد می شود. چون در رقابت برای از دست دادن الکترون و اکسید شدن، آب بر یون SO_4^{2-} غلبه دارد، مولکولهای آب در نیم واکنش آندی (اکسایش) شرکت می کنند و گاز

اکسیژن آزاد می شود:



یونهای H^+ حاصل از اسید که در کاتد به H_2 تبدیل می شود، ضمن اکسایش آب در آند، دوباره تشکیل می شوند. از این رو، اسید سولفوریک نقش کاتالیزور را دارد.

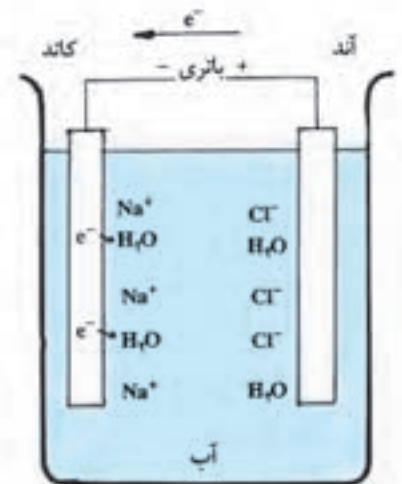
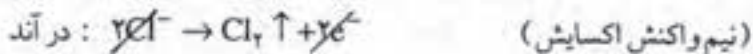
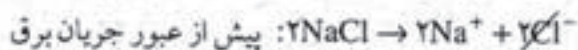
ب) الکترولیز کلرید سدیم (نمک طعام) مذاب: هرگاه در یک ظرف چینی (یا هر ظرف مناسب دیگر)، مقداری کلرید سدیم را ذوب کرده، از طریق دو میله (پلاتینی)، جریان برق یک باتری اتومبیل را از آن عبور دهیم، آزمایش نشان می دهد که کلرید سدیم تجزیه شده، گاز کلر در آند و سدیم در کاتد آزاد می شود. معادله نیم واکنشها چنین است:



کلرید سدیم مذاب

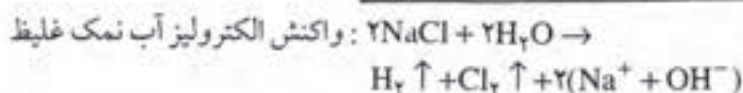
در صنعت، از فرایند الکترولیز کلرید سدیم، برای تهیه فلز سدیم استفاده می شود.

ج) الکترولیز محلول غلیظ کلرید سدیم (آب نمک): اگر در یک ظرف، الکترولیز، مطابق شکل ۳-۴، آب نمک نسبتاً غلیظ بریزید و جریان برق را در مدار برقرار کنید مشاهده خواهید کرد که محلول کلرید سدیم در اثر جریان برق تجزیه می شود. چون یون Cl^- در مقابل مولکول H_2O تمایل بیشتری به دادن الکترون دارد، در آند، یونهای Cl^- الکترون از دست می دهند (اکسید می شوند) و به صورت گاز کلر (Cl_2) آزاد می شوند. چون تمایل آب در مقابل یونهای Na^+ به گرفتن الکترون بیشتر است، در کاتد به جای یونهای Na^+ مولکولهای H_2O الکترون جذب کرده (کاهیده می شوند) و گاز هیدروژن آزاد می شود:



شکل ۳-۴- طرحی از الکترولیز آب نمک

(نیم واکنش کاهش) $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow + 2OH^-$ در کاتد



از این رو، الکترولیز آب نمک در صنعت، اهمیت زیادی دارد. زیرا می توان از آن گازهای کلر و هیدروژن و نیز هیدروکسید سدیم به دست آورد. پرسش ۴-۷: چگونه می توان تشکیل هیدروکسید سدیم را در محلول ثابت کرد؟

د) آبکاری با مس: اگر مطابق شکل ۴-۴، در یک بشر مقداری محلول سولفات مس (II) بریزید، به جای کاتد، یک کلید و به جای آند، یک تیغه مس قرار دهید، مشاهده خواهید کرد که ضمن عبور جریان برق بتدریج سطح کلید از یک لایه سرخ رنگ مس پوشیده خواهد شد. زیرا فلز مس در نیم واکنش آندی به یون Cu^{2+} تبدیل می شود. یونهای Cu^{2+} موجود در محلول نیز در نیم واکنش کاتدی کاهش شده، به صورت ذرات مس روی کلید (کاتد) می نشینند:



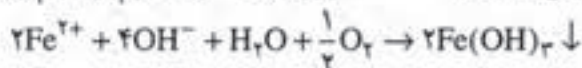
پرسش ۴-۸: آیا با پیشرفت این واکنش، تیغه مس در آند تغییر می کند؟ چگونه؟



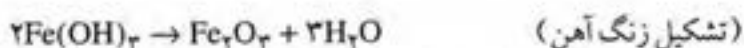
شکل ۴-۴- طرح یک سلول آبکاری با مس

۴-۹- زنگ زدن آهن و خوردگی فلزات

زنگ زدن آهن و خوردگی فلزات، فرایندهای شیمیایی از نوع اکسایش-کاهش اند و ضمن واکنشهایی مشابه واکنشهای پیل صورت می گیرند. بررسیها نشان می دهند که آهن در هوای خشک و یا در آب خالص زنگ نمی زند؛ اما اگر در هوای مرطوب قرار گیرد، بکندی زنگ می زند و سطح آن از اکسید آبدار قهوه ای رنگ XH_2O و Fe_2O_3 پوشیده می شود که متخلخل و قابل نفوذ است. اگرچه فرایند زنگ زدن آهن نسبتاً پیچیده است، اما می توان برای آن مراحل زیر را در نظر گرفت:



(تشکیل رسوب آجری رنگ هیدروکسید آهن (III))



با توجه به اینکه وجود ناخالصی در آهن، همچنین وجود اسید یا نمک در محیط، به تشکیل پیل الکتروشیمیایی کمک می‌کند، وجود این نوع مواد، سرعت زنگ زدن آهن را زیاد می‌کند. از این رو، برای حفاظت اشیاء و تأسیسات آهنی، باید از تماس محلول اسیدها و نمکها یا هوای مرطوب با آنها جلوگیری کرد. برای این منظور، سطح آنها را روغن کاری می‌کنند، یا با یک لایه رنگ روغن می‌پوشانند و یا لعاب می‌دهند.

جلوگیری از زنگ زدن آهن به روش حفاظت کاتدی: روش دیگر حفاظت آهن از زنگ زدن، پوشاندن سطح آن از فلز روی است که ممکن است به روش آبکاری الکتریکی و یا فرو بردن آهن در روی مذاب صورت گیرد. آهن سفید (یا آهن گالوانیزه) را که در شیروانی مصرف می‌شود، از این راه تهیه می‌کنند. آهن سفید در مقابل زنگ زدن بسیار مقاوم است. زیرا اگر خراشی در سطح آن وارد شود، در محل خراش پیلی تشکیل می‌شود که فلز روی در آن نقش آند را دارد (چون در سری الکتروشیمیایی بالاتر از آهن قرار دارد) و از اکسید شدن آهن جلوگیری می‌کند. از آنجا که، با این روش، آهن نقش کاتد پسل را پیدا کرده، از زنگ زدن آن جلوگیری می‌شود، این روش را حفاظت کاتدی نامیدند.

گاهی برای حفاظت آهن، سطح آن را از قلع می‌پوشانند و حلی تهیه می‌کنند که برای ساختن قوطی کنسرو مواد غذایی مصرف دارد. اما اگر در سطح حلی، خراشی وارد شود، نمی‌تواند از زنگ زدن آهن جلوگیری کند. زیرا، آهن در سری الکتروشیمیایی فلزات بالاتر از قلع قرار دارد و از آن فعالیت‌تر است. از این رو، در پیلی که در محل خراش تشکیل می‌شود، آهن در نیم واکنش اکسایش شرکت می‌کند و اکسید می‌شود (زنگ می‌زند، خورده می‌شود). به همین علت است که اشیای ساخته شده از حلی، مانند حلی و قوطی کنسرو، بر اثر خراش، زنگ می‌زنند.

پرسش ۴-۹: چرا برای جلوگیری از زنگ زدن لوله‌های فولادی انتقال نفت یا گاز، در فاصله‌های معین، تکه‌هایی از فلز منیزیم به آنها وصل می‌کنند؟

خوردگی دیگهای بخار نیز براساس تشکیل پیل الکتروشیمیایی است، زیرا برخی نمکهای موجود در آب و یا اسید حاصل از هیدرولیز آنها، در نقش الکترولیت با آهن و ناخالصیهای موجود در چدن، پیلی تشکیل می‌دهند که آهن در آن نقش آند را خواهد داشت و خورده می‌شود.

برخی فلزات مانند روی، کروم و آلومینیم با آنکه از آهن بسیار فعالیت‌ترند، در هوا خورده نمی‌شوند، علت این است که سطح آنها، غالباً از یک لایه اکسید

پوشیده می شود که نفوذناپذیر است و فلز را از خوردگی محافظت می کند.
به همین علت، سطح آهن را گاهی با کروم می پوشانند (آبکاری با کروم).

منابع برای مطالعه بیشتر

۱- کتاب شیمی سال دوم نظام جدید متوسطه برای رشته های علوم تجربی و ریاضی- فیزیک

پرسش و تمرین

۱- توضیح دهید که چرا فلزات، عمدتاً به صورت اکسید در طبیعت وجود دارند؟

۲- دو مفهوم قدیمی و امروزی اکسید شدن و احیا شدن عناصرها را تعریف کنید.

۳- معادله واکنش سوختن فلز روی را بنویسید. توضیح دهید که کدام عنصر در آن اکسید کننده و کدام کاهنده است؟ کدام عنصر اکسید می شود و کدام کاهش می یابد؟

۴- معادله واکنش ترکیب شدن منیزیم را با برم، از راه تنظیم نیم واکنشها موازنه کنید.

۵- عدد اکسایش را در OF_2 ، Cl_2O و H_2O_2 حساب کنید.

۶- معادله واکنش فلز آهن را با نیترات نقره به روش تنظیم نیم واکنشها موازنه کنید.

۷- با استفاده از سری الکتروشیمیایی فلزات معلوم کنید کدام واکنشهای زیر انجام پذیرند؟ آنها را کامل و به روش تنظیم نیم واکنشها موازنه کنید:



۸- با توجه به سری الکتروشیمیایی فلزات، آیا می توان محلول نیترات نقره را در ظرف آهنی نگهداری کرد؟ چرا؟

۹- در پیل «روی-مس» یکبار به جای تیغه مس، تیغه نقره و بار دیگر به جای آن، تیغه آهن قرار می دهیم، توضیح دهید که هر بار سرعت انجام واکنش پیل و نیروی الکتروموتوری آن چه تغییری می کند؟

۱۰- با استفاده از جدول سری الکتروشیمیایی فلزات، سه فلز نام ببرید که:

الف) با آب سرد واکنش دهند.

ب) با اسید هیدروکلریک واکنش ندهند.

ج) در گرما یا آب واکنش دهند.

۱۱- قطبهای مثبت یا منفی در پیل و در الکترولیز چه تفاوتی با هم دارند؟ در کدام دستگاه، واکنش اکسایش- کاهش خودبخودی است و در کدام با صرف انرژی الکتریکی انجام می‌گیرد؟

۱۲- فلزی در نظر بگیرید که با آلومینیم پیل تشکیل دهد و در آن نقش کاتد را داشته باشد. الکترون از کدام تیغه خارج و از کدام تیغه وارد این پیل خواهد شد؟

۱۳- نیم واکنشهای مربوط به الکترولیز بر میدسندیم مذاب را بنویسید.

۱۴- چرا اشیای فولادی مانند کارد، چنگال، چاقو و سپراتومیل را آب کروم

می‌دهند؟

فصل پنجم

محلولا، تعادلهای یونی، اسید و باز

۵-۱- هدفهای رفتاری: در پایان این فصل، از فراگیر انتظار می رود:

- مفاهیم هم ارز (اکیوالان) شیمیایی مواد و مفهوم محلول نرمال را توضیح دهد و چند تمرین ساده را براساس رابطه $V_1N_1 = V_2N_2$ حل کند.
- تأثیر مواد حل شده بر دماهای ذوب و جوش حلال و چگونگی این تأثیر را توضیح دهد.
- نظریه یونیزاسیون آرنیوس را بیان کند و براساس آن توضیح دهد که چرا میزان تأثیر مواد حل شده مختلف بر خواص حلال، متفاوت است.
- مفاهیم الکترولیت، درجه یونیزاسیون، الکترولیت قوی و الکترولیت ضعیف را بیان کند.
- نمونه های ساده ای از تعادلهای یونی را شرح دهد، مفهوم ثابت یونیزاسیون را بر مبنای ثابت تعادلهای شیمیایی توصیف کند و براساس مقایسه مقدار عددی آن، میزان قوت و ضعف الکترولیتها را توضیح دهد.
- اثر یون مشترک را در جابه جا کردن تعادلهای یونی بیان کند.
- براساس یونیزاسیون آب، مفهوم مقیاس pH را توضیح دهد و براساس آن اسیدی، خنثی یا بازی بودن محلولها را تعیین کند.
- تغییر رنگ معرفها در pH های مختلف را بیان کند.
- مفهوم هیدرولیز را توضیح دهد.
- مفاهیم مواد نامحلول و ثابت حاصلضرب حلالیت مواد نامحلول را توضیح دهد. از روی ثابت حاصلضرب حلالیت نمونه های ساده ای مانند $AgCl$ و AgI ، حلالیت آنها را محاسبه و مقایسه کند.
- مفهوم واکنش کامل و شرایط انجام آن را بیان کند. واکنشهای کامل را از واکنشهای تعادلی تشخیص دهد.

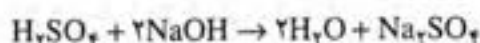
۵-۲- یادآوری چند مفهوم درباره محلول

- قبلاً با مفاهیم محلول، حلال و حل شونده آشنا شده اید و فرآیند حل شدن مواد را در حلال، از دید مولکولی بررسی کردید. همچنین، مفهوم

غلظت محلول و معیارهای گوناگون بیان غلظت (مانند درصد جرمی، غلظت گرم در لیتر، مولاریته و قسمت در میلیون) را فراگرفته‌اید. اکنون با معیار دیگری برای بیان غلظت به نام اکیوالان گرم (وزن هم‌ارز)^۱ و نیز با تعریف محلولهای نرمال و اهمیت آن در اندازه‌گیریهای حجمی آشنا می‌شوید.

۵-۲-۱- اکیوالان گرم: مقداری از هر ماده را که اثر آن در واکنشهای شیمیایی، معادل اثر یک گرم هیدروژن اسیدی باشد، اکیوالان (هم‌ارز) شیمیایی آن ماده می‌نامند. مثلاً، $36/5$ گرم HCl معادل 1 گرم هیدروژن اسیدی است. همچنین 40 گرم $NaOH$ تأثیری معادل 1 گرم هیدروژن اسیدی دارد. $58/5$ گرم $NaCl$ نیز، از خنثی شدن 1 گرم هیدروژن اسیدی حاصل می‌شود. از این رو می‌گوییم اکیوالان گرم (یا وزن هم‌ارز) برای اسیدهای کلریک برابر $36/5$ ، برای سود 40 و برای کلرید سدیم $58/5$ گرم است.

در مورد اسیدها و بازها و چند ظرفیتی اکیوالان گرم برابر خارج قسمت مولکول گرم آنها بر تعداد هیدروژنهای اسیدی یا OH بازی است که در واکنش شرکت می‌دهند. مثلاً در واکنشهای:



اکیوالان گرم اسید سولفوریک برابر $49 = 98 + 2 = 49$ و اکیوالان گرم هیدروکسید کلسیم برابر $37 = 74 + 2 = 37$ گرم است. در مورد نمکها، در واکنشهای معمولی (بدون تغییر عدد اکسایش عناصرها) اکیوالان گرم برابر خارج قسمت جرم مولی آنها بر مجموع ظرفیت اتمهای فلز است. مثلاً در مورد Na_2SO_4 برابر $142 = \frac{142}{2}$ گرم، و در مورد $Al_2(SO_4)_3$ برابر $57 = \frac{342}{2 \times 3}$ گرم است.

۵-۲-۲- محلول نرمال: محلولی که در هر لیتر آن، یک اکیوالان گرم از یک ماده به صورت حل شده وجود داشته باشد، محلول نرمال آن ماده نامیده می‌شود. تعداد اکیوالان گرمهای موجود از یک ماده در هر لیتر محلول را نرمالیت^۲ آن می‌نامند و با N نشان می‌دهند. اگر حجم هر محلول در نرمالیت آن ضرب شود، حجم معادل نرمال آن ($V.N$) به دست می‌آید. چون محلولهای نرمال با حجم مساوی اثر یکدیگر را خنثی می‌کنند. پس اگر اثر دو محلول متفاوت، برابر هم باشد، حجمهای معادل نرمال آن دو باید با هم برابر باشد یعنی:

$$V_1 N_1 = V_2 N_2 \quad (5-1)$$

۱- Equivalent weight

۲- Normality

مثال ۱: نرمالیه محلول ۱۴۷ گرم در لیتر اسیدسولفوریک را حساب کنید.

حل:

$$N = \frac{C \text{ (غلظت بر حسب گرم در لیتر)}}{E_q \text{ (اکیوالان گرم)}} = \frac{147}{49} = 3$$

مثال ۲: ۱۵ میلی لیتر محلول ۲ نرمال هیدروکسیدسدیم، چند میلی لیتر

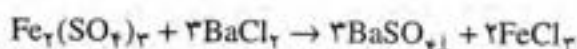
محلول ۳ نرمال اسیدسولفوریک را خنثی می کند؟

حل: (باز) $V_1 N_1 = V_2 N_2$ (اسید)

$$V_1 \times 3 = 15 \times 2 \rightarrow V_1 = 10 \text{ ml}$$

تمرین ۵-۱: اکیوالان گرم کلریدباریم و سولفات آهن (III) را در واکنش

زیر حساب کنید.



تمرین ۵-۲: الف) نرمالیه محلولهای ۲۰ گرم در لیتر سود و ۱۴/۲ گرم در

لیتر سولفات سدیم را حساب کنید.

ب) ۲۵ میلی لیتر محلول ۰/۲ نرمال نیترات نقره، با چند میلی لیتر محلول

نرمال کلریدسدیم واکنش می دهد؟

۵-۳- تأثیر ماده حل شده بر خواص حلال

هر مایع خالص در دمایی آغاز به جوشیدن می کند که فشار بخار آن با فشار

محیط برابر شود. آزمایشها نشان می دهند که حل شدن یک ماده غیر فرار در یک

حلال مانند آب، سبب می شود که فشار بخار آب کاهش یابد و موجب بالا رفتن

دمای جوش و پایین آمدن دمای انجماد آن شود. در جدول ۵-۱، دمای انجماد

محلول چند ماده در آب، داده شده است.

جدول ۵-۱- دمای انجماد محلول چند ماده

دمای تقریبی انجماد (°C)	مقدار ماده حل شده در ۱۰۰۰ گرم آب	فرمول شیمیایی ماده
-۱/۸۶	۳۴۲ گرم = ۱ mol	شکر $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$
-۱/۸۶	۶۲ گرم = ۱ mol	گلیکول $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$
-۲	۶۰ گرم = ۱ mol	اسیداستیک CH_3COOH
-۲	۳۵ گرم = ۱ mol	هیدروکسید آمونیم NH_4OH
-۳/۵	۵۸/۵ گرم = ۱ mol	کلریدسدیم NaCl
-۳/۵	۴۰ گرم = ۱ mol	سود NaOH

۱- گلیکول مایعی است که به عنوان ضدیخ در رادیاتور اتومبیل مصرف می شود.

با توجه به داده های این جدول، دو سؤال زیر قابل طرح است. اول اینکه، چرا بر اثر حل شدن وزنهای متفاوتی از شکر و گلیکول در ۱۰۰۰ گرم آب، دمای انجماد آب به یک اندازه پایین می آید؟ دوم اینکه، چرا بر اثر حل شدن یک مول از این مواد در ۱۰۰۰ گرم آب، دمای انجماد آب به یک اندازه پایین نمی آید؟ مثلاً چرا یک مول شکر دمای انجماد آب را تا $1/86^{\circ}\text{C}$ - و یک مول سود آن را تا $3/5^{\circ}\text{C}$ - کاهش می دهد. بر اساس نظریه یونیتراسیون که توسط آرنیوس^۱، دانشمند معروف سوئدی ارائه شد، می توان جواب این گونه سؤالها را باسانی داد.

قبل از آرنیوس، دانشمندان دریافته بودند که پایین آمدن دمای انجماد آب، به تعداد ذرات حل شده در آن مربوط است و به نوع و ماهیت ذرات حل شده بستگی ندارد. تعداد مولکولها در هر مول از مواد مختلف برابرند، برخی محلولها جریان برق را از خود عبور می دهند و ضمن عبور جریان برق تجزیه می شوند (محلولهای الکترولیت) و کلیه محلولها از نظر بار الکتریکی خنثی اند.

آرنیوس نیز شخصاً تأثیر غلظت محلولها را بر دمای انجماد آنها و نیز در میزان رسانایی الکتریکی آنها مورد بررسی قرار داد و متوجه شد که محلول مواد دسته اول در جدول ۵-۱، مثلاً شکر، رسانای جریان برق نیست (ناالکترولیت است). محلول مواد دسته دوم مانند اسیداستیک، رسانای ضعیف الکتریسته است (الکترولیت ضعیف). اما محلول مواد دسته سوم مانند کلرید سدیم، جریان برق را بخوبی هدایت می کند (الکترولیت قوی). وی برای توجیه این مشاهده ها، نظریه یونیتراسیون را ارائه داد که نکات اساسی آن عبارتند از:

همه مواد به صورت مولکولی در آب حل نمی شوند. بلکه برخی از آنها ضمن حل شدن در آب، ذرات کوچکتری تولید می کنند که دارای بار الکتریکی اند. وی این ذرات باردار را یون^۲ نامید.

در هر محلول الکترولیت، مجموع بارهای الکتریکی منفی با مجموع بارهای الکتریکی مثبت برابرند و محلول از نظر بار الکتریکی خنثی است.

یونهای دارای بار الکتریکی منفی، در میدان الکتریکی به سمت قطب مثبت (آند) می روند. از این رو، آنها را آنیون^۳ می نامند. یونهای دارای بار مثبت به قطب منفی (کاتد) می روند. از این رو، آنها را کاتیون^۴ می نامند.

بر اساس نظریه یونیتراسیون آرنیوس، علت عبور جریان برق از محلولهای الکترولیت، حرکت یونها به سمت قطبهای غیر همشام است که سبب انتقال

۱ - S.Arhenius

۲ - Ion

۳ - Anion

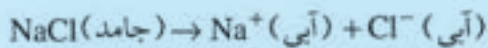
۴ - Cation

بارالکتریکی بین قطبها در محلول می شود.

پاسخ این پرسش که چرا یک مول کلریدسدیم در ۱۰۰۰ گرم آب بیشتر از یک مول شکر در ۱۰۰۰ گرم آب، دمای انجماد آب را پایین می آورد، این است که شکر نالکترولیت است و به صورت مولکولی در آب حل می شود. یعنی هر مول آن در آب، یک مول ذره تولید می کند. اما کلریدسدیم الکترولیت است و در آب به یونهای Na^+ و Cl^- تفکیک می شود. یعنی هر مول آن در آب، ۲ مول ذره تولید می کند. چون تأثیر یک مولکول با تأثیر یک یون بر دمای انجماد آب یکسان است، از این رو، هر مول کلریدسدیم دو برابر هر مول شکر، دمای انجماد محلول را پایین می آورد.

۵-۴ الکترولیتهای قوی و ضعیف

می دانید که جامدهای یونی، مانند کلریدسدیم، ضمن حل شدن در آب کاملاً به یونهای تشکیل دهنده خود تفکیک می شوند. البته همان طور که در شکل ۵-۱ نشان داده شده است، یونهای حاصل، از تعداد معینی مولکولهای آب پوشیده (هیدراته) می شوند. از این رو، آنها را معمولاً با زیروند (آبی) مشخص می کنند. مثلاً در مورد کلریدسدیم داریم:



شکل ۵-۱ - طرحی از تفکیک جامد یونی در آب و آبپوش شدن یونها

در نتیجه محلول حاصل، یک الکترولیت قوی محسوب می شود و جریان برق را بخوبی هدایت می کند.

برخی از مواد کووالانسی هیدروژندار که مولکول قطبی دارند، برخلاف جامدهای یونی، قبل از حل شدن در آب، دارای یون نیستند. اما می توانند تحت تأثیر نیروهای جاذبه مولکولهای قطبی آب، همان طور که در شکل ۵-۲ نشان داده شده است یونهای مثبت و منفی تولید کنند. گاز کلرید هیدروژن (HCl) از این دسته مواد کووالانسی است که در آب به طور تقریباً کامل به یونهای H^+ و Cl^- تبدیل می شود و مانند کلرید سدیم محلول الکترولیت قوی تشکیل می دهد (یون H^+ آبیوش شده را معمولاً به صورت H_3O^+ در نظر می گیرند و آن را یون هیدرونیم می نامند).



شکل ۵-۲. طرحی از یونیزاسیون HCl و آبیوش شدن یونها

اما مواد کووالانسی قطبی دیگر، مانند اسیداستیک و آمونیاک، ضمن حل شدن در آب به طور جزئی یونیزه می شوند، حتی در محلولهای رقیق و دمای نسبتاً بالا، یونیزاسیون آنها به حالت تعادل می رسد و پیشرفت ندارد (تعادل یونی)^۲. مثلاً در مورد اسیداستیک، می توان نوشت:



با استفاده از رابطه ثابت تعادل، داریم:

$$K_1 = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH][H_2O]}$$

ثابت تعادل یونی

چون غلظت آب، $[H_2O]$ ثابت (برابر ۵۵/۵۸ مول بر لیتر) در نظر گرفته

می شود، می توان نوشت:

$$K = 55/58 K_1 = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

ثابت یونیزاسیون

مقدار این ثابت برای اسیداستیک، بسیار کوچک و در دمای $25^\circ C$ برابر

۱- Hydronium ion

۲- Ionic equilibrium

$K = 1/82 \times 10^{-5}$ است. چون هر چه مقدار ثابت K کوچکتر باشد، الکترولیت ضعیفتر است، بنابراین، محلول اسیداستیک الکترولیت ضعیف است (خوب یونیزه نمی شود و محلول حاصل، رسانای الکتریکی ضعیفی است).

تمرین ۳-۵: معادله یونیزاسیون آمونیاک و رابطه ثابت یونیزاسیون آن را بنویسید. اگر ثابت یونیزاسیون آن در دمای 25°C برابر $K = 1/8 \times 10^{-5}$ باشد، محلول آن چگونه الکترولیتی است؟

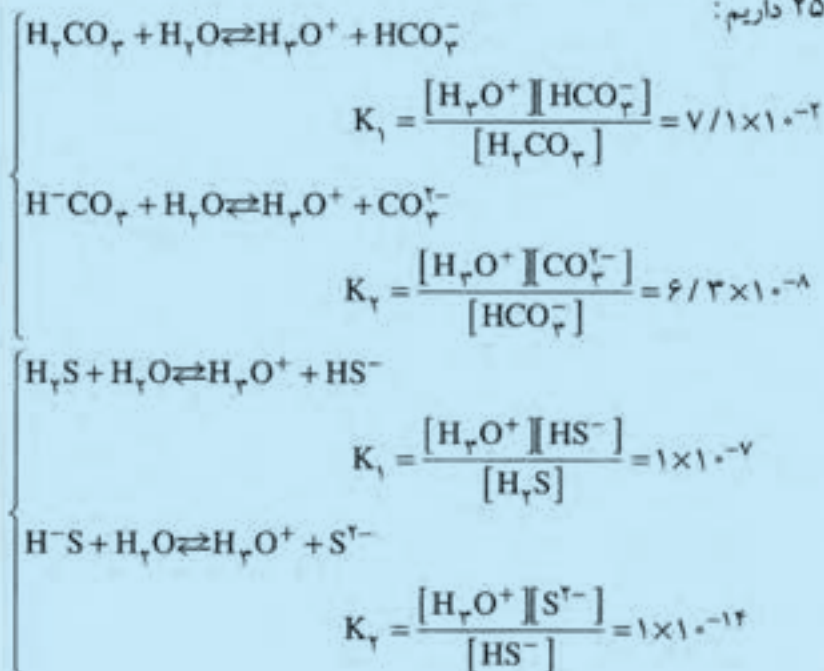
گاهی علاوه بر ثابت یونیزاسیون، درجه یونیزاسیون (یا درجه تفکیک یونی) را برای مقایسه قوت و ضعف الکترولیتها به کار می برند و آن را با α نشان می دهند:

$$\alpha = \frac{\text{عده مولکولهای یونیزه شده}}{\text{عده کل مولکولهای حل شده}} \quad (\text{درجه یونیزاسیون})$$

مثال: اگر در محلولی از اسیداستیک، از هر ۱۰۰۰ مولکول حل شده، تنها ۱۴ مولکول یونیزه شود، درجه یونیزاسیون آن را در این شرایط حساب کنید.

$$\alpha = \frac{14}{1000} = 0.014 \quad \text{حل:}$$

در مورد اسیدهایی که بیش از یک هیدروژن آمیدی دارند، یونیزاسیون در چند مرحله صورت می گیرد. مثلاً در مورد اسیدکربنیک و اسید هیدروسولفوریک در دمای 25°C داریم:



بنابراین، محلول این اسیدها، الکترولیتهای بسیار ضعیف است. البته H_2S الکترولیتی بسیار ضعیفتر از H_2CO_3 است.

موضوع مهمی که باید به آن توجه شود، کوچکتر بودن ثابت K در مرحله دوم یونیزاسیون است. این رویداد، دو علت دارد. در مرحله دوم، یک یون منفی باید H^+ از دست بدهد که این کار دشوارتر از مرحله اول (که در آن H^+ از یک مولکول خنثی جدا می شود) است. همچنین در مرحله دوم، وجود یون H^+ که در مرحله اول یونیزاسیون حاصل شده است، از پیشرفت مرحله دوم تا اندازه ای جلوگیری می کند. زیرا بر اساس اصل لوشاتلیه، وجود یونهای H^+ حاصل از مرحله اول، سبب می شود که در مرحله دوم، تعادل یونی در جهت ترکیب شدن این یون با آنیون جابجا شود. در نتیجه مشترک بودن یون H^+ در دو مرحله، از پیشرفت مرحله دوم جلوگیری می کند. این پدیده به نام اثر یون مشترک معروف است که در تعادلهای یونی اهمیت زیادی دارد.

آزمایش: اثر یون مشترک در جابجا شدن تعادل

به ۵ میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار اسید استیک چند قطره محلول متیل اورانژ بیفزایید محلول اسید در نتیجه آن قرمز رنگ می شود. چرا؟ حال به این محلول کم کم در حدود ۱ گرم استات سدیم جامد بیفزایید و آنرا به هم بزنید خواهید دید که محلول به رنگ نارنجی درمی آید. چرا؟ همانطور که می دانید اسید استیک اسید ضعیفی است و در محلول تعادل زیر را تشکیل می دهد.



وقتی استات سدیم (CH_3COONa) به این تعادل اضافه می شود، یونهای استات (CH_3COO^-) آن با یونهای H^+ موجود در تعادل داده شده به هم می پیوندند و به مولکولهای CH_3COOH تفکیک نشده تبدیل می شوند که به آن اثر یون مشترک گفته می شود. از این راه غلظت یونهای H^+ در محلول کاهش می یابد و pH بالا می رود و در نتیجه رنگ معرف متیل اورانژ از قرمز به نارنجی می گراید.

پرمش ۵-۱: به تعادل یونی $H^+ + F^- \rightleftharpoons HF$ یک بار اندکی NaF و بار دیگر اندکی HCl اضافه می کنیم، توضیح دهید که این تعادل یونی با توجه به اثر یون مشترک، هر بار در کدام جهت جابجا می شود؟

۵-۵- یونیزاسیون آب، اسید و باز

مولکول آب، طبق تعادل یونی $H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ به مقدار بسیار

ناچیز یونیزه می شود. در مورد ثابت این تعادل یونی، می توان نوشت:

$$K_1 = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

حاصلضرب K_1 در توان دوم غلظت آب را که خود مقداری ثابت است، ثابت دیگری به نام ثابت آب در نظر می گیرند و با K نشان می دهند. از این رو، داریم:

$$[H_3O^+][OH^-] = K_1[H_2O]^2 = K_{(آب)}$$

مقدار K در دمای $25^\circ C$ برابر 10^{-14} است. چون غلظت یونهای (آب)

H_3O^+ و OH^- حاصل از یونیزه شدن هر مولکول آب با هم برابرند، می توان نوشت:

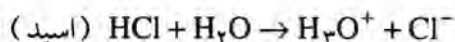
$$[H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \quad \text{یا}$$

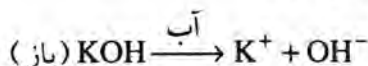
چون آب خالص محیطی خنثی در نظر گرفته می شود، پس هر محیطی که غلظت یون OH^- یا H_3O^+ در آن برابر 10^{-7} باشد، خنثی محسوب می شود.

۵-۶- مفهوم اسید و باز آرنیوس

بر اساس نظریه آرنیوس، هر ماده که در آب حل شود و یون H^+ تولید کند یا غلظت یون H^+ آب را افزایش دهد، اسید نامیده می شود، مانند HCl ، H_2SO_4 و CH_3COOH .



همچنین اگر ماده ای ضمن حل شدن در آب، یون OH^- تولید کند و موجب کاهش غلظت یون H^+ یا افزایش غلظت یون OH^- آب شود، باز نامیده می شود، مانند $NaOH$ ، KOH و $Ca(OH)_2$.



پرسش ۵-۲: چگونه می توان اسید بودن SO_3 و باز بودن NH_3 و Na_2O را بر اساس نظریه آرنیوس توضیح داد؟

بدیهی است که هر چه اسیدی، غلظت یون H^+ را در آب بیشتر افزایش دهد، اسید قویتری است. همچنین هر چه بازی، غلظت یون H^+ آب را بیشتر

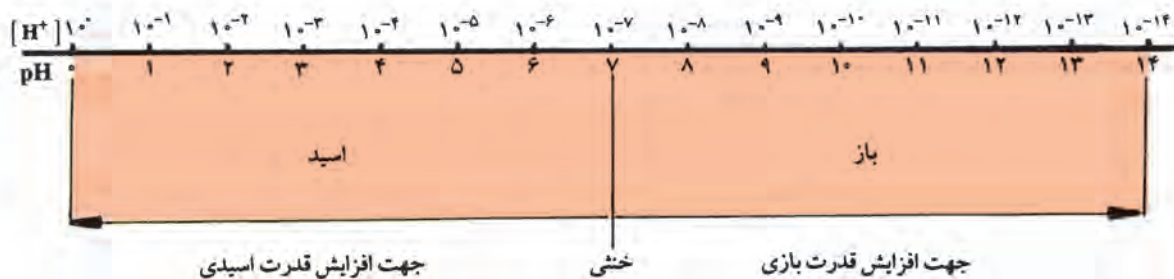
کاهش دهد (غلظت OH^- را بیشتر افزایش دهد)، باز قویتریست. بنابراین، همواره از غلظت یون H^+ (یا H_3O^+) می توان برای نشان دادن میزان اسیدی یا بازی بودن محلولها، استفاده کرد. اما غلظت H^+ معمولاً عدد بسیار کوچکی است و کارکردن با آن دشوار است. از این رو، از لگاریتم عکس (یا منهای لگاریتم) غلظت یون H^+ استفاده می کنند و آن را با pH نشان می دهند.

$$\text{pH} = \log \frac{1}{[\text{H}^+]} = -\log[\text{H}^+] \quad (2-5)$$

بنابراین، pH آب خالص یا محیط خنثی برابر 7 است، زیرا داریم:

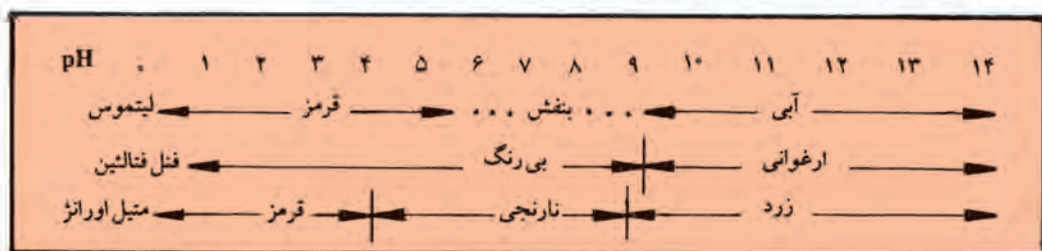
$$[\text{H}^+] = 10^{-7}, \text{pH} = -\log 10^{-7} = 7$$

چون در محلولهای اسیدی غلظت H^+ از 10^{-7} بزرگتر است، pH این محلولها از 7 کمتر و در محلولهای بازی که غلظت H^+ از 10^{-7} کوچکتر است، pH این محلول از 7 بزرگتر است. پس همان طور که در شکل 3-5 نشان داده شده است، pH = 7 نشانه خنثی بودن محلول، pH از 0 تا 7 نشانه اسیدی بودن و pH از 7 تا 14 نشانه بازی بودن محلول است.



شکل 3-5- ارتباط غلظت H^+ و pH با اسیدی یا بازی بودن محلولها

همان طور که در شیمی 1 آموخته اید، برای تعیین اسیدی یا بازی بودن محلولها، از شناساگرهای رنگی بویژه لیتموس، متیل اورانژ و فنل فتالئین استفاده می شود. در شکل 4-5 دامنه تغییر رنگ این شناساگرها در pH های مختلف و رنگ آنها در محیطهای اسید و باز، نشان داده شده است.



شکل 4-5- تغییر رنگ شناساگرها در pH های مختلف

مثال ۱: pH محلول ۰/۰۱ مولار HCl را حساب کنید و معلوم کنید،

متیل اورانژ در این محلول به چه رنگی درمی آید؟

حل: چون HCl الکتروولیت قوی است و کاملاً یونیزه می شود، پس

$[H^+] = 10^{-2}$ و $pH = -\log 10^{-2} = 2$ است و مطابق شکل ۵-۴، متیل اورانژ

در آن به رنگ قرمز درمی آید.

مثال ۲: pH محلول ۴ میلیگرم در لیتر NaOH را حساب کنید و معلوم کنید

لیتموس در آن دارای چه رنگی است؟

حل: چون جرم هر مول NaOH برابر ۴۰ گرم است، پس غلظت محلول

سود $10^{-4} = \frac{0.004}{40}$ مول در لیتر است. چون سود الکتروولیتی قوی است و کاملاً

یونیزه می شود، پس $[OH^-] = 10^{-4}$ است. از این رو، می توان نوشت:

$$[H^+] [OH^-] = 10^{-14}$$

$$[H^+] \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10}$$

$$pH = -\log 10^{-10} = 10$$

مطابق شکل ۵-۴، لیتموس در آن رنگ آبی دارد.

۵-۷- نظریه برونشتد و لوری درباره اسید و باز

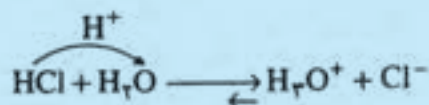
بنا به پیشنهاد برونشتد و لوری، می توان دادن یا گرفتن H^+ را مبنای اسید یا

باز بودن قرار داد. براساس این نظریه، هر ماده که بتواند پروتون بدهد، اسید و هر

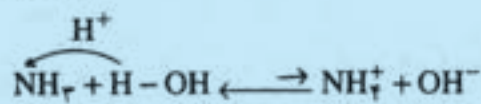
ماده که بتواند پروتون را جذب کند، باز است. مثلاً HCl در آب می تواند یون

H^+ بدهد، پس یک اسید است و NH_3 می تواند از آب H^+ جذب کند، پس باز

است:



(اسید)



(باز)

البته آب و آمونیاک می توانند هم در نقش اسید برونشتد و هم در نقش باز

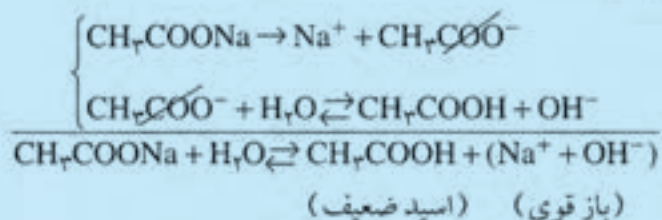
برونشند عمل کنند، از این رو آمفوتر^۱ نامیده می شوند.



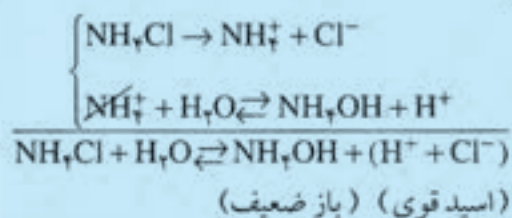
۵-۸- هیدرولیز^۲

دو لوله آزمایش انتخاب کنید. در هر دو، ۲۰ قطره آب و یک قطره محلول لیتموس اضافه کنید. رنگ محلول را در هر دو مقایسه و یادداشت کنید. سپس به یکی چند قطره استات سدیم و به دیگری چند قطره کلرید آمونیم بیفزایید و هم بزنید. این بار چه مشاهده می کنید؟

این آزمایش نشان می دهد که در لوله آزمایش اوک، لیتموس به رنگ آبی و در لوله آزمایش دوم، به رنگ قرمز در می آید. یعنی استات سدیم با اینکه یک نمک است، خاصیت بازی و کلرید آمونیم نیز که یک نمک است، خاصیت اسیدی از خود نشان می دهد. علت این است که این نمکها در آب به یونهای تشکیل دهنده خود تفکیک می شوند. در مورد اوک، آنیون با آب واکنش می دهد و باز قوی به وجود می آید که لیتموس را آبی می کند:



اما در مورد دوم، کاتیون با آب واکنش می دهد و اسید قوی به وجود می آورد که لیتموس را قرمز می کند.



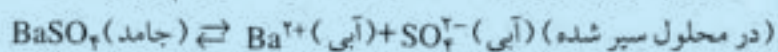
۱- Amphoter

۲- Hydrolysis

تمرین ۴-۵: معادله واکنش هیدرولیز K_2S و $ZnS \cdot O_4$ را بنویسید و معلوم کنید که محلول کدامیک خاصیت اسیدی و محلول کدامیک خاصیت بازی دارد؟

۵-۹- مواد نامحلول، ثابت حاصلضرب حلالیت

تاکنون با بسیاری از مواد نامحلول در آب، مانند کلرید نقره و سولفات باریم آشنا شده اید. اگرچه این مواد را نامحلول می‌پنداریم، اما باید بدانیم که به مقدار کم در آب حل می‌شوند و مانند بسیاری از مواد دیگر، محلول سیر شده‌ای به حالت تعادل یونی به وجود می‌آورند. مثلاً در مورد سولفات باریم می‌توان نوشت:



$$K = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{BaSO}_4]}$$

چون BaSO_4 به مقدار بسیار اندک در آب حل می‌شود و تقریباً به صورت حل نشده باقی می‌ماند، می‌توان $[\text{BaSO}_4]$ را ثابت در نظر گرفت. از این رو می‌توان نوشت:

$$K \times [\text{BaSO}_4] = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

مقدار $K[\text{BaSO}_4]$ را که در دمای ثابت معین، ثابت است، ثابت حاصلضرب حلالیت سولفات باریم می‌نامند و با K_{sp} نشان می‌دهند که در دمای 25°C برابر 1.6×10^{-10} است.

در مورد مواد مشابه، هرچه مقدار K_{sp} کوچکتر باشد، آن ماده نامحلولتر است. مثلاً مقدار K_{sp} برای AgCl برابر 1.6×10^{-10} ، برای AgBr برابر 7.7×10^{-13} و برای AgI برابر 1.5×10^{-16} است. از این رو، AgI از AgBr و AgCl نامحلولتر است.

مثال: با استفاده از مقدار K_{sp} یدید نقره، حلالیت آن را بر حسب مول در لیتر حساب کنید.



$$x \quad x+x$$

حل:

اگر حلالیت AgI را، x مول در لیتر فرض کنیم، می‌توان نوشت:

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = x^2$$

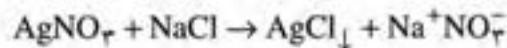
$$1.5 \times 10^{-16} = x^2$$

$$x = 1.225 \times 10^{-8} \text{ (مول در لیتر)}$$

۵-۱۰- واکنشهای کامل و تعادلی

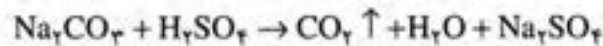
در فصل چهارم، با واکنشهای تعادلی و شرایط برقراری حالت تعادل آشنا شده‌اید. در اینجا چند نکته مهم را درباره شرایط انجام یک واکنش کامل (یک طرفه) بررسی می‌کنیم.

با توجه به اصل لوشاتلیه، هرگاه در واکنش موادی یونی، تعدادی از یونها حذف شوند، واکنش باید در جهت تولید آن یونها پیشرفت کند و به طور کامل انجام گیرد. معمولاً یونها به صورت موادی نامحلول، گاز یا ترکیب غیر یونی، از محیط عمل خارج می‌شوند. بنابراین، اگر در واکنشی بین موادی یونی، یک ماده نامحلول، گازی شکل یا غیر یونی (مانند آب) تشکیل شود، آن واکنش به طور کامل پیشرفت می‌کند. مثلاً واکنش:



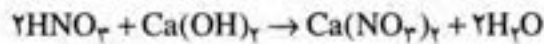
(محلول)

به علت تشکیل رسوب AgCl کامل است، واکنش



(محلول)

به علت تشکیل گاز CO₂ کامل است. همچنین واکنش



(محلول)

به علت تشکیل آب که ترکیبی غیر یونی است، کامل است.

تمرین ۵-۵: معادله واکنش اسیدسولفوریک را با کلریدباریوم و اسیدهیدروکلریک را با سولفیت سدیم بنویسید و علت کامل بودن هر یک را توضیح دهید.

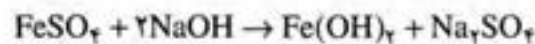
پرسش و تمرین

۱- هر یک از مفاهیم زیر را تعریف کنید.

الف) وزن هم‌ارز ب) نرمالیتة محلول ج) الکتروولیت

۲- وزن هم‌ارز سولفات آهن (II) و اسیدفسفریک را در واکنشهای زیر حساب

کنید.



۳- الف) با ۴ گرم سود، چند میلی لیتر محلول ۲ نرمال آن را می توان تهیه کرد؟ ب) ۱۰۰ میلی لیتر از این محلول، چند میلی لیتر محلول نرمال اسیدسولفوریک را خشتی می کند؟

۴- نکات مهم نظریه آرنیوس را بیان کنید و براساس آن توضیح دهید که چرا کاهش دمای انجماد محلول یک مول سود در ۱۰۰۰ گرم آب، حدود ۲ برابر محلول یک مول گلیکول در ۱۰۰۰ گرم آب است؟

۵- یک الکترولیت قوی و یک الکترولیت ضعیف مثال بزنید. تفاوت های آنها را از نظر ثابت یونیزاسیون، درجه یونیزاسیون و میزان رسانایی الکتریکی بیان کنید.

۶- اثر یون مشترک را تعریف کنید و تأثیر آن را در تعادلهای یونی با مثال توضیح دهید.

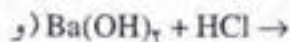
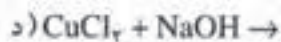
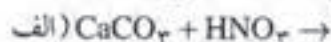
۷- رنگ هر یک از سه شناساگر متداول در آزمایشگاه را در pH های ۶ و ۹ حدس بزنید.

۸- pH محلول ۰/۳۶۵ گرم در لیتر اسید هیدروکلریک و ۰/۰۵۶ گرم در لیتر پتاس را حساب کنید.

۹- براساس هیدرولیز، توضیح دهید که لیتوس در محلول نمکهای K_2CO_3 و NH_4NO_3 دارای چه رنگی خواهد بود؟ (معادله واکنشها را بنویسید).

۱۰- ثابت حاصلضرب حلالیت سولفات باریم 10^{-10} است، حلالیت آن را بر حسب مول در لیتر حساب کنید.

۱۱- توضیح دهید که واکنش بین کدام دو ماده، کامل است؟



بخش دوم

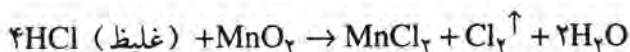
شیمی معدنی

بررسی برخی نافلزات متداول و ترکیبهای مهم آنها

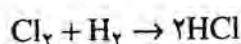
- ۶-۱. هدفهای رفتاری: در پایان این فصل، از فراگیر انتظار می‌رود:
- روشهای تهیه گاز کلر را شرح دهد و برخی خواص مهم این عنصر و کاربردهای آن را نام ببرد.
 - روش تهیه اسید هیدروکلریک و خواص مهم آن را توضیح دهد.
 - گوگرد و ترکیبهای طبیعی آن و روش استخراج آن را در کشور شرح دهد.
 - دی‌اکسید گوگرد، راههای تهیه، خواص و کاربردهای مهم آن را تشریح کند.
 - اسید هیدروسولفوریک و سولفیدهای فلزات را توضیح دهد.
 - تهیه اسید سولفوریک را به روش مجاورت بیان کند و خواص، کاربردها و اهمیت آن را در صنایع شیمیایی توضیح دهد.
 - سولفات‌ها را به عنوان نمک اسید سولفوریک توضیح دهد.
 - روش تهیه آمونیاک در صنعت و خواص مهم و کاربردهای آن را توضیح دهد.
 - روش تهیه اسید نیتریک را در صنعت توضیح دهد و خواص مهم و کاربردهای مهم آن را بیان کند.
 - روش تهیه اسید ارتوفسفریک را در صنعت و خواص مهم این اسید را توضیح دهد. فسفاتهای طبیعی را به عنوان منابع طبیعی فسفر و سوپرفسفات را به عنوان کود فسفردار متداول، تعریف کند.
 - الماس، گرافیت، زغال کک را تعریف کند و خواص و کاربردهای مهم آنها در صنعت و تجارت را توضیح دهد.
 - سیلیس و انواع طبیعی خالص (کوارتز) و ناخالص آن (شن و ماسه) را تعریف کند.
 - ترکیب خاک چینی، فلدسپار و خاک رس را بیان کند.
 - نقش سیلیس را در شیشه‌ها و سیمان شرح دهد.
 - برخی از سیلیکاتهای طبیعی مانند سنگهای سیلیسی و پنبه نسوز را تشریح کند.

۶-۲- کلر (Cl_۲) ، عدد اتمی ۱۷ ، جرم اتمی ۳۵/۵

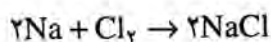
کلر گازی است به رنگ سبز مایل به زرد، سنگینتر از هوا، بسیار سمی که در طبیعت به حالت آزاد وجود ندارد، بلکه بیشتر به صورت کلریدها در آب دریا و یا خشکی (عمدتاً به صورت کلرید سدیم) وجود دارد. در صنعت، کلر را از الکترولیز محلول غلیظ نمک طعام به دست می آورند (به فصل چهارم رجوع شود). اما در آزمایشگاه می توان آن را از واکنش اسید هیدروکلریک غلیظ با دی اکسید منگنز در گرما به دست آورد.



کلر، نافلزای فعال است که با بسیاری از فلزات و نافلزات در گرما واکنش می دهد. مثلاً با هیدروژن به کمک شعله یا جرقه ترکیب می شود و کلرید هیدروژن می دهد.



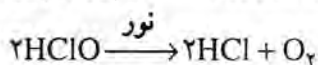
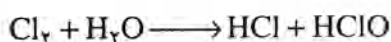
با این روش، در صنعت، اسید هیدروکلریک تهیه می کنند.
با سدیم در گرما ترکیب می شود:



با آهن در گرما ترکیب می شود و کلرید آهن (III) می دهد. چون کلر اکسید کننده است، با عدد اکسایش بالاتر آهن با آن ترکیب می شود، از این رو کلرید آهن (II) تشکیل نمی شود.

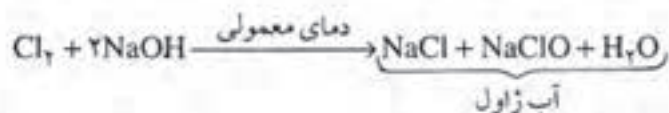


کلر با بسیاری از مواد مرکب نیز واکنش می دهد. مثلاً:
با آب، محلول آب کلر می دهد که در مقابل نور بتدریج تجزیه شده و اکسیژن آزاد می کند. از این رو، آب کلر خاصیت اکسیدکنندگی و میکروب کشی دارد.

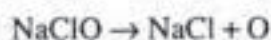


با محلول هیدروکسید سدیم، در دمای معمولی واکنش می دهد. محلول حاصل که دارای هیپوکلریت سدیم (NaClO) است، در تجارت به آب ژاول

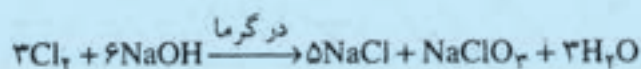
موسوم است.



آب ژاول نیز مانند آب کلر، خاصیت اکسیدکنندگی و میکروب کشی دارد. زیرا هیپوکلریت سدیم موجود در آن می تواند در مقابل اکسیدکننده ها تجزیه شده، اکسیژن آزاد کند.

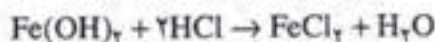
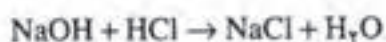


کلر با محلول هیدروکسید سدیم در گرما، به جای هیپوکلریت سدیم، کلرات سدیم (NaClO_3) تولید می کند که مانند هیپوکلریت سدیم، خاصیت اکسیدکنندگی دارد.

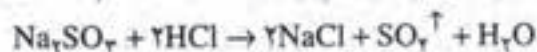


۳-۶- اسید هیدروکلریک (HCl)

گاز کلرید هیدروژن، بخوبی در آب حل می شود. محلول حاصل بشدت خاصیت اسیدی پیدا می کند. این محلول را اسید هیدروکلریک می نامند که یکی از اسیدهای قوی است. اسید هیدروکلریک بازها را خنثی می کند و نمکهای دوتایی به نام کلرید به وجود می آورد:

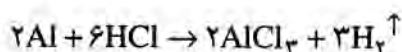


همچنین با اکسیدها، کربناتها و سولفیتهای فلزات واکنش می دهد و کلریدهای فلز را به وجود می آورد.



اسید هیدروکلریک با فلزات بالای هیدروژن، در جدول سری الکتروشیمیایی (به فصل ۴، جدول ۴-۲ رجوع شود) واکنش می دهد و گاز

هیدروژن آزاد می کند.



اما بر فلزات زیر هیدروژن، مانند مس، جیوه، نقره و طلا اثر ندارد.
کلرید فلزات، غالباً در آب حل می شوند، غیر از کلرید نقره AgCl ، کلرید جیوه (I) و کلرید سرب PbCl_2 (که در آب جوش حل می شود).

۴-۶- گوگرد و ترکیبات مهم آن

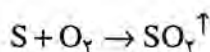
گوگرد، نافلزتی جامد، زرد رنگ و شکننده است که رسانایی گرمایی و الکتریکی آن بسیار اندک است. در دمای 119°C ذوب می شود و در دمای 445°C می جوشد.

وجود در طبیعت: گوگرد، در معادن سطحی یا عمقی درون پوسته زمین وجود دارد. همچنین به صورت ترکیب، در گازهای نفتی یافت می شود. بسیاری از سنگ معدن فلزات، به صورت سولفید آنها در طبیعت وجود دارد، مانند سولفید روی (ZnS) و سولفید مس (CuS). سنگ گچ (یا ژپس: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) نیز یکی از ترکیبهای طبیعی فراوان گوگرد است.

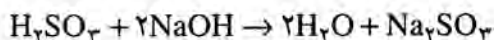
در کشور ما گوگرد را از مواد گوگرددار موجود در گازهای نفت به دست می آورند. گوگرد معمولاً به صورت پودر زرد رنگی به نام گل گوگرد در تجارت به فروش می رسد.

خواص شیمیایی و ترکیبات

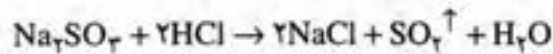
گوگرد، نافلزتی نسبتاً فعال است و به کمک گرما با بسیاری از عنصرها و مواد مرکب واکنش می دهد. در هوا با شعله آبی می سوزد و گاز دی اکسید گوگرد می دهد.



دی اکسید گوگرد، گازی سرفه آور و ناراحت کننده است. محلول آن در آب اسید ضعیف و ناپایداری به نام اسید سولفوروز (H_2SO_3) به وجود می آورد. این محلول اسیدی با بازها واکنش می دهد. مثلاً با هیدروکسید سدیم، نمکی به نام سولفیت سدیم تشکیل می دهد.



سولفیتها با اسیدها واکنش می دهند و گاز SO_2 آزاد می کنند.

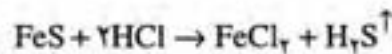


گاز دی اکسید گوگرد و محلول سولفیتها خاصیت احیاکنندگی دارند. مثلاً محلول پرمنگنات را بی رنگ می کنند.

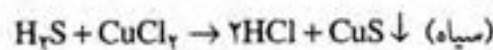
از گاز دی اکسید گوگرد (یا سولفیتها) برای بی رنگ کردن خمیر کاغذ، الیاف پشم و ابریشم و ضد عفونی کردن خشکبار و میوه های صادراتی استفاده می شود. مهم ترین کاربرد گاز دی اکسید گوگرد، تهیه اسیدسولفوریک است.

اسید هیدروسولفوریک

هرگاه بر روی برخی سولفیدها، مانند سولفیدهای روی یا آهن، اسید هیدروکلرید اثر دهیم، گاز سولفید هیدروژن آزاد می شود که بسیار بدبو و سمی است (بوی تخم مرغ گندیده).



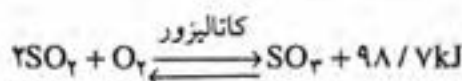
این گاز در آب حل می شود و محلول اسیدی بسیار ضعیفی را به وجود می آورد که اسید هیدروسولفوریک نامیده می شود. این اسید با بازها واکنش می دهد و نمکهای دوتایی به نام سولفیدها را به وجود می آورد.



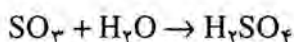
سولفیدهای فلزات قلیایی (مانند Na_2S) و قلیایی خاکی (مانند BaS) در آب حل می شوند. سولفیدهای فلزات دیگر در آب نامحلولند. سولفیدهای روی، آهن و منگنز در اسیدهای رقیق حل می شوند، سولفید فلزات دیگر در اسیدهای رقیق حل نمی شوند.

اسید سولفوریک (H_2SO_4)

روش تهیه: برای تهیه اسیدسولفوریک، گاز دی اکسید گوگرد را در مجاورت کاتالیزوری مانند پلاتین یا پنتوکسید وانادیم (V_2O_5) با اکسیژن هوا ترکیب می کنند و به تری اکسید گوگرد (SO_3) تبدیل می کنند:



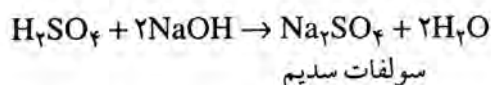
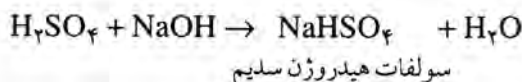
تری اکسید گوگرد حاصل با آب به اسید سولفوریک تبدیل می شود.



این فرآیند تهیه اسید را در صنعت روش مجاورت^۱ می نامند. البته، چون حل کردن SO_3 در آب دشوار است، آن را در محلول اسید سولفوریک وارد می کنند و اسید سولفوریک بسیار غلیظ به نام اسید دودکننده یا اولثوم^۲ به دست می آورند. سپس آن را به نسبت مناسب با آب مخلوط می کنند و اسید سولفوریک غلیظ به دست می آورند.

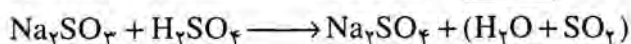
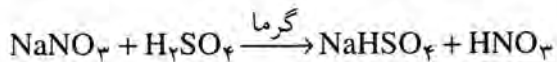
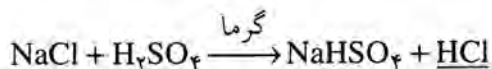
برای رقیق کردن اسید سولفوریک، باید، اسید را بتدریج در آب اضافه کرد و به هم زد (اضافه کردن آب به اسید خطرناک است، زیرا سبب بخار شدن آب و پراکندن ذرات اسید به سر و صورت می شود).

خواص: اسید سولفوریک، اسیدی دو ظرفیتی و نسبتاً قوی است. با بازها دو نوع نمک می تواند تشکیل دهد:



چون اسیدی بسیار پایدار است و دمای جوش آن بسیار بالاست، بر بسیاری از نمکها اثر می کند و اسید تشکیل دهنده آنها را آزاد می کند. از این رو، در تهیه برخی از اسیدها به کار می رود.

مثال:

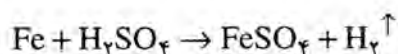


محلول رقیق اسید سولفوریک بر فلزات زیر هیدروژن، در سری الکتروشیمیایی اثر نمی کند. اما با فلزات بالای هیدروژن در این جدول واکنش

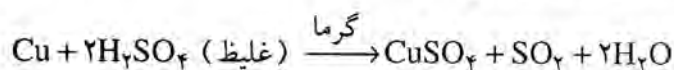
۱- Contact process

۲- Oleom

می دهد و گاز هیدروژن آزاد می کند.



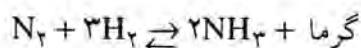
اما به صورت محلول غلیظ و گرم، نه تنها بر فلزات بالای هیدروژن، بلکه با بسیاری از فلزات زیر هیدروژن مانند مس، جیوه و نقره واکنش می دهد و به جای گاز هیدروژن، گاز SO_2 آزاد می شود.



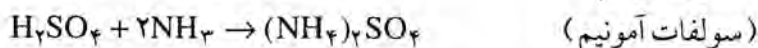
نمکهای اسیدسولفوریک را سولفات می نامند. برخی از سولفاتها، در طبیعت وجود دارند. مانند: سولفات کلسیم و سولفات باریوم. اسیدسولفوریک یکی از مهمترین اسیدها و یکی از پر مصرفترین فرآورده های صنعتی است. در کشور ما، سالیانه صدها هزار تن به وسیله صنایع شیمیایی، پتروشیمی، ذوب آهن و صنایع نظامی تهیه می شود. اصولاً میزان مصرف این اسید در هر کشور، ملاک رشد و پیشرفت صنایع آن کشور است.

۶-۵- آمونیاک (NH_3)

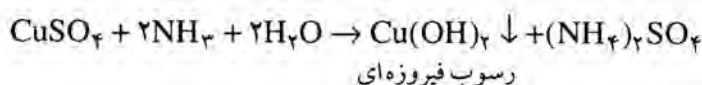
آمونیاک، گازی است بی رنگ با بوی نافذ و اشک آور. آمونیاک را در صنعت به روش هابر از نیتروژن هوا و هیدروژن در مجاورت کاتالیزور مناسبی مانند Fe_2O_3 در دمای 500°C و فشار 350° اتمسفر تهیه می کنند:

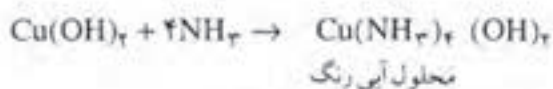


گاز آمونیاک در آب بسیار حل می شود. محلول حاصل، خاصیت بازی بسیار ضعیفی دارد و بوی آمونیاک از آن بر می خیزد و با اسیدها واکنش می دهد.



محلول آمونیاک، مانند هیدروکسید سدیم، با بسیاری از نمکها واکنش می دهد و هیدروکسید آنها را رسوب می دهد. برخی از این رسوبها در زیادی محلول آمونیاک حل می شوند.

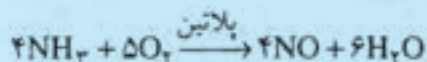




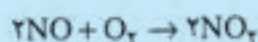
مهمترین کاربرد آمونیاک، در تهیه آمیدنیتریک است.

اسیدنیتریک (HNO₃)

روش تهیه: در صنعت برای تهیه اسیدنیتریک، ابتدا آمونیاک را در مجاورت کاتالیزور مناسبی مانند پلاتین اکسید می کنند:



اکسید نیتروژن حاصل در هوا اکسید و به گاز NO₂ تبدیل می شود:



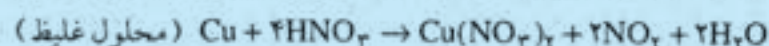
سپس گاز دی اکسیدنیتروژن را در آب وارد می کنند.



گاز NO حاصل دوباره اکسید شده، در آب وارد می شود.

خواص: اسید خالص، مایعی بی رنگ یا چگالی ۱/۵۲ گرم بر سانتیمتر-مکعب است که در ۸۶°C می جوشد. محلول آن در آب، اسیدی قوی است. محلول غلیظ آن در مقابل گرما و نور تجزیه می شود. در تماس با پوست بدن ایجاد سوختگی می کند. ماده ای اکسید کننده است.

اسیدنیتریک برخلاف اسید هیدروکلریک و اسید سولفوریک رقیق با فلزات گاز هیدروژن آزاد نمی کند. به صورت محلول رقیق با فلزات گاز NO و به صورت محلول غلیظ گاز NO₂ می دهد. غیر از طلا و پلاتین بر فلزات متداول دیگر اثر دارد.

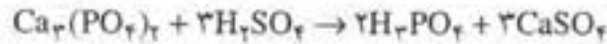


مخلوطی به نسبت سه مول اسید هیدروکلریک غلیظ و یک مول اسیدنیتریک غلیظ (HNO₃ + 3HCl) که به تیزاب سلطانی معروف است، با طلا و پلاتین واکنش می دهد.

اسیدنیتریک در تهیه کودهای شیمیایی، مواد منفجره و رنگ، کاربرد دارد.

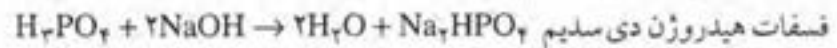
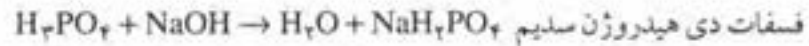
۶-۶- اسید ارتوفسفریک (H_3PO_4)

اسید ارتوفسفریک، یکی از اسیدهای مهم متداول در صنعت و تجارت است. اگر خالص باشد، جامدی سبز رنگ است اما در تجارت به صورت محلول غلیظ عرضه می‌شود. برای تهیه آن بر فسفات کلسیم، $Ca_3(PO_4)_2$ که در طبیعت وجود دارد، اسیدسولفوریک اثر می‌دهند:



سولفات کلسیم را که جامد است، از طریق صاف کردن می‌توان از اسید جدا کرد.

اسید ارتوفسفریک، اسیدی نسبتاً ضعیف و سه ظرفیتی است. از این رو، با بازها می‌تواند سه نوع نمک تولید کند:



یکی از فسفاتهای مهم، فسفات دی‌هیدروژن کلسیم $Ca(H_2PO_4)_2$ است که به نام سوپر فسفات و به عنوان کود شیمی فسفردار (غالباً مخلوط با گچ) در کشاورزی مصرف دارد. زیرا در آب حل می‌شود و به وسیله ریشه گیاه قابل جذب است.

غیر از فسفات فلزات قلیایی، فسفات فلزات دیگر در آب حل نمی‌شوند. مهمترین فسفاتها که در طبیعت به صورت سنگ معدن وجود دارد، عبارتند از:

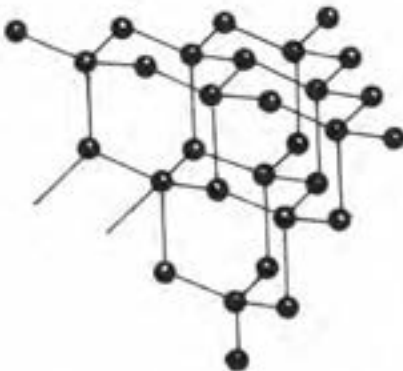
فسفریت: $Ca_3(PO_4)_2$ ، هیدروکسی آپاتیت: $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ و

فلوئور و آپاتیت: $Ca_5(PO_4)_3F$.

۶-۷- کربن در طبیعت

کربن در طبیعت، به دو صورت خالص به نامهای الماس و گرافیت و به چند صورت ناخالص در انواع زغالها وجود دارد.

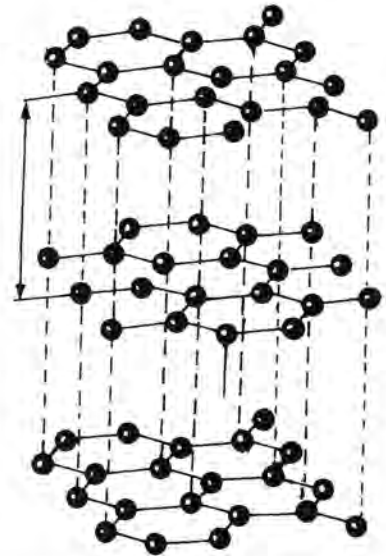
الماس: سخت ترین ماده موجود در طبیعت است که همه چیز را خط می‌اندازد. مواد شیمیایی، بسیار کم بر آن اثر می‌کنند. مهمترین معدن الماس جهان در آفریقای جنوبی است (حدود ۹۰ درصد الماس طبیعی جهان را داراست). در بلور الماس، مطابق شکل ۶-۱، هر اتم کربن با ۴ اتم کربن دیگر از طریق پیوند کووالانسی یگانه پیوند دارد و جامد مشبک غول آسایی به وجود می‌آورند.



شکل ۶-۱- بخشی از ساختار بلور الماس

مهمترین مصرف الماس در تهیه جواهرات، ساختن نوک مته‌ها و تیغه‌های ابزار تراشکاری است.

گرافیت: برخلاف الماس، یکی از نرمترین جامدهای معدنی است. همان‌طور که در شکل ۶-۲ نشان داده شده است، بلور گرافیت ساختار لایه‌ای دارد. در هر لایه، اتمهای کربن با سه اتم کربن دیگر پیوند کووالانسی یگانه دارد و حلقه‌های شش‌گوش را به وجود می‌آورند. بین این لایه‌ها، نیروهای جاذبه ضعیف بین-مولکولی، از نوع وان‌دروالسی وجود دارند، به طوری که می‌توانند روی یکدیگر بلغزند. از این رو، گرافیت جامدی بسیار نرم است. چون هر اتم کربن در بلور گرافیت یک الکترون نسبتاً آزاد دارد، از این رو، گرافیت برخلاف الماس، رسانای جریان برق است. از گرافیت برای تهیه مغز مداد، برای ساختن روغنهای روان‌کننده^۱ و نیز در رآکتورهای اتمی به عنوان کندکننده حرکت نوترون‌ها، استفاده می‌شود.

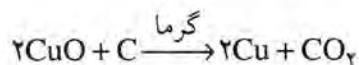


شکل ۶-۲- بخشی از ساختار بلور گرافیت

زغال سنگ: در طبیعت به صورتهای مختلف (لینیت، تورب، آنتراسیت) وجود دارد. در بسیاری از کشورها به عنوان سوخت مصرف می‌شود. افزون بر این، در تهیه زغال کک و قطران زغال سنگ از آن استفاده می‌شود. امروزه، صنعت زغال سنگ و تهیه کک در ایران، به علت توسعه روزافزون صنایع ذوب آهن، گسترش زیادی پیدا کرده است.

زغال کک^۲: برای تهیه زغال کک، زغال سنگ را در کوره‌های دوآر مخصوصی در هوا بشدت گرما می‌دهند تا قسمت عمده‌ای از ناخالصیهای زغال بسوزد و خارج شود. این عمل، که سبب بالا رفتن درصد کربن در زغال سنگ و تبدیل آن به زغال کک می‌شود، در صنعت عمل کربنیزاسیون نامیده می‌شود.

در کشور ما، عمل کربنیزاسیون در مجتمع ذوب آهن اصفهان انجام می‌گیرد. زیرا مصرف عمده زغال کک در استخراج فلزات بویژه استخراج آهن است. زغال کک کاهنده‌ای قوی است و می‌تواند در گرما، اکسیژن را از اکسیدهای فلزاتی مانند آهن، مس، قلع و روی بگیرد و این فلزات را آزاد کند. مثلاً در مورد اکسید مس، داریم:



۶-۸- سیلیس و سیلیکاتها

سیلیس (دی‌اکسیدسیلیسیم: SiO_2) یکی از فراوانترین جامدهای طبیعی

^۱- Lubricant

^۲- Coke

است که حدود ۶۰ درصد پوسته جامد زمین را به صورت آزاد و یا ترکیب با اکسیدهای دیگر تشکیل می دهد. مثلاً خاک چینی یا کائولن ترکیبی از سیلیس، آلومین و آب ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) و فلدسپار، ترکیبی از سیلیس، اکسیدپتاسیم و اکسید آلومینیم ($\text{K}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 6\text{SiO}_2$) است (خاک رس، همان کائولن است که مقداری ناخالصی بویژه Fe_2O_3 دارد و قهوه ای رنگ است).

یکی از انواع خالص سیلیس، کوارتز است که ساختار آن مانند الماس و بسیار شفاف و دیرگداز است. از آن، در ساختن لوله ها و ابزارهایی که نباید در گرما ذوب شوند و مواد شیمیایی بر آنها اثر نکنند، استفاده می شود.

ماسه و شن نیز سیلیس ناخالص اند که با ناخالصیهایی مانند اکسید آهن و غیره همراه و غالباً رنگی اند.

سیلیکاتها در پوسته جامد زمین، در انواع گوناگون وجود دارند. متداولترین سیلیکات طبیعی، سیلیکاتهای کلسیم اند که سنگهای سخت (گرانیت) را تشکیل می دهند. پنبه نسوز (آزبست)، نوعی سیلیکات آلومینیم و منیزیم است که به صورت سنگ معدن (بویژه در کانادا) فراوان یافت می شود. سیلیس، یکی از تشکیل دهنده های اصلی انواع شیشه ها و سیمان است.

پرسش و تمرین

- ۱- ماده مؤثر آب زاول چه نامیده می شود و چند درصد کلر دارد؟
- ۲- تأثیر کلر را بر سود در دمای معمولی بیان کنید.
- ۳- توضیح دهید که چرا اسید هیدروکلریک، بر فلزات مس، نقره و جیوه اثر ندارد؟
- ۴- $1/10$ مول اسید هیدروکلریک با فلز روی، چند لیتر گاز هیدروژن در شرایط متعارفی می دهد؟
- ۵- اسید کلریدریک، اسید سولفوریک رقیق، غلیظ و گرم را از نظر تأثیر بر فلزات با هم مقایسه کنید.
- ۶- معادله واکنش اسید سولفوریک غلیظ و گرم را بر مس بنویسید. $1/10$ مول اسید در این واکنش، چند گرم سولفات مس (II) تولید می کند؟
- ۷- معادله واکنش اسید نیتریک رقیق را با مس بنویسید. $1/10$ مول اسید در این واکنش، چند گرم نترات مس (II) می دهد.
- ۸- معادله واکنش تهیه اسید ارتوفسفریک از فسفات کلسیم را بنویسید.
- ۹- کاربردهای مهم الماس، گرافیت و زغال کک را بیان کنید.
- ۱۰- انواع مهم خالص و ناخالص سیلیس و سیلیکاتهای طبیعی را نام ببرید.

اصول کلی استخراج فلزات^۱

۷-۱- هدفهای رفتاری: در پایان این فصل، از فراگیر انتظار می رود:

- مفهوم سنگ معدن فلزات (کانه Ore) را بیان کند و تفاوت آن را با سایر ترکیبهای معدنی فلز شرح دهد.
- وجود فلزات در طبیعت و سنگ معدنهای مهم فلزات را توضیح دهد.
- مراحل سه گانه استخراج فلزات را توضیح دهد.
- مفهوم تغلیظ سنگ معدن و روشهای مهم و متداول تغلیظ سنگ معدن را شرح دهد.
- مفهوم احیای سنگ معدن را تعریف کند و چند روش مهم و متداول احیای سنگ معدن را نام ببرد.
- چند روش متداول و مهم تصفیه و خالص سازی فلزات را شرح دهد.

۷-۲- وجود فلزات در طبیعت

بیشتر فلزات، به علت فعالیت شیمیایی زیادی که دارند حتی در شرایط معمولی می توانند با نافلزات و عوامل شیمیایی محیط ترکیب شوند؛ از این رو، با گذشت زمان، در طبیعت به صورت ترکیبات معینی درآمده اند. بسیاری از این ترکیبات طبیعی فلزات مانند نمک طعام، سنگ گچ، سنگ آهک و غیره در ساختمان پوسته جامد زمین شرکت کرده اند. برخی دیگر مانند برمیدسیدیم، کلریدسیدیم، کلریدمنیزیم و غیره، در آبهای دریاها و اقیانوسها نیز وارد شده اند. برخی از فلزات نسبتاً کم اثر مانند مس، نقره و جیوه علاوه بر اینکه به صورت برخی ترکیبات خود در طبیعت وجود دارند، اندکی هم به صورت آزاد یافت می شوند. اما فلزات نجیب و بسیار کم اثر مانند طلا و پلاتین، تنها به صورت آزاد در طبیعت وجود دارند.

۱- Metallurgy

۲- Free (Native)

۷-۳- تفاوت مفاهیم کانه^۱ (سنگ معدن) و کانی^۲ (ترکیب معدنی طبیعی)

هر ترکیبی از یک فلز که در طبیعت وجود دارد، در اصطلاح کانی یا ترکیب معدنی آن فلز نامیده می‌شود. اما کانه یا سنگ معدن یک فلز، به آن کانی فلز گفته می‌شود که بتوان به روشی که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه باشد، فلز را از آن استخراج کرد. به عنوان مثال، بوکسیت و خاک رس، هر دو از کانیهای آلومینیم اند. اما تنها بوکسیت، یک کانه (سنگ معدن) آلومینیم محسوب می‌شود و آلومینیم را از آن استخراج می‌کنند (استخراج آلومینیم از خاک رس مقرون به صرفه نیست، زیرا درصد آلومینیم آن کم است). همچنین آهن دارای ترکیبهای طبیعی گوناگونی از جمله پیریت یا سولفید طبیعی آهن با فرمول FeS_2 است که قبلاً از آن آهن استخراج می‌کردند. اما چون درصد گوگرد ناخالصی آن زیاد است و فولاد مرغوبی به دست نمی‌دهد، امروزه یک کانه آهن محسوب نمی‌شود و دیگر برای استخراج آهن از آن استفاده نمی‌شود.

برخی از فلزات، کانه مشخصی ندارند بلکه به صورت ناخالصی همراه کانه فلزات دیگر موجودند. مانند کادمیم که به صورت ناخالصی همراه کانه بلاند^۳ (سولفید طبیعی روی ZnS) در طبیعت وجود دارد.

بدیهی است که چون هر کانه فلز، یک ترکیب طبیعی است با ترکیبات طبیعی دیگری همراه می‌باشد. این ناخالصیها ممکن است کانه فلزات دیگر و یا مواد دیگری مانند سیلیس، آهک، خاک رس و غیره باشند که آنها را ناخالصی سنگ معدن (گانگ^۴) می‌نامند.

۷-۴- کانه های (سنگ معدنهای) مهم فلزات

مهمترین کانه های فلزات و نام متداول معدن شناسی آنها عبارتند از:

الف) اکسیدها

Fe_2O_3 (هماتیت)، $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ (لیمونیت)، Fe_3O_4 (مگنتیت)،
 MnO_2 (پیرولوزیت)، $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ (بوکسیت)، Cu_2O (کوپریت)،
 SnO_2 (کاسیتريت)، FeO ، Cr_2O_3 (کرومیت).

ب) هالیدها

$KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ (کارنالیت)، CaF_2 (فلوئوریت)، $NaCl$ ،

۱- Ore

۳- Blend

۲- Mineral

۴- Gangue

Na_3AlF_6 (کریولیت)، AgCl ، MgCl_2 ، KCl

ج) کربناتها

CaCO_3 (سنگ آهک)، BaCO_3 (ویتريت)، FeCO_3 (سیدريت)،
 MgCO_3 ، CaCO_3 (دولوميت)، MgCO_3

د) سولفاتها

BaSO_4 (باريت)، $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ژيپس)،
 SrSO_4 (سلسنيت)، $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (زاج سفيد)

هـ) فسفاتها

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (فسفريت)، $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (فلوئوروآپاتيت)،
سنگ معدن سيلسيكات فلزات، نسبتاً فراوان است. اما استخراج فلز از آنها دشوار است و مقرون به صرفه نيست. از اين رو، ممکن است تنها در مورد برخی فلزات کيمياي از آنها استفاده شود.

۷-۵- اصول استخراج فلزات (متالورژی)

متالورژی عبارت است از علم و تکنیک جدا کردن فلزات از کانه آنها، خالص کردن و تبديل آنها به فرآورده‌هایی که مورد نیاز و مصرف صنايع و بازار باشد. برای استخراج فلزات می توان سه مرحله متمایز به شرح زیر در نظر گرفت:

الف) عملیات مقدماتی: این مرحله، شامل جدا کردن قسمت عمده ناخالصیها از کانه و بالا بردن درجه خلوص یا به اصطلاح تغلیظ کانه است. ابتدا کانه را خرد و آسیاب کرده، به صورت ذرات ریزی درمی آورند. سپس براساس تفاوت خواص فیزیکی یا شیمیایی کانه و ناخالصی، آنها را از یکدیگر جدا می کنند. یکی از روشهای متداول، روش شناورسازی است. در این روش کانه را پس از آسیاب کردن، به صورت پودر در آب ریخته، به آن یک ماده روغنی (مانند روغن کاج یا برخی مواد آلی گوگرددار که با آب مخلوط نمی شوند و روی آب می ایستند) اضافه می کنند. کانه در لایه روغنی در رو می ماند. اما ناخالصی به طرف لایه آب کشیده می شود و از کانه جدا می شود.

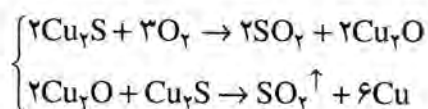
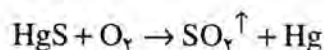
در مورد جدا کردن ناخالصیها از فلزاتی مانند طلا و پلاتین، از تفاوت چگالی آنها استفاده می کنند. زیرا اگر مخلوط کانه و ناخالصی در مسیر جریان آب در سطح شیب دار قرار داده شود، ناخالصی که سبکتر است با جریان آب برده می شود و فلز باقی می ماند.

در مورد کانه های آهن که خاصیت مغناطیسی دارند، با استفاده از آهنرباهای قوی، کانه را که جذب آهنربا می شود، از ناخالصیها که جذب نمی شود، جدا می کنند.

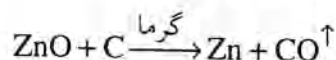
در مورد برخی فلزات، مانند مس و بیسموت که تا حدی در طبیعت به حالت ناخالص وجود دارند و دمای ذوب آنها پایین است، از تفاوت دمای ذوب استفاده می کنند. فلز که زودتر ذوب می شود از ناخالصی که به حالت جامد باقی می ماند، جدا می شود.

در مورد برخی کانه ها بویژه کانه اکسید-کربنات مس (CuO ، CuCO_3) که با حدود ۹۰ درصد ناخالصی نامحلول در اسید همراه است، آن را در محلول اسیدسولفوریک رقیق می ریزند، مس به صورت محلول رقیق سولفات مس (II) در می آید و با صاف کردن، از ناخالصی جامد نامحلول جدا می شود. سپس محلول را تبخیر و تغلیظ می کنند. این روش را هیدرومتالورژی^۱ می نامند.
ب) کاهیدن کانه تغلیظ شده: روش کاهیدن کانه و آزاد کردن فلز از آن، بسته به موقعیت فلز در جدول سری الکتروشیمیایی فلزات، تفاوت دارد.

در مورد فلزات زیر هیدروژن مانند جیوه، مس و نیز تا حدی در مورد سرب، کانه سولفید را در هوا گرما می دهند (برشته یا تشویه می کنند)^۲. اکسید حاصل، به علت ناپایدار بودن، تجزیه می شود و یا با باقیمانده سولفید واکنش می دهد. در هر حال فلز آزاد می شود.

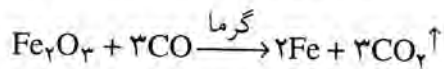
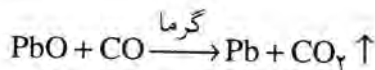


در مورد فلزاتی مانند آهن، نیکل، روی، قلع و سرب، کانه اگر به صورت کربنات باشد آن را بر اثر گرما تجزیه و به اکسید تبدیل می کنند و اگر به صورت سولفید باشد آن را برشته می کنند تا به اکسید تبدیل شود. سپس اکسید را با زغال کک مخلوط کرده، گرم می کنند. زغال کک، ممکن است به طور مستقیم و یا پس از تبدیل شدن به گاز CO اکسید را بکاهد و فلز را از آن آزاد کند.

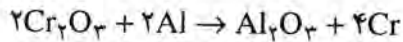


۱- Hydrometallurgy

۲- Roasting



در مورد فلزاتی مانند کروم، که کربن نمی تواند با اکسید آنها واکنش دهد، از فلز فعالی مانند آلومینیم برای کاهش اکسید آنها استفاده می شود (روش ترمیت یا آلومینوترمی).



در مورد فلزات بسیار فعال مانند فلزات قلیایی و قلیایی خاکی، کانه را به صورت کلرید درآورده، به روش الکترولیز می کاهشند و فلز را آزاد می کنند. ج) تصفیه فلز: معمولاً پس از استخراج فلز از کانه، مقداری ناخالصی با آن همراه است. این ناخالصیها ممکن است در تغییر خواص و مرغوبیت آن مؤثر باشد، از ارزش آن بکاهد و کاربردهای آن را در صنعت و پژوهشهای علمی محدود کند. از این رو تصفیه فلز و جدا کردن باقیمانده ناخالصی از آن، کاری بسیار ضروری است. البته بسته به ماهیت فلز یا نوع ناخالصی همراه آن، نه تنها در مورد فلزات مختلف، بلکه در مورد یک فلز نیز ممکن است روشهای متفاوتی برای تصفیه فلز به کار رود. برخی از روشهای متداول، عبارتند از:

روش تقطیر^۱: این روش، برای خالص کردن فلزاتی مانند روی، کادمیم و جیوه که دمای جوش آنها نسبتاً پایین (پایین از 91°C) است، متداول است. فلز بر اثر گرما ذوب و بخار می شود و از ناخالصی که به حالت جامد باقی می ماند، جدا می شود.

روش گدازش^۲: برای فلزاتی مانند قلع، سرب و بیسموت که دمای ذوب آنها نسبتاً پایین (پایین تر از 33°C) است اما دمای جوش بالایی دارند، متداول است. فلز بر اثر گرما، ذوب و از ناخالصی که به حالت جامد باقی می ماند، جدا می شود.

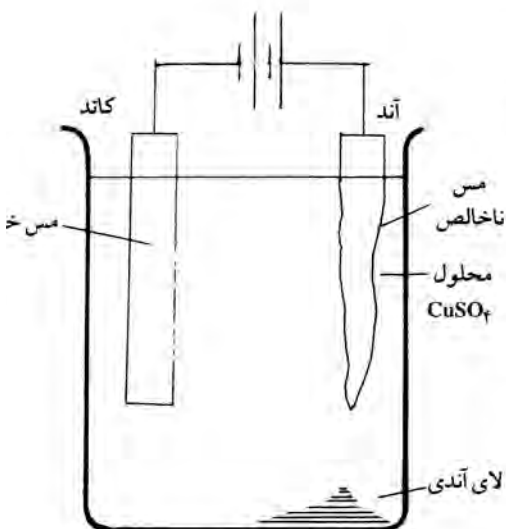
روش اکسید کردن ناخالصیها: این روش، بیشتر برای خالص کردن آهن به کار می رود. محصول کوره بلند در کارخانه ذوب آهن، به صورت چدن است که مقدار کربن آن حدود ۴ درصد است و حدود ۲/۵ درصد سیلیسیم و ۲/۵ درصد

۱- Distillation

۲- Liquefaction

منگنز دارد. برای تبدیل چدن به فولاد، که مهمترین و پرمصرفترین نوع آهن در صنایع و تجارت است، باید مقداری از ناخالصیهای چدن را کم کرد. برای این منظور، مقدار حساب شده ای از ناخالصیهای چدن را به وسیله اکسیژن هوا می سوزانند (روش بسمه^۱) یا با وارد کردن مقداری آهن زنگ زده (آهن قرآضه) در چدن مذاب، آنها را اکسید می کنند (روش کوره باز).

روش الکترولیز: این روش، بیشتر در مورد فلز مس متداول است، مس ناخالص را به صورت شمش درآورده، به جای آند و یک قطعه مس خالص را به جای کاتد در محلول سولفات مس (II) در سلول الکترولیز، مطابق شکل ۷-۱، قرار می دهند. ولتاژ دستگاه را طوری تنظیم می کنند تا ناخالصیهای همراه مس که فلزات کم اثری اند (مانند طلا و نقره)، در آند اکسید نشوند، بلکه تنها مس اکسید شود و به صورت کاتیون Cu^{2+} در محلول وارد شود. سپس به کاتد رفته، ضمن کاهیده شدن، به صورت مس خالص درآید. ناخالصیها به صورت لای در آند ته نشین می شوند^۲ و منبع با ارزشی برای فلزات گرانبهایی مانند طلا و نقره اند.



شکل ۷-۱ - طرح سلول الکترولیز برای تصفیه مس ناخالص

منابع برای مطالعه بیشتر

- ۱- مجله رشد آموزش شیمی، شماره ۶ سال ۱۳۶۴
- ۲- شیمی عمومی مورتیمر، جلد دوم، انتشارات مرکز نشر دانشگاهی

پرسش و تمرین

- ۱- تفاوت کانه و کانی یک فلز را بیان کنید. یک کانه و یک کانی برای آهن مثال بزنید.
- ۲- در مورد هر یک از انواع پنجگانه کانه فلزات، یک نمونه نام ببرید و نام معدن شناسی آن را بنویسید.
- ۳- مفهوم متالورژی را بیان کنید و مراحل سه گانه آن را نام ببرید.
- ۴- مفهوم تغلیظ کانه (تغلیظ سنگ معدن) را بیان کنید.
- ۵- برای تغلیظ کانه کدام فلزات، معمولاً از تفاوت چگالی کانه و ناخالصی استفاده می شود؟
- ۶- روش هیدرومتالورژی برای تغلیظ کانه کدام فلزات، به کار می رود؟
- ۷- برای کاهیدن اکسید کدام فلزات، به روش ترمیت عمل می شود؟ علت

۱- Bessmer

۲- Anode Sludge

را بیان کنید.

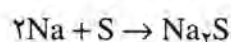
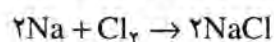
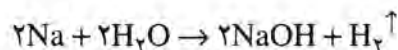
- ۸- برای تصفیه کدام فلزات، از روشهای تقطیر و گدازش (ذوب کردن) استفاده می شود؟
- ۹- در روشهای بسمه و کوره باز، ناخالصیهای چدن را چگونه کاهش می دهند؟
- ۱۰- منظور از لای آندی چیست و چه اهمیتی دارد.
- ۱۱- درصد وزنی منیزیم را در کارنالیت، آلومینیم را در کریولیت و کلسیم را در دولومیت حساب کنید.
- ۱۲- برای برشته کردن ۱/۰ مول سولفید جیوه و ۲/۰ مول سولفید روی، چند لیتر هوا در شرایط معمول، لازم است؟
- ۱۳- یک کیلوگرم زغال کک ۹۰ درصد خالص، چند گرم اکسید روی را می کاهد؟
- ۱۴- برای کاهیدن یک تن مگنتیت ۹۶ درصد خالص، چند مول گاز CO لازم است؟

بررسی برخی فلزات متداول و ترکیبهای مهم آنها

- ۸-۱- هدفهای رفتاری: در پایان این فصل، از فراگیر انتظار می رود:
- برخی از مشخصات فلزات مهمی مانند سدیم، پتاسیم، منیزیم، کلسیم، آلومینیم، تیتان، وانادیم، کروم، منگنز، آهن، نیکل، مس، نقره، طلا، جیوه و سرب را که در زندگی با آنها سرو کار داریم بیان کند.
 - چگونگی وجود این فلزات در طبیعت را تشریح کند.
 - روش استخراج آنها را از کانه های آنها توضیح دهد.
 - خواص مهم فیزیکی و شیمیایی آنها را شرح دهد.
 - کاربرد آنها را در صنایع و علوم توضیح دهد.
 - برخی از ترکیبات مهم آنها را نام ببرد و کاربرد این ترکیبات را توضیح دهد.

سدیم (Na)

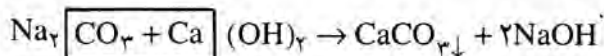
فلزی است سفید نقره ای، نرم، سبکتر از آب ($d = 0.97 \text{ g/cm}^3$) و زودگداز (در 98°C ذوب می شود). به علت میل ترکیبی زیادی که دارد مانند فلزات قلیایی دیگر، در طبیعت به حالت آزاد وجود ندارد. بلکه عمدتاً به صورت نمک (NaCl) در خشکی یا آب دریاچه ها و دریاها وجود دارد. در صنعت، آن را از الکترولیز کلرید سدیم مذاب تهیه می کنند (به فصل چهارم رجوع شود). فلزی بسیار فعال است. با آب سرد واکنش می دهد. اکسیژن هوا بر آن اثر می کند، از این رو، معمولاً در نفت نگهداری و حمل و نقل می شود. با هالوژن ها و گوگرد در گرما واکنش می دهد:



کاربردها: به عنوان خنک کننده در رآکتورهای هسته ای، به عنوان کاتالیزور در تهیه لاستیک، به عنوان کاهنده قوی برای استخراج فلزاتی مانند تیتان به کار می رود. ملغمه آن (آلیاژ آن با جیوه) به عنوان عامل کاهنده در صنعت و آزمایشگاه کاربرد دارد.

از ترکیبات مهم آن، کربنات سدیم (نمک قلیا) Na_2CO_3 است که به جای سود در صنایع مصرف می‌شود. در ساختن شیشه و تهیه سود و بسیاری از ترکیبات سدیم به کار می‌رود.

ترکیب مهم دیگر سدیم، هیدروکسید سدیم (سود سوزآور) NaOH است که به عنوان باز بسیار قوی و نسبتاً ارزان در آزمایشگاه و صنعت مصرف می‌شود. برای تهیه آن در صنعت، آب آهک را بر کربنات سدیم اثر می‌دهند.



تیوسولفات سدیم $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ترکیب مهم دیگری از سدیم است که در عکاسی (در تهیه دمای ظهور و ثبوت فیلم) و نیز در سنجش ید در آزمایشگاه و صنعت به کار می‌رود.

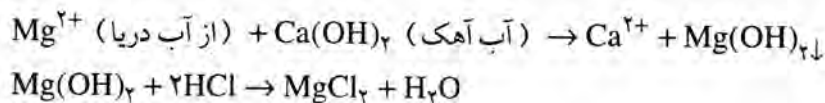
پتاسیم (K)

مانند سدیم، فلزی سفیدنقره‌ای، بسیار نرم، سبکتر از آب و زودگذاز است. در طبیعت به حالت آزاد یافت نمی‌شود بلکه عمدتاً به صورت KCl (سیلویت) و $6\text{H}_2\text{O}$ و KMgCl_3 (کارنالیت) وجود دارد. از نظر طرز تهیه، خواص شیمیایی و ترکیبات، به طور کلی شبیه سدیم است.

منیزیم (Mg)

فلزی است سفیدنقره‌ای، سبک ($d = 1.74 \text{ g/cm}^3$)، در دمای 651°C ذوب می‌شود. در طبیعت به حالت آزاد وجود ندارد، بلکه عمدتاً به صورت MgCO_3 (منیزیت)، $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ (دولومیت) و کارنالیت در خاک یافت می‌شود. در هر تن آب دریا، حدود ۱۱ کیلوگرم کلرید منیزیم (MgCl_2) وجود دارد.

در صنعت، منیزیم را از آب دریا استخراج می‌کنند. ابتدا به آب دریا، آب آهک اضافه می‌کنند. کاتیون Mg^{2+} موجود در آب دریا به صورت هیدروکسید منیزیم رسوب می‌کند. این رسوب را جدا کرده، بر آن اسید هیدروکلریک اثر می‌دهند تا به کلرید منیزیم تبدیل شود. کلرید منیزیم را خشک کرده، به صورت مذاب الکترولیز می‌کنند، منیزیم در کاتد آزاد می‌شود.



از نظر خواص شیمیایی، منیزیم فلزی فعال است. با بخار آب جوش واکنش می‌دهد. در هوا سطح آن از یک لایه محافظ اکسید منیزیم پوشیده می‌شود. به کمک شعله در هوا یا اکسیژن، با تولید گرما و نور سفید خیره کننده‌ای می‌سوزد و به MgO (پودر سفید رنگ) تبدیل می‌شود. با اسید هیدروکلریک و اسید سولفوریک رقیق، واکنش می‌دهد و گاز هیدروژن آزاد می‌کند.

تمرین ۸-۱: معادله واکنش منیزیم را با بخار آب، اکسیژن و اسید سولفوریک رقیق بنویسید.

کاربردها: فلز منیزیم همراه آلومینیم، در تهیه آلیاژهای سبک و بسیار مقاوم که در ساختن بدنه هواپیماها به کار می‌روند، مصرف می‌شود. به عنوان عامل کاهنده قوی در استخراج فلزات از کانه های آنها به کار می‌رود. مخلوط پودر آن با اکسیژن، در فلاش عکاسی کاربرد دارد.

یکی از ترکیبات منیزیم، اکسید آن MgO است که به عنوان ماده پُرکننده در تهیه لاستیک، در تصفیه فرآورده های نفتی به کار می‌رود. چون تا دمای 2800°C ذوب نمی‌شود، در ساختن آجرهای نسوز و گل آتشخوار مصرف دارد. از آنجا که خاصیت بازی ضعیف دارد، به صورت سوسپانسیون در آب (به صورت شربت سفید رنگ) به عنوان داروی ضد اسید معده، کاربرد دارد.

کلسیم (Ca) (۴)

فلزی است سفیدنقره‌ای نسبتاً نرم که در 845°C ذوب می‌شود. در طبیعت به حالت آزاد یافت نمی‌شود اما به صورت کربنات (سنگ مرمر و سنگ آهک)، دولومیت، ژپس، فلوئوریت و آپاتیتها یافت می‌شود.

تمرین ۸-۲: با مراجعه به فصل ۷، فرمول ژپس، فلوئوریت و آپاتیت را بنویسید.

کلسیم را مانند منیزیم، از الکترولیز کلرید مذاب آن تهیه می‌کنند. فعالیت شیمیایی کلسیم، بیشتر از منیزیم است، به طوری که با آب در دمای معمولی واکنش می‌دهد.

تمرین ۸-۳: معادله واکنش کلسیم را با آب بنویسید.

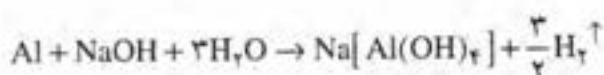
کلرید کلسیم (CaCl_2) به عنوان ماده نمگیر برای خشک کردن گازها کاربرد دارد. سولفات کلسیم با نام گچ در کارهای ساختمانی و نیز در شکسته بندی مصرف می‌شود. آهک (CaO) در کار بنایی، شیشه سازی، تهیه سیمان، دباغی پوست، قندسازی و غیره مصرف می‌شود.

آلومینیم (Al ۱۳)

فلزی است سفیدنقره‌ای و سبک ($d = 2.7 \text{ g/cm}^3$)، بعد از نقره و مس و طلا در مرتبه چهارم از نظر رسانایی گرما و برق، قرار دارد. در دمای 660°C ذوب می‌شود.

در طبیعت، به حالت آزاد وجود ندارد؛ بلکه عمدتاً به صورت انواع سیلیکات‌ها و نیز به صورت بوکسیت و کربولیت یافت می‌شود.

تمرین ۸ - ۴: با مراجعه به فصل ۷ فرمول بوکسیت و کربولیت را بنویسید. در صنعت، آلومینیم را از بوکسیت تهیه می‌کنند. ابتدا بوکسیت را به صورت اکسید آلومینیم خالص (Al_2O_3 ، آلومین) در می‌آورند، سپس آن را در کربولیت مذاب حل کرده، به روش الکترولیز، آلومینیم را در کاتد آزاد می‌کنند. آلومینیم، فلزی فعال است. حتی در دمای معمولی، سطح آن در هوا از لایه اکسید (Al_2O_3) پوشانده می‌شود. این لایه، فلز را از تأثیر بیشتر اکسیژن هوا محافظت می‌کند. از این رو، آلومینیم در هوا مقاوم و فسادناپذیر است. به همین علت امروزه، به جای آهن، در و پنجره و بسیاری از اشیاء را از آلومینیم درست می‌کنند. اما اسید هیدروکلریک، اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم بر آلومینیم اثر می‌کنند.



تمرین ۸ - ۵: معادله واکنش زیر را کامل و موازنه کنید:

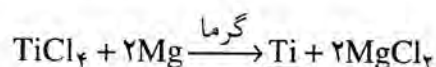
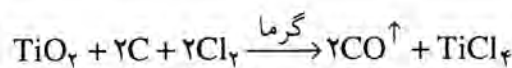


کاربردها: آلومینیم یکی از پر مصرفترین فلزات است که در ساختمان، صنایع ماشین‌سازی، تهیه آلیاژهای سبک و محکم، در تهیه قوطی و لوله‌های مواد بهداشتی مانند کرم و خمیر دندان، تهیه ظروف آشپزخانه، تهیه ورقه‌های نازک برای بسته‌بندی مواد غذایی، به صورت پودر در تهیه رنگهای متالیک (فلزی) و غیره، مصرف می‌شود.

یکی از ترکیبهای مهم آلومینیم، زاج آلومینیم (زاج سفید) است که در رنگرزی به عنوان دندانه به کار می‌رود. آلومین (Al_2O_3) ترکیب مهم دیگر آلومینیم است که در تهیه آلومینیم به کار می‌رود. دمای ذوب آن بسیار بالا (2030°C) است. از این رو، در تهیه لوله‌هایی که در دماهای بالا به کار می‌روند، از آن استفاده می‌شود.

تیتان (۲۲ Ti)

فلزی است سفید نقره‌ای، بسیار محکم (استحکام آن سه برابر استحکام آلومینیم و در حدود استحکام فولاد است)، نسبتاً سبک ($d = 4.5 \text{ g/cm}^3$)، حدود ۴۵ درصد سنگینی فولاد) و دیرگداز (با دمای ذوب 1650°C) است. در طبیعت، به حالت آزاد وجود ندارد. اما به صورت ترکیب، فراوانتر از مس، سرب و روی است. عمدتاً به صورت ایلمنیت (FeTiO_3) و روتیل (TiO_2) وجود دارد. برای استخراج آن، کانه آن را به صورت اکسید، با زغال کک و گاز کلر، مخلوط و گرم می‌کنند. سپس کلرید تیتان حاصل را به وسیله منیزیم (یا سدیم) می‌کاهند.

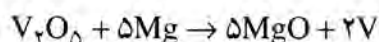


از نظر شیمیایی، فلزی بسیار مقاوم در مقابل خوردگی در هوا و آب دریاست. بازهای قوی و اسیدنیتریک بر آن اثر ندارند. تنها با اسید سولفوریک غلیظ و اسید هیدروکلریک و کلر در گرما، واکنش می‌دهد. کاربردها: تیتان به علت سبکی، استحکام، مقاومت زیاد در مقابل خوردگی و دیرگداز بودن، کاربردهای بیشماری در صنایع و علوم دارد که نمونه‌هایی از آنها عبارتند از: تهیه فولادهای تیتاندار، ساختن هواپیما، موتورهای جت، موشکها، تجهیزات کشتی، ماشینهای نساجی، تهیه آند سلولهای الکترولیز، ابزار جراحی، آنتی کاتد در دستگاه تهیه پرتوهای X، در باتری نیکل-کادمیم برای سفینه‌های فضایی، پوشش فلزات و سرامیکها. از ترکیبهای مهم تیتان، دی اکسید آن (TiO_2) است که پودر سفیدرنگ نامحلول در آب است. چون آتشگیر و سمی نیست، به عنوان رنگدانه، در انواع رنگهای سفید مصرف می‌شود.

وانادیم (۲۳ V)

فلزی است سفید نقره‌ای، نرم و مفتول شدنی، نسبتاً سبک ($d = 6.1 \text{ g/cm}^3$) و دیرگداز (با دمای ذوب حدود 1900°C). در طبیعت، به حالت آزاد وجود ندارد. بلکه عمدتاً به صورت H_2O و V_2O_5 و $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ (وانادینیت)، Cu_3VS_4 (سولوانیت) یافت

می شود. برای استخراج وانادیم، معمولاً V_2O_5 را به وسیله منیزیم یا کلسیم می کاهند:



وانادیم، فلزی مقاوم در مقابل خوردگی است. اما با اسید هیدروکلریک و اسید سولفوریک غلیظ در گرما، واکنش می دهد و بازهای قوی، مانند سود و پتاس بر آن اثر دارند. کاربردها: مهمترین کاربردهای فلز وانادیم در تهیه فولادهای وانادیم دار است.

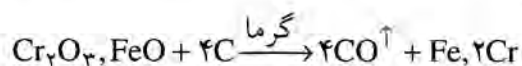
یکی از ترکیبات مهم وانادیم، V_2O_5 (نارنجی رنگ) است که به عنوان کاتالیزور در تهیه اسید سولفوریک از دی اکسید گوگرد، کاتالیزور در بسیاری از واکنشهای مواد آلی، در رنگرزی، در تهیه شیشه ها و سرامیکهای رنگی کاربرد دارد.

کروم (۲۴ Cr)

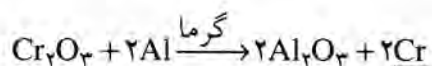
فلزی است به رنگ سفید مایل به خاکستری، سخت، شکننده و دیرگداز (با دمای ذوب $1900^\circ C$).

این فلز، در طبیعت به حالت آزاد وجود ندارد، بلکه عمدتاً به صورت کرومیت (Cr_2O_3 و FeO) یافت می شود.

برای استخراج کروم، کرومیت را در کوره با زغال کک گرما می دهند. آلیاژی از کروم و آهن به نام آلیاژ فروکروم به دست می آید که آن را مستقیماً برای تهیه فولادهای کروم دار مصرف می کنند.



برای تهیه کروم خالص، ابتدا اکسید کروم Cr_2O_3 تهیه می کنند و سپس آن را با آلومینیم گرما می دهند (فرآیند ترمیت یا آلومینوترمی).



از نظر خواص شیمیایی، مانند نیکل و بیشتر از آن، در مقابل عوامل خوردنده در هوا مقاوم است. با اسید هیدروکلریک و اسید سولفوریک رقیق، واکنش می دهد. اما مانند آلومینیم در اسید نیتریک رویین می شود، یعنی نه تنها در آن حل

نمی‌شود، بلکه وقتی از محلول اسید خارج و با آب شسته شود، دیگر در اسید هیدروکلریک و اسید سولفوریک حل نمی‌شود (علت این رویداد، تشکیل یک لایه نازک Cr_2O_3 نامحلول در اسیدهاست که سطح فلز را می‌پوشاند). مانند آلومینیم با بازهای قوی مانند سود و پتاس واکنش می‌دهد.

کاربردها: فلز کروم، برای پوشاندن سطح بسیاری از اشیای فلزی و پلاستیکی، به منظور حفاظت آنها در مقابل خوردگی به کار می‌رود. مصرف عمده آن، در تهیه فولادهای مخصوص است. فولادهایی که ۱ تا ۲ درصد کروم دارند، بسیار سخت و محکم‌اند و در ساختن لوله توپ و قسمت‌های ضربه خور ماشینها به کار می‌رود. فولاد زنگ‌نزن، دارای ۱۲ درصد کروم است.

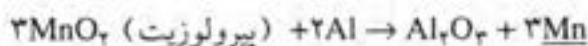
ترکیبات مهم کروم: یکی از ترکیبات مهم کروم، Cr_2O_3 است که ماده سبزرنگ و دیرگداز است. در تهیه رنگهای لعابی و رنگهای روغنی سبز به کار می‌رود. همچنین برای تولید رنگ سبز در شیشه و سرامیکها مصرف دارد.

زاج کروم $K_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ ، ترکیب مهم دیگری از کروم است که دارای رنگ بنفش مسایل به آبی می‌باشد و در آب حل می‌شود. در صنعت دباغی چرم و نیز در رنگرزی، مانند زاج آلومینیم، به عنوان دندانه به کار می‌رود.

منگنز (Mn)

فلزی است سفید نقره‌ای، درخشان، سخت و شکننده و نسبتاً سنگین ($d = 7.4 \text{ g/cm}^3$) و دیرگداز (با دمای ذوب 1245°C).

در طبیعت، به حالت آزاد یافت نمی‌شود بلکه عمدتاً به صورت کانه‌های اکسید مانند پیرولوئیت (MnO_2)، هوسمانیت (Mn_2O_3) وجود دارد. در صنعت، منگنز را به روش ترمیت یعنی کاهیدن کانه‌های اکسید آن به وسیله آلومینیم، تهیه می‌کنند.

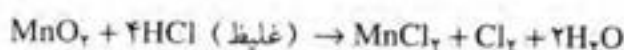


منگنز خالص را به روش الکترولیز سولفات یا کلرید آن به دست می‌آورند. از نظر خواص شیمیایی، منگنز، فلزی بسیار فعال است. در هوا سطح آن از یک لایه اکسید (MnO) پوشیده می‌شود. با اسید هیدروکلریک و اسید سولفوریک رقیق واکنش می‌دهد. اسید سولفوریک غلیظ و گرم و اسید نیتریک نیز بر آن اثر می‌کنند.

تمرین ۸-۶: معادله واکنش اسید سولفوریک رقیق و اسید سولفوریک غلیظ و گرم را با منگنز بنویسید.

کاربردها: مصرف عمده منگنز، در صنعت فولادسازی است. زیرا منگنز می‌تواند با گوگرد موجود در فولاد ترکیب شود و گوگرد را که از مرغوبیت فولاد کم می‌کند، از آن خارج سازد. یکی از آلیاژهای مهم منگنز منگانیست که دارای ۸۳ درصد من، ۱۳ درصد منگنز و ۴ درصد نیکل است، چون مقاومت الکتریکی آن بر اثر دما تغییر نمی‌کند، در تهیه کویل^۱ به کار می‌رود.

از ترکیبهای مهم منگنز، دی‌اکسید منگنز (MnO_2) دارای رنگ قهوه‌ای تیره است. به عنوان اکسید کننده قوی، در آزمایشگاه و صنعت کاربرد دارد. مثلاً، اسید هیدروکلریک را اکسید کرده، گاز کلر آزاد می‌کند که متداولترین روش تهیه گاز کلر در آزمایشگاه است و ششل، دانشمند معروف سوئدی، به همین روش گاز کلر را کشف کرد:



در شیشه‌سازی، برای بی‌رنگ کردن خمیر شیشه به کار می‌رود. بعنوان ماده خشک کننده، در رنگ مصرف دارد.

آهن (۲۶ Fe)

فلزی است به رنگ سفید نقره‌ای، چکش‌خوار، محکم، نسبتاً سنگین ($d = 7.87 \text{ g/cm}^3$) و دیرگداز (با دمای ذوب $1536^\circ C$)، جذب آهنربا می‌شود. تنها فلزی است که گرم و سرد کردن در خواص مکانیکی آن اثر می‌گذارد. همچنین وجود ناخالصیها بویژه کربن، خواص مکانیکی آن را تغییر می‌دهد.

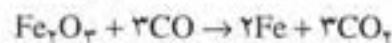
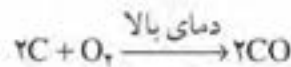
آهن فلزی بسیار فعال است. در هوای مرطوب زنگ می‌زند (خورده می‌شود). کاهنده‌ای قوی است. در دمای بالا با بخار آب واکنش می‌دهد و گاز هیدروژن آزاد می‌کند. با اسید هیدروکلریک، اسید سولفوریک و اسید نیتریک رقیق واکنش می‌دهد. بسیاری از نافلزات در گرما با آن ترکیب می‌شوند. با اکسیژن به Fe_2O_3 و با گاز کلر $FeCl_3$ تولید می‌کند.

آهن در طبیعت به صورت آزاد وجود ندارد، بلکه عمدتاً به صورت کانه‌های اکسید، مانند مگنتیت (اکسید مغناطیسی آن Fe_3O_4)، هماتیت (Fe_2O_3)، لیمونیت ($Fe_2O_3 \cdot 2H_2O$) و سیدریت ($FeCO_3$) وجود دارد. یکی از ترکیبهای طبیعی آن پیریت (FeS_2 به رنگ زرد طلایی) است که در گذشته از آن برای

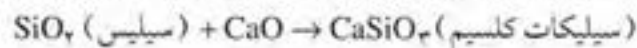
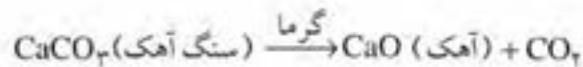
استخراج آهن استفاده می شده است.

آهن را در صنعت، از کاهیدن کانه های اکسید آن به وسیله زغال کک در کوره ای به نام کوره بلند استخراج می کنند (اگر کانه به صورت کربنات باشد، بر اثر گرما به اکسید تبدیل می شود).

کانه آهن را که معمولاً با ناخالصیهای سیلیسی همراه است، به صورت مخلوط با زغال کک و سنگ آهک در دهانه بالای کوره در آن وارد می کنند. از پایین، هوای گرم در کوره دمیده می شود. ابتدا در پایین کوره که دما بالا (حدود 1500°C) است، زغال کک می سوزد و به CO تبدیل می شود. سپس این گاز، اکسید آهن را می کاهد و آهن آزاد می شود.



ناخالصیهای همراه سنگ معدن، که عمدتاً سیلیس است، با آهکی که از تجزیه سنگ آهک در گرمای کوره تشکیل می شود، ترکیب شده، به صورت توده سبک زود گداز و کف مانندی درمی آید که آن را سرباره می نامند. سرباره در روی آهن مذاب جمع آوری می شود که می توان آن را باسانی جدا کرد و به عنوان فرآورده ای شبیه سیمان مورد استفاده قرار داد.



پرسش ۸-۱: توضیح دهید که چرا در استخراج آهن، کربنات کلسیم را کمک ذوب می نامند؟

آنچه که به صورت مذاب از کوره بلند ذوب آهن خارج می شود، چدن نامیده می شود که حدود ۴ تا ۵ درصد کربن و مقدار جزئی سیلیسیم، فسفر، گوگرد و... همراه دارد.

چدن، از آهن خالص، زودگدازتر است (در 1200°C ذوب می شود). سخت تر از آهن و شکننده است. از چدن، بیشتر در ریخته گری برای تهیه ابزارها و قطعاتی که تحت فشار قرار نمی گیرند (مانند لوله فاضلاب منازل) استفاده می شود و قسمت عمده چدن برای تهیه فولاد به کار می رود.

برای تبدیل فولاد به چدن، باید مقدار ناخالصیهای چدن را کاهش داد و آن را به حدود ۱/۵ تا ۱/۱۵ درصد رساند. برای این کار، جریان هوای گرم را از روی

چدن عبور می دهند و یا به چدن مذاب، مقدار حساب شده ای آهن زنگ زده (آهن قراضه) اضافه می کنند تا مقدار معینی از ناخالصیهای چدن اکسید شده، خارج شود.

خواص و کاربردهای فولاد

فولاد نرم که تا ۱۵٪ درصد کربن دارد، نسبتاً نرم و قابل انعطاف است. بیشتر در تهیه پیچ و مهره، سیم خاردار، چرخ دنده ساعت و... به کار می رود. فولاد متوسط که بین ۲٪ تا ۶٪ درصد کربن دارد، نسبتاً سخت است و برای تهیه ریل راه آهن، تیرآهن ساختمان و... کاربرد دارد.

فولاد سخت، بین ۶٪ تا ۱/۶ درصد کربن دارد، بسیار سخت است و برای تهیه انواع فنرهای فولادی، تیغ، منته و... به کار می رود.

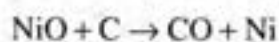
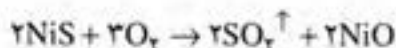
آب دادن فولاد: اگر قطعه ای از فولاد تا دمای حدود 750°C گرم شود و سپس با هستگی در هوا سرد شود، بر نرمی آن افزوده می شود. اما اگر با انداختن در آب سرد سرعت سرد شود، بر سختی و شکنندگی آن افزوده می شود. علت این است که ترکیب ویژه ای از کربن و آهن تشکیل و سبب سختی فولاد می شود. این عمل را آب دادن فولاد می نامند. برای اینکه شکنندگی فولاد کاهش یابد و در عین حال سختی کافی پیدا کند، باید آن را بین 200°C تا 300°C گرم کرد و به حال خود گذاشت تا بتدریج در هوا سرد شود.

نیکل (Ni ۲۸)

فلزی است سفید نقره ای، بسیار سخت و نسبتاً سنگین ($d = 8.9\text{g/cm}^3$) و دیرگداز (در دمای 1453°C ذوب می شود) چکش خوار و بسیار جلا پذیر است. جذب آهن را می شود.

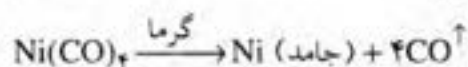
نیکل، در طبیعت به صورت سولفید همراه با سولفید مس و نیز به صورت NiAs (نیکولیت) و NiAsS وجود دارد.

در صنعت، نیکل را از کانه های سولفید یا آرسنید آن به دست می آورند. سولفید یا آرسنید نیکل را در هوا برشته می کنند و اکسید نیکل حاصل را با زغال کک گرما می دهند تا فلز آزاد شود:



برای به دست آوردن نیکل خالص، از روی نیکل ناخالص گاز CO عبور می دهند. نیکل، با این گاز ترکیبی به فرمول $Ni(CO)_4$ (تراکربنیل نیکل) می دهد که مایع است و از ناخالصی که جامد است با آسانی قابل جدا کردن است. چون ناپایدارتر است، در گرما تجزیه می شود و نیکل بسیار خالص به دست می دهد.

(جامد) ناخالصی + (مایع) $Ni(CO)_4$ → $Ni + 4CO$ ناخالص



از نظر خواص شیمیایی، نسبتاً کم اثر است. در هوا اکسید نمی شود. در مقابل خوردگی مقاوم است. اسید هیدروکلریک و اسید سولفوریک رقیق به کندی بر آن اثر می کنند، اما اسید نیتریک، بخوبی با آن واکنش می دهد. بازها بر آن اثر ندارند.

تمرین ۸-۷: معادله واکنش نیکل را با اسید نیتریک رقیق بنویسید.

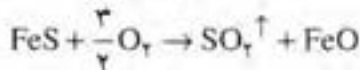
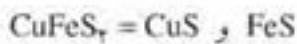
کاربردها: نیکل، کاربردهای گوناگونی دارد. به عنوان کاتالیزور واکنشهای هیدروژن دادن (مثلاً جامد کردن روغنهای نباتی)، در آبکاری و پوشاندن سطح برخی فلزات مصرف می شود. در تهیه آلیاژهای سکه، فولادهای زنگ نزن، آلیاژهای دارای مقاومت الکتریکی زیاد، و در ساختن باتری (انباره) قلبی کاربرد دارد. آلیاژهای نیکل با مس که درصد نیکل آنها بالاست، در مقابل خوردگی بسیار مقاومند. از این رو، از آنها در صنایع شیمیایی، کشتی سازی و ساختن موتور هواپیما استفاده می شود. آلیاژ انوار که ضریب انبساط گرمایی آن بسیار کم است و در تهیه پاندول ساعتها و ترازوها و ابزارهای اندازه گیری به کار می رود، فولادی است که ۳۵ تا ۳۷ درصد نیکل دارد.

مس (Cu) (۲۹)

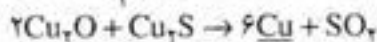
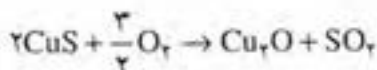
فلزی است سرخ رنگ، نرم و بسیار چکش خوار، مفتول شدنی و ورقه شدنی، نسبتاً سنگین ($d = 8.96 \text{ g/cm}^3$) و دیرگداز (با دمای ذوب 1083°C). رسانایی گرمایی و الکتریکی آن بسیار زیاد است؛ به طوری که، پس از مس، رساناترین فلزات است.

به مقدار کم، به صورت رگه هایی، در برخی صخره ها در طبیعت وجود دارد. اما به صورت ترکیبات معدنی گوناگون در طبیعت موجود است که برخی از آنها، عبارتند از: $CuFeS_4$ (کالکوپریت)، Cu_2S (کالکوسیت)، Cu_2O

(کوپریت)، $3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ، CuCO_3 (مالاشیت). در ایران، کانه های مس در کرمان فراوان است و در مجتمع مس سرچشمه استخراج می شود. مس را عمدتاً از کالکوپریت استخراج می کنند. ابتدا این کانه را با ماسه و زغال کک در کوره گرما می دهند. قسمت عمده سولفید آهن موجود در کانه، به اکسید آهن و سپس به سیلیکات آهن تبدیل می شود که زودگذاز و سبک است و به صورت توده کفمانندی به نام سرپاره^۱ در می آید و به آسانی جدا می شود.



از گاز دی اکسید گوگرد حاصل، برای تهیه اسید سولفوریک استفاده می شود. در این مرحله، مخلوطی از سولفید مس همراه با باقیمانده ای از سولفید آهن به نام مات مس^۲ به حالت مسایع حاصل می شود که دارای مقدار قابل توجهی نقره، طلا و نیکل است. در مرحله بعدی، هوای فشرده را در مات می دمند تا باقیمانده سولفید آهن آن اکسید شده، به صورت سرپاره جدا شود. در این مرحله، مس به اکسید تبدیل می شود و اکسید حاصل، باقیمانده سولفید مس را می کاهد و مس آزاد می شود.



مس حاصل، حدود ۹۵ تا ۹۸ درصد خالص است، دوباره جریان هوا را از آن عبور می دهند. قسمت عمده ناخالصیها حذف می شوند و مسی با حدود ۹۹/۷ درصد به دست می آید. چون همین مقدار ناخالصی، رسانایی الکتریکی مس را به شدت کاهش می دهد، معمولاً به روش تصفیه الکتریکی (به فصل ۷ رجوع شود)، مس کاملاً خالص به دست می آورند.

از نظر خواص شیمیایی، مس فلزی نسبتاً کم اثر است و در مقابل عوامل شیمیایی محیط بیشتر از آهن مقاوم است. در هوای مرطوب، سطح آن از لایه سبز رنگ هیدروکسید - کربنات مس (زنگار $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ، CuCO_3) پوشیده

^۱ - Slag

^۲ - Matte

می شود. در مجاورت اسیدها و چربیهای موجود در غذا نیز، از لایه ای سبز رنگ پوشیده می شود که سمی است. از این رو، در قدیم که از ظرفهای مسی در آشپزخانه ها استفاده می شد، سطح ظروف مسی را با قلع می پوشاندند (سفیدکاری مس). در گرما، سطح آن از لایه سیاه رنگ اکسید (CuO) پوشیده می شود (این اکسید ناپایدار است. در دمای بالاتر تجزیه شده، اکسیژن و اکسید قرمز رنگ Cu₂O می دهد).

اسید هیدروکلریک، اسید سولفوریک رقیق، بر مس اثر ندارند. اما اسید سولفوریک غلیظ در گرما و اسیدنیتریک بر آن اثر می کنند.

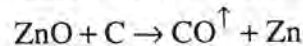
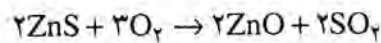
تمرین ۸ - ۸: با مراجعه به فصل ششم، معادله واکنشهای مس با اسید سولفوریک غلیظ و گرم و اسیدنیتریک را بنویسید.

کاربردها: در تهیه آلیاژهای سکه، مفرغ (برنز) و برنج مصرف می شود. در تهیه بسیاری از لوله ها (مانند لوله آب کولر، لوله نفت در بخاری و غیره)، ساختن برخی ظروف آشپزخانه، آب مس کاری برخی اشیای فلزی و مهمتر از همه در تهیه سیمهای تلفن و سیمها و کابلهای انتقال برق و... به کار می رود.

روی (Zn)

فلزی است سفید درخشان با جلای خاکستری مایل به آبی، سبکتر از آهن (d = 7.14 g/cm³) زودگداز (در ۴۱۹°C ذوب می شود).

در طبیعت، به حالت آزاد وجود ندارد و عمدتاً به صورت بلاند (ZnS) و کالامین (ZnCO₃) وجود دارد. برای استخراج آن، بلاند را در هوا برشته می کنند (یا کالامین را تجزیه می کنند). سپس اکسید روی حاصل را به وسیله زغال در گرما می کاهند.



روی، فلزی نسبتاً فعال است. در هوا سطح آن از یک لایه اکسید (ZnO) سفید رنگ و محافظ پوشانده می شود. با اسید هیدروکلریک، اسید سولفوریک رقیق و اسیدنیتریک رقیق واکنش می دهد. بازهای قوی مانند هیدروکسید سدیم بر آن اثر دارند.

تمرین ۸ - ۹: معادله واکنش هیدروکسید سدیم را با فلز روی بنویسید.

کاربردها: در تهیه آلیاژ مفرغ (برنز) و برنج، گالوانیزه کردن آهن، در ساختن پیل خشک (قطب منفی) و غیره کاربرد دارد.

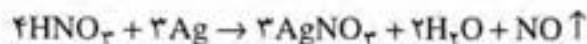
از ترکیبهای مهم آن ZnO است که به عنوان رنگدانه سفید در رنگسازی، پرکننده و سخت کننده در لاستیک سازی و غیره مصرف دارد.

نقره (Ag)

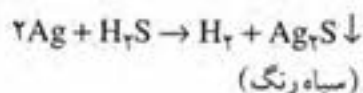
فلزی است سفید و براق، نرم و نسبتاً سنگین ($d = 10.5 \text{ g/cm}^3$) که در دمای 960.5°C ذوب می شود. رسانایی الکتریکی آن از تمام فلزات بیشتر است. قابلیت مفتول شدن و ورقه شدن آن از فلزات دیگر (غیر از طلا) بیشتر است.

نقره در طبیعت، به صورت آزاد وجود دارد. با وجود این به صورت Ag_2S (آرژانتیت همراه با سولفید مس و سرب) و نیز به صورت AgCl (نقره شاخی) نیز یافت می شود.

نقره را ضمن استخراج مس (در مرحله الکترولیز) به دست می آورند. یا از کانه های سرب نقره دار جدا می کنند. برای این منظور، پس از استخراج سرب از کانه آن، سرب حاصل را که با نقره همراه است، ذوب و سپس سرد می کنند تا قسمت عمده سرب آن به صورت بلور بر سطح مخلوط جمع و جدا شود. باقیمانده را در جریان هوای گرم قرار می دهند تا سرب اکسید شده، نقره آزاد می شود. از نظر شیمیایی، نقره فلزی بسیار کم اثر است. بازها بر آن بی اثرند. از این رو، می توان محلول هیدروکسید سدیم را در ظرف نقره ای جوشاند. اسید هیدروکلریک و اسید سولفوریک رقیق بر آن اثر ندارند. اما اسید نیتریک و اسید سولفوریک غلیظ در گرما با آن واکنش می دهند. معادله واکنش آن با اسید نیتریک چنین است:



اسید هیدرو سولفوریک نیز با اینکه اسید بسیار ضعیف است، بر نقره اثر می کند و آن را سیاه می کند.

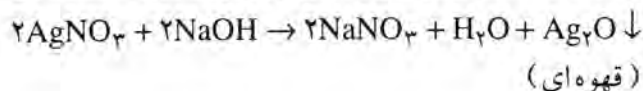


علت سیاه شدن اشیای نقره ای در هوا، وجود مقدار اندکی گاز H_2S در هواست (البته ممکن است به علت وجود ناخالصیهای همراه نقره که در هوا اکسید و سیاه می شوند نیز، این اشیا در هوا سیاه شوند). برای سفید کردن اشیای نقره ای سیاه شده، کافیست که آنها را در ظرف آلومینیومی در محلول ۲۰ درصد کربنات سدیم بجوشانیم.

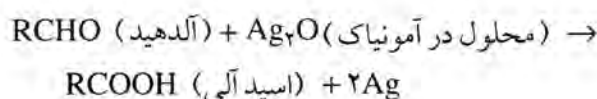
کاربردها: نقره نیز مانند طلا به علت نرمی زیاد، به صورت خالص به کار نمی رود. بلکه به صورت آلیاژ با طلا و مس در تهیّه سکه های نقره ای، تهیّه جواهرات و اشیای نقره ای خانگی و غیره مصرف می شود.

از ترکیبات مهم نقره، نترات نقره (AgNO_3) است که از تأثیر اسیدنیتریک بر نقره تهیّه می شود. در پزشکی، از آن برای سوزاندن جوش صورت استفاده می کردند. از این رو، به علت سوزاننده بودن، آن را سنگ جهنم نامیده اند.

اکسید نقره (Ag_2O) از تأثیر محلول سود بر نترات نقره به دست می آید:



در آینه سازی، اکسید نقره را در محلول آمونیاک حل می کنند و بر آن یک آلدهید یا قند گلوکز (که عامل آلدهیدی دارد)، اضافه می کنند و روی شیشه می ریزند، نقره آزاد می شود و شیشه را به آینه تبدیل می کند:



کلرید نقره (AgCl) ماده سفید رنگ محلول در آمونیاک است. AgBr زرد رنگ است که در مقابل نور تجزیه می شود و نقره آزاد می شود. از این رو، از آن در تهیّه فیلمها و کاغذهای حسّاس عکاسی استفاده می شود.

طلا (Au) (۷۹)

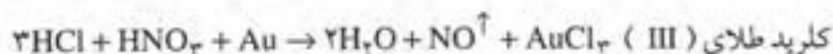
فلزی است زرد خوشرنگ، بسیار نرم و سنگین ($d = 19.3 \text{ g/cm}^3$) و دیرگداز (با دمای ذوب 1063°C). قابلیت مفتول شدن و ورقه شدن آن از فلزات دیگر بیشتر است. به طوری که از یک گرم طلا، می شود مفتولی به طول ۲۵۰۰ متر تهیّه کرد. همچنین توانسته اند ورقه هایی به ضخامت $\frac{1}{25000}$ میلیمتر از طلا درست کنند که نور از آن عبور کند.

طلا در طبیعت عمدتاً به حالت آزاد یافت می شود (اما اندکی به صورت AuAgTe_4 به نام سیلوانیت نیز در طبیعت وجود دارد).

برای استخراج طلا، ماسه های طلا دار را در جریان آب قرار می دهند، طلا که سنگین تر است، ته نشین و ماسه عمدتاً از آن جدا می شود. سپس آن را در جیوه، به صورت مَلغمه درمی آورند و از باقیمانده ماسه جدا می کنند. آنگاه جیوه را بخار کرده، طلای خالص به دست می آورند.

از نظر خواص شیمیایی، طلا یک فلز نجیب (بسیار کم اثر) و فسادناپذیر

است. و تنها تیزاب سلطانی (مخلوطی به نسبت ۳ مول HCl و ۱ مول HNO₃) آن را در خود حل می کند و AuCl₃ (قرمز رنگ) تولید می کند.



البته کلرید طلا (III) در اسیدهای سولفوریک حل می شود و اسید تتراکلرواوریک (III) می دهد.



از این اسید، برای خالص کردن طلا به روش الکترولیز (بویژه جدا کردن نقره از آن) استفاده می شود.

البته آب کلر، سرم مایع و حتی ید و فلوئور در دماهای بالا بر طلا اثر می کنند. جیوه طلا را در خود حل می کند و ملغمه تشکیل می دهد.

چون طلا فلزی بسیار نرم است، به صورت خالص از آن استفاده نمی شود بلکه عمدتاً به صورت آلیاژ با مس یا نقره که سختی مناسبی به آن می دهند، به کار می رود. معمولاً نسبت وزنی طلا را در این آلیاژها (عیار آلیاژ طلا) بر حسب قیراط بیان می کنند. یعنی طلای خالص را ۲۴ قیراطی در نظر می گیرند و آلیاژی که ۷۵ درصد طلا دارد به طلای ۱۸ (یا $\frac{18}{24}$ قیراطی) موسوم است.

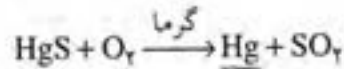
کاربردهای طلا: از طلا که یک فلز فسادناپذیر و خوش رنگ است به صورت آلیاژ با مس یا نقره، برای ضرب سکه (مانند سکه های بهار آزادی)، ساختن زینت آلات، نشانها، مدالها، در جواهرسازی، دندانسازی، آب طلا کاری اشیا و... استفاده می شود.

جیوه (Hg)

فلزی است مایع به رنگ سفید نقره ای (به همین علت کیمیاگران به آن سیمااب می گفتند)، بسیار سنگین ($d = 13.55 \text{ g/cm}^3$). دمای ذوب آن $38/8^\circ\text{C}$ - است و در دمای $356/9^\circ\text{C}$ می جوشد. رسانایی الکتریکی آنها کم است. غیر از آهن، نیکل، کبالت و پلاتین، فلزات دیگر را در خود حل می کند و آلیاژ ویژه ای به نام ملغمه تشکیل می دهد. از ملغمه سدیم به عنوان عامل کاهنده، از ملغمه نقره در پر کردن دندان و از ملغمه طلا در استخراج طلا استفاده می شود. تنفس بخار جیوه و حتی تماس آن با پوست بدن، خطرناک است.

جیوه در طبیعت، اندکی به حالت آزاد اما عمدتاً به صورت سولفید (HgS)

به رنگ قرمز به نام سینابرا^۱ یا شنگرف وجود دارد. برای استخراج جیوه، کافیت که HgS را در هوا گرم کنیم. زیرا این سولفید برعکس سولفید فلزهای دیگر، ضمن برشته شدن به SO_۲ و Hg تبدیل می شود (زیرا، اکسید جیوه در گرما تجزیه می شود).



برای خالص کردن جیوه، آن را در خلأ تقطیر می کنند؛ یا در محلول ۲۰ درصد اسیدنیتریک قرار می دهند تا فلزات فعال دیگر که ممکن است همراه جیوه باشند، حل شده، از جیوه جدا شوند.

از نظر خواص شیمیایی، جیوه فلزی کم اثر است. اکسیژن هوا در دمای حدود ۳۵۰°C با آن ترکیب می شود (HgO حاصل در ۵۰۰°C تجزیه می شود). اما هالوژنها در شرایط معمولی نیز بر آن اثر می کنند. مثلاً کلر با جیوه (بسته به کم یا زیاد بودن مقدار جیوه) HgCl_۲ و Hg_۲Cl_۲ می دهد. بازها بر جیوه اثر ندارند. اما اسیدنیتریک و اسیدسولفوریک غلیظ با آن واکنش می دهند.

تقریباً ۸-۱۰: معادله واکنش اسیدنیتریک را با جیوه، که در آن Hg(NO_۳)_۲ تشکیل می شود، بنویسید.

کاربردها: از جیوه در ساختن دماسنجها و فشارسنجها، لامپ بخار جیوه، برخی دستگاههای الکتریکی و نیز برای تهیه ملغمه ها، کاتد دستگاه الکترولیز برای تهیه کلر و هیدروکسید سدیم، خنک کننده نیروگاههای اتمی و جذب کننده نوترون در رآکتورها و به عنوان کاتالیزور در برخی واکنشها، استفاده می شود. اکسید جیوه (II)، HgO قرمز رنگ است و به عنوان رنگدانه و ضد عفونی کننده مصرف می شود.

کلرید جیوه (II)، HgCl_۲ سفید رنگ است. به عنوان کاتالیزور، قارچ کش، حشره کش، چاپ پارچه و باتری خشک، عکاسی و لیتوگرافی مصرف می شود.

کلرید جیوه (I)، Hg_۲Cl_۲ (کالمول) سفید رنگ است. به عنوان ضد قارچ و نیز در ساختن الکترود جیوه ای، رنگ سرامیک و در داروسازی مصرف می شود.

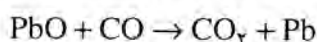
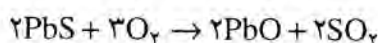
ایزوسیانات جیوه (II) (فولمینات جیوه) سفید رنگ و ناپایدار است. به عنوان چاشنی مواد منفجره در سلاح گرم و آتش بازی مصرف می شود.

سرب (Pb₈₂)

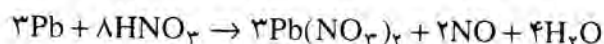
فلزی است خاکستری رنگ، نرم و قابل تورق، سنگین ($d = 11/35 \text{ g/cm}^3$) و زودگداز (در $327/4^\circ \text{C}$ ذوب می‌شود). امواج صوتی و پرتوهای الکترومغناطیسی مانند پرتوهای X را جذب می‌کند و رسانای الکتریکی ضعیفی است.

در طبیعت به حالت آزاد وجود ندارد بلکه به صورت کانه‌هایی مانند گالن (PbS)، آنگلزیت (PbSO₄) و سروزیت (PbCO₃) یافت می‌شود.

برای تهیه آن در صنعت، گالن را برشته می‌کنند و اکسید سرب حاصل را با زغال کک (که در شرایط عمل به CO تبدیل می‌شود) می‌کاهند.



فعالیت سرب، نسبتاً کم است و در مقابل خوردگی مقاوم است. چون کلرید سرب (PbCl₂) و سولفات سرب (PbSO₄) در آب حل نمی‌شوند، از این رو، اسید هیدروکلریک و اسید سولفوریک در شرایط معمولی بر آن اثر ندارند. اما اسید نیتریک رقیق با آن واکنش داده، نترات سرب تولید می‌کند.



بازهای قوی، مانند هیدروکسید سدیم بر آن اثر می‌کنند. در هوای مرطوب، سطح آن از لایه هیدروکسید-کربنات سفید رنگ سرب که محافظ است، پوشیده می‌شود.

کاربردها: در آلیاژ لحیم کاری، در آلیاژ حروف چاپ، در تهیه پوششهای ضد پرتوها، تهیه لوله فاضلابها، پوشش کابلها و غیره کاربرد دارد.

از ترکیبات مهم سرب، دی اکسید آن PbO₂ (قهوه‌ای رنگ) است که در ساختن صفحه‌های باتری اتومبیل (انباره سربی) مصرف می‌شود. همچنین Pb₃O₄ (قرمز رنگ) ترکیب دیگری از سرب است که به عنوان ضد زنگ، سطح تیرآنها را با آن می‌پوشانند.

کرومات سرب PbCrO₄ نیز به عنوان رنگدانه¹ زرد، در رنگسازی مصرف می‌شود.

پرسش و تمرین

- ۱- توضیح دهید که چرا فلزات، غالباً به حالت آزاد در طبیعت وجود ندارند؟
- ۲- جدولی با دو ستون تنظیم کنید. در یک ستون آن، نام و علامت شیمیایی فلزاتی که در این فصل بررسی شده‌اند و در ستون دیگر، کانه‌های این فلزات را بنویسید.
- ۳- جدولی با دو ستون تنظیم کنید. در یک ستون آن، نام و علامت شیمیایی فلزاتی که در این فصل بررسی شده‌اند و در ستون دیگر، کاربردهای مهم این فلزات را بنویسید.
- ۴- نام فلزاتی را که تنها از راه الکترولیز تهیه می‌شوند، بنویسید.
- ۵- سطح کدام فلزات، در هوای مرطوب از لایه‌ی محافظی پوشانده می‌شود؟ ماهیت این پوشش را معین کنید.
- ۶- برای تهیه‌ی کدام فلزات، اکسید آنها را به وسیله‌ی آلومینیم یا منیزیم می‌کاهند؟ در هر مورد، یک مثال بیاورید و معادله و اکسها را بنویسید.
- ۷- کدام فلزات، در مقابل خوردگی، مقاوم و کدام، در هوای مرطوب اکسید و خورده می‌شوند؟
- ۸- یک ترکیب مهم هر یک از فلزاتی را که در این فصل بررسی شده‌اند، نام ببرید. فرمول شیمیایی هر یک را بنویسید، خواص و کاربردهای مهم هر یک را بیان کنید.
- ۹- آب دادن فولاد را تعریف کنید و علت سخت‌تر شدن فولاد را در این عمل بیان کنید.
- ۱۰- سود و پتاس بر کدام فلزات اثر می‌کنند؟
- ۱۱- هر یک از مفهومهای زیر را تعریف کنید.
الف) مات مس ب) سرباره ج) کمک ذوب د) ملغمه
- ۱۲- جدولی با دو ستون تنظیم کنید. در یک ستون آن، نام و نشانه شیمیایی فلزاتی را که در این فصل بررسی شده‌اند و در ستون دیگر، روش تهیه‌ی این فلزات را به اختصار بنویسید.
- ۱۳- جدولی شامل دو ستون تنظیم کنید. در یک ستون، نام و نشانه شیمیایی فلزاتی را که در این فصل بررسی شده‌اند و در ستون دیگر، خواص شیمیایی این فلزات را به اختصار بنویسید.
- ۱۴- با استفاده از داده‌های متن این فصل، چگالی فلزات بررسی شده در این فصل را با هم مقایسه کرده، سبکترین و سنگین‌ترین آنها را مشخص کنید.

۱۵- با استفاده از داده‌های متن این فصل، دماهای ذوب فلزاتی را که بررسی شده‌اند، با هم مقایسه کرده، زودگذرترین و دیرگذرترین آنها را مشخص کنید.

منابع

- 1 - A - Level Chemistry , Wilkinson 1983.
- 2 - A moderne approach to chemistry , stove and philleis , 1984.
- 3 - Chemistg , the central science , Brown , 1987.
- 4 - Chemistg For science and engenering , Breck , 1986.
- 5 - Chemistg For 1× and × class textbook , Rahman , 1984.
- 6 - Conciese O - level chems try , Dvuison , 1984.
- 7 - Modern concepts in Chemistry , S.S. Bavia 1983.
- 8 - Modern inorganic Chemistry , Jolly, 1987.
- 9 - O - grade Chemistry , essential Facts and theory , 1976.
- 10- O - level Chemistry , C.W. Lafham , 1983.
- 11 - Pinciples of Chemistry , Torrrence . J. switt, 1986.

