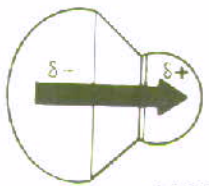
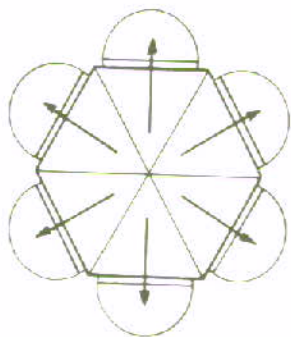


نمایش میدان الکتریکی  
در چند مولکول



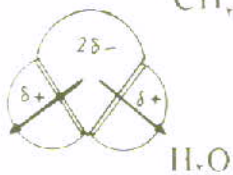
HCl



$C_6H_6$

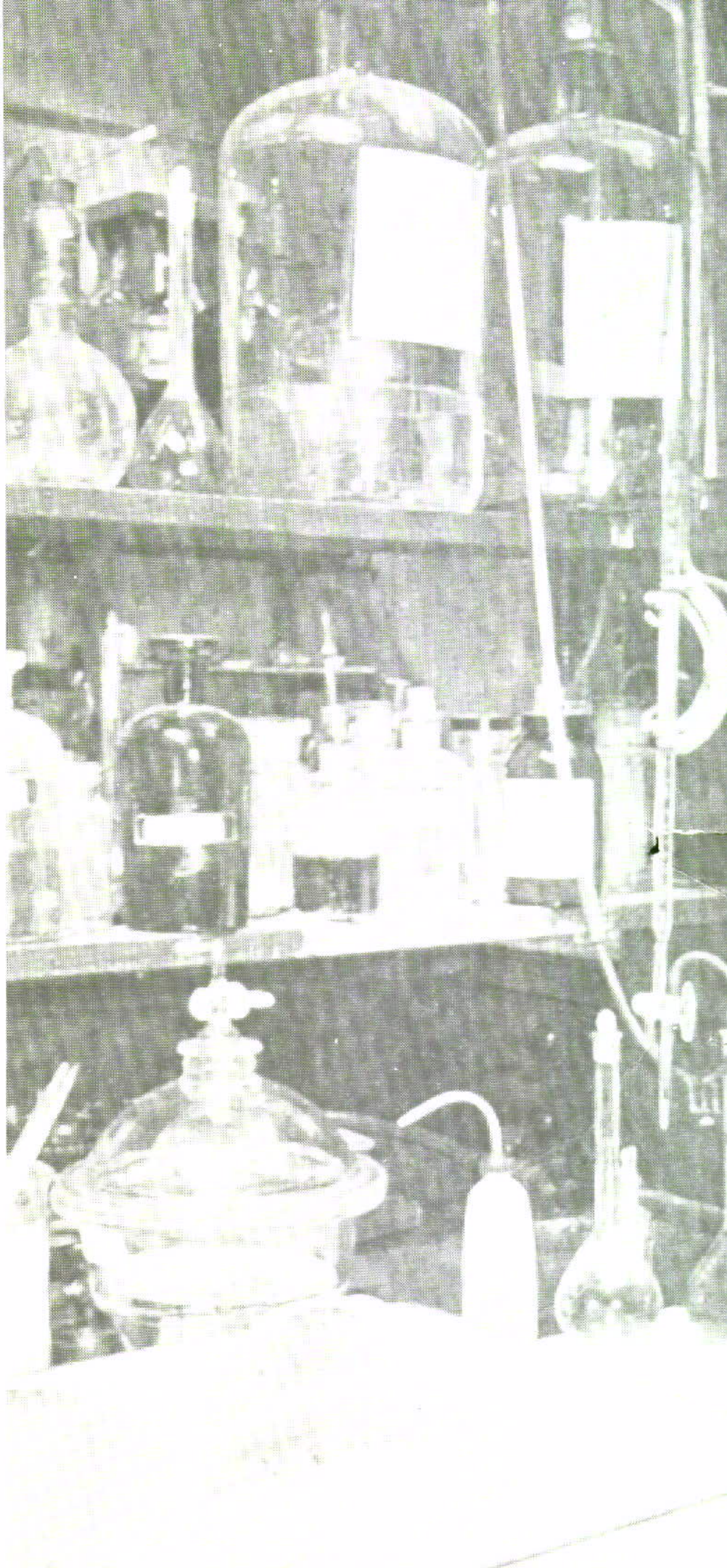


$CH_4$



$H_2O$

HCl و  $H_2O$  قطبی اند.  
 $CH_4$  و  $C_6H_6$  غیر قطبی اند.





آموزش شیمی

سال اول شماره ۲ - زمستان ۱۳۶۳

تهیه و تنظیم : گروه شیمی دفتر تحقیقات و برنامه ریزی و تألیف کتابهای درسی سازمان پژوهش و برنامه ریزی آموزشی وزارت آموزش و پرورش

تلفن ۴-۸۳۹۲۶۱ (داخلی ۴۲)

سردبیر : سیدرضا آقاپورمقدم

تولید : معاونت فنی و هنری دفتر امور کمک آموزشی و کتابخانه‌ها

مجله رشد آموزش شیمی نشریه گروه شیمی دفتر تحقیقات و برنامه ریزی و تألیف کتابهای درسی سازمان پژوهش و پرورش است که هر سه ماه یک بار منتشر می شود هدف از انتشار این مجله در جمله اول ایجاد ارتباط متقابل بین معلمان شیمی دفتر مذکور، به منظور تبادل تجارب و آراء در زمینه آموزش شیمی است؛ و در مرحله بعد طرح و بررسی مسائل بنیادی شیمی و مطالب جنبی و مفید درسی، به منظور ارتقاء سطح معلومات معلمان شیمی است.

مجله از مشارکت و همکاری معلمان شیمی در ارائه مقالاتی ناظر بر اهداف فوق، بالاخص در زمینه آموزش شیمی، استقبال می کند.

مرکز توزیع : تلفن ۸۳۱۴۸۱

صفحه آرا : شاهرخ خره‌غانی

۳	فهرست
۴	سخنی چند با خوانندگان محترم
۵	بخشی از گزارش دومین دوره کتاب سال جمهوری اسلامی ایران
۶	رازی، جالینوس جهان اسلام
۹	گزارش
۱۰	پیوندهای بین مولکولی
۱۹	اطلاعات کلی پیرامون سلولهای الکتروشیمیایی
۲۹	مکانیسم واکنشهای نیتراسیون
۳۵	نکاتی در زمینه شیمی هسته‌ای
۴۳	پرسش و پاسخ
۵۴	بیوگاز چیست و دارای چه خصوصیات است
	پیشگویی شکل فضایی مولکولها بر اساس دافعه
۶۹	زوج الکترونهاي لایه والانس
۷۲	آشنایی با شرکت ملی فولاد ایران
۷۵	پرسشهای شیمی (آزمون)
۷۹	پرسشنامه
۸۰	آشنایی با کتب و مجلات شیمی
۸۱	فرم اشتراك مجلات رشد تخصصی

# سخنی چند با خوانندگان محترم

## هنگام تهیه و ارسال مقاله‌ها به نکات زیر توجه فرمایید :

خوانندگان محترم می‌توانند، مقاله‌هایی در زمینه شیمی تهیه کرده و برای مجله رشد آموزش شیمی ارسال دارند.

- ۱ - مضمون مقاله مرتبط با مطالب کتب شیمی مربوط به دوره راهنمایی تحصیلی و شیمی دبیرستان باشد.
- ۲ - در نوشتن مقاله، رعایت قواعد و دستور زبان فارسی مورد توجه خاص قرار گیرد.
- ۳ - تا آنجا که ممکن است مقاله‌ها را با خط خوش و خوانا نوشته و بین هر دو سطر آن دست کم دو سانتیمتر فاصله منظور شود.
- ۴ - عنوان مقاله، نام و نام‌خانوادگی، سمت، نشانی کامل، تاریخ ارسال و شماره تلفن نویسنده آورده شود.
- ۵ - مآخذ و منابع مقاله را در آخر یا در متن مقاله (در پانویس همان صفحه) آورده شود.
- ۶ - جدولها، نمودارها و منحنی‌ها را جداگانه بر روی کاغذ رسم فرموده بهتر است که فتوکپی اصل آنها خوانا و پررنگ ضمیمه شود.
- ۷ - تا حد امکان، حجم مقاله از ۱۵۰ تا ۲۰۰ سطر تایپ شده بیشتر نباشد.
- ۸ - کلیه مقاله‌های ارسالی به وسیله شورای نویسندگان مجله رشد آموزش شیمی بررسی می‌شود و در صورت تصویب چاپ خواهد شد.
- ۹ - مجله رشد آموزش شیمی از استرداد مقاله‌هایی که به عللی چاپ آنها عملی نشده، معذور است.
- ۱۰ - نویسندگان مسؤول نوشته‌ها و مقاله‌های خود هستند.

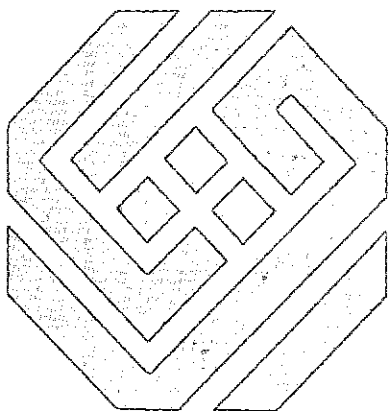
**یادآوری :** خواهشمند است کلیه مؤسسات دولتی دو نسخه از نشریات مربوط به شیمی را برای معرفی در مجله رشد آموزش شیمی به کتابخانه این مجله ارسال دارند.

شورای دبیران مجله رشد آموزش شیمی

## بخشی از گزارش

# دومین دوره کتاب سال

# جمهوری اسلامی ایران



در این سال ارزیابی کتب را، جمعاً حدود ۱۰۰ نفر از اساتید معظم حوزه علمیه قم، شورای انقلاب فرهنگی، مرکز نشر دانشگاهی، موسسه مطالعات و تحقیقات، دانشگاههای تهران، مشهد، صنعتی شریف، صنعتی امیرکبیر، علم و صنعت و شهید بهشتی و دیگر صاحب نظران فرهنگی برعهده داشتند حاصل کار از ۵ جلد تالیف و ۵ جلد ترجمه در شیمی فقط یک تالیف پذیرفته شده است. شیمی معدنی جلد دوم تالیف دکتر اکبر رئیس شیری و دکتر محمدرضا ملاردی که مشخصات آن در شماره اول مجله رشد آموزش شیمی در صفحه ۳ آمده است.

نقل از نشریه وزارت اشداد اسلامی دهه فجر سال ۱۳۶۳

سردبیر

قوام، استمرار و انتقال هر فرهنگ، بار سنگین خود را بردوش کتاب و نوشتار نهاده است - فرهنگی می ماند که مکتوب گردد. تاریخ کوتاه تمدن، در قیاس با عمر بلند حیات بشر، گواه گویای این حقیقت است.

این، تنها در صورت نیست، مایه وری و بالندگی فرهنگ نیز مرهون کتابت و انتقال مکتوبات است.

شان شامخ قلم و مرتبت والای کتابت را در اسلام با نظری - هر چند به اجمال - برمتون اسلامی و تأملی در احوال اولیای دین و اهتمام علمای اسلام در این خصوص می توان دریافت.

جمهوری اسلامی ایران به عنوان نظام مبتنی بر احکام و تعالیم اسلامی و میراث بر فرهنگ عظیم آن، موظف به پاسداری از حریم پر حرمت قلم و اعتنای اصیل و جدی به امر کتاب و کتابت است. گزینش بهترین کتاب سال در موضوعات مختلف، نشانه ای از این عنایت جدی است.

وزارت ارشاد اسلامی، به عنوان کارگزار این امر - و تنها به همین عنوان - کوشیده است که به رغم ضعف ما و مشکلات اقامه همت و همیاری اساتید و صاحب نظران فرهنگی، این ارزیابی به بهترین صورت انجام پذیرد و دومین کارنامه فرهنگ مکتوبمان در معرض ملاحظه اهل نظر قرار گیرد.

اهداف اساسی این کار، چنانکه در گزارش اولین دوره انتخاب «کتاب سال جمهوری اسلامی ایران» ذکر شده عبارت است از:

۱- ارزیابی فرهنگ مکتوب جامعه و شناخت نقاط قوت و ضعف آن.

۲- شناسایی تقدیر و حمایت از مولفان، مترجمان و مصححان ارزنده و متعهد کشور.

۳- سیاستگذاری و برنامه ریزی برای حمایت از قلم و تحقیق در جهت رفع نیازهای اساسی و ضروری فرهنگی.

در دومین دوره، براساس آیین نامه کتاب سال، منحصراً کتبی مورد بررسی قرار گرفته اند که برای اولین بار در سال ۱۳۶۲ چاپ و منتشر شده اند.

انجام کارهای اولین دوره از مهرماه ۳۶۳ اعلام موضوع از طریق وسایل ارتباط جمعی و ارسال نامه برای کلیه ناشران جهت فرستادن کتابهایشان آغاز شد.



تصویر رازی از یک نقاشی ایتالیایی  
مربوط به اواخر قرون وسطی.

سید رضا آقا پودمقدم

## ارزانی نقل کرده اند :

- \* خداوند به ما خرد را ارزانی داشت تا از آن برای هردو جهان بهره گیریم.
- \* خرد بزرگترین موهبتی است که خدا به انسان مرحمت کرد تا بر جانوران برتری داشته باشیم و از آنها بهره گیریم و به آنها کمک کنیم.
- \* پزشک باید بیمارش را به بهبود و تندرستی، امیدوار گرداند، ولو آنکه خود امیدی به بهبود بیمار نداشته باشد.
- \* اگر توانستی بیمار را با داروهای مفرد مداوا کنی، از دادن داروهای ترکیبی و گوناگون بپرهیز کن.
- \* تجربه، برتر از علم است.

رازی :

## جالینوس جهان اسلام

ابوبکر محمد بن زکریای رازی، شیمیدان، دارو ساز، داروشناس، پزشک، فیزیکدان و فیلسوف ایرانی، در شعبان ۲۵۱ ه.ق برابر ۲۴۴ ه.ش در ری زاده شد، نامش محمد، کنیه اش ابوبکر و نام پدرش زکریاست. اروپاییان وی را رازس (Rhazes; Rases) یا الرازی می گویند و گاهی هم در کتابها به نام ابوبکر محمد بن زکریای رازی آورده اند. رازی پدرش را در جوانی از دست داد. در برخی کتابها آمده است که پدرش تاجر بود و در برخی دیگر پدرش را زرگردانسته اند. بهر حال، رازی نخستین بار، کار را با پیشه پدر آغاز کرد و به زرگری روی آورد و پس از زمان کوتاهی توانست شیمیدان، دارو ساز و داروشناس ماهری شود. آنچه که مشهور است رازی نتوانست در کودکی و نوجوانی به طور مرتب و منظم دانش اندوزد و معلوم نیست دانش افزایی وی در علوم چگونه بوده است و از چه رشته ای آغاز کرد و چه اندیشه هایی در سر می پروراند و دست کم دوران کودکی و نوجوانی یا بخشی از نوجوانی را به چه ترتیب به پایان رسانید.

رازی در کودکی به آموختن علوم عشق نمی ورزید، اما پس از گذراندن دوران کودکی به آموختن علوم روی آورد و بر خلاف میل پدرش به تحصیل موسیقی، ادبیات، فلسفه و ریاضیات پرداخت و نیز به کیمیاگری سخت دل بست و در این راه گام برداشت، رنجها کشید، سخنان تحقیر آهیز شنید اما از خواسته دل خود دست نکشید. در جوانی گاهی شعر می سرود و عود می نواخت.

چنانکه در کتابهای گوناگون آمده است. رازی آموختن علوم را در سنین ۳۰ یا ۴۰ و به گفته برخی در ۲۰ سالگی آغاز کرد. معلم او در پزشکی علی بن ابن الطبری بود. رازی علم کیمیا را پیش از تحصیل پزشکی فرا گرفت. لیکن روشن نیست نزد چه کسی یا کسانی کیمیا آموخته است. آنچه که در برخی از کتابها آمده است رازی نزد پدرش که به زرگری مشغول بود، توانست آگاهیهای در زمینه شیمی به میزان خدمت در کار زرگری از نظر پیشه پدر کسب کند. بنابراین نخستین راهنما و مشوق وی در این علم، پدرش بود و اگر دیگران هم به وی کمک کردند بر ما آشکار نیست.

از برخی نوشته ها چنین برمی آید که استاد وی در فلسفه ابوذری بلخی و در کیمیا ابوموسی جابر بن حیان طرطوسی بوده است. رازی می گوید «استاد علی الاطلاق شیخ اجل ابو موسی جابر بن حیان صوفی است...» این عبارت می رساند که به مناسبت قدمت جابر در علم شیمی، رازی وی را استاد خطاب کرده است. در صورتی که جابر پیش از تولد رازی در گذشت و نمی توانست استاد مستقیم رازی باشد.

رازی در دانش افزایی به ویژه دانش پزشکی چنان کوشید که در اندک زمانی از بزرگترین پزشکان مسلمان در همه عصرها به شمار آمد.

رازی در مجلس درس در میان شاگردان خود می نشست. شاگردان حلقه هایی ترتیب می دادند بیمار که از راه می رسید نخست، بیماری خود را به نخستین کسی که در آن حلقه های علمیه

شرکت داشت عرضه می کرد. اگر نزد او پاسخ قانع کننده ای پیدا نمی کرد، به دیگری مراجعه می کرد و اگر پرورش بیماران و شاگردان بسیار پیچیده و دشوار بود خود رازی به حل مشکلات می پرداخت. رازی به دانشجویان پزشکی چنین توصیه کرده است: از کارهایی که برای دانشجویان این هنر (پزشکی) از ضروریات است این است که پیوسته همراه با استادان پزشکی بیمارستانها، بیمارخانهها، شرایط و کیفیات ساکنان این مکانها را مورد توجه قرار دهد و حالتها و نشانه های موهود در بیماران را با آنچه که در کتابهای پزشکی در این باره خوانده است مقایسه کند و درستی و نادرستی آنها را دریابد. با چنین کارهایی است که دانشجوی پزشکی می تواند، در این هنر به مدارج عالی راه یابد. کسی که مشتاق آن است که يك پزشك حاذق و كاردان باشد باید آنچه را گفته شد فراموش نکند و از آنچه که از او يك پزشك عادی می سازد دوری گیرند. اگر پزشك آنچه را گفت به کار بندد مداوی او در باره بیمار موفقیت آمیز خواهد بود. اگر این گفتار را فراموش کند او را بهره و نتیجه ای به مردم نیست و خدا از همه امور آگاه است.

رازی نخستین کسی بود که آبله و حصیه را شناخت و در پریرامون این دو بیماری کتابی به نام کتاب الجدری و الحصیه نوشت. رازی در کیفیت دوختن زخمهای شکم کتابی نوشته است و از او داستانهای زیادی نقل شده است.

مؤلفات و مصنفات رازی در علم پزشکی، دارو سازی، حکمت، کیمیا، هیأت، الهیات، و سایر علوم ۲۵۹ یا ۲۷۳ جلد است که حدود یکصد و اندی از آنها در پزشکی و فنون وابسته به پزشکی است. مهم ترین آثار وی در پزشکی عبارتند از: الحاوی: دائرة المعارف طبی یا دانشنامه پزشکی است. الحاوی يك دوره کامل پزشکی تا دوران رازی است که در آن گفتارها و عقاید پزشکان پیشین و خود را نگاشته و اظهار نظر کرده است. وی می گوید که برای نوشتن الحاوی ۱۵ سال شبانه روز تا هنگامی که چشمانم به تیرگی گرایید و از نیروی ماهیچه های دستم کاسته شد، کار کردم و هنوز هم به خواندن و نوشتن مشغولم و همیشه کسی را که مرا در خواندن و نوشتن یاری می کند، مشغول می دارم، به هر حال الحاوی را تهیه و تنظیم کرد ولی عمرش کفاف تدریس آن را نداد و یا آن که اصولا جزو کتابهای درسی زمان حیاتش نبوده است. کتاب الحاوی مشتمل بر تجارب شخصی و بالینی رازی است که طی طبابتش در بغداد و ری به گردآوری آن همت گماشته است. الحاوی یکی از کتابهای مهم پزشکی بود که در دانشگاه پاریس تدریس

می شد و در سال ۱۵۴۲ میلادی پنج بار چاپ گردید. کتاب دیگری از رازی به نام طب المنصوری است، می گویند رازی برای منصورین نصر سامانی کتابی در کیمیا و چگونگی تبدیل فلزهای کم بها به طلا نوشت. رازی در پایان عمر، چشمش آب آورد و کور شد. پاره ای را عقیده بر آن است که این عارضه کار کردن با مواد شیمیایی و بخارهای سوزاننده رخ داده و احتمال دارد که رازی به مانند برخی از مردم دچار آب مروارید پیری شده است.

کتاب طب النفوس یا طب الروحانی، کتاب الجدری و الحصیه که آن را یکی از بهترین رساله های پزشکی قدیم می دانند زیرا نخستین کتابی است که از بیماریهای عفونی گفتگو کرده است و نزدیک چهل بار در شهرهای بال «سویس» گوتینگن «آلمان»، لندن (انگلستان) و پاریس (فرانسه) چاپ گردیده است. ترجمه فارسی و متن عربی آن به سال ۱۳۴۴ ق. به مناسبت جشن هزار و یکصدمین سال نواد رازی توسط دکتر محمود نجم آبادی به چاپ رسیده است. رساله های کیمیایی او در واقع نخستین کتاب علم شیمی است طبقه بندی دقیق وی از اجسام کاربرارزشی است که از دیدگاه علم شیمی نه از لحاظ کیمیا انجام گرفته است. کتاب الاسرار یا اسرار که معتبرترین کتاب کیمیایی رازی است در واقع کتابی در شیمی است که با اصطلاحات کیمیاگران بیان شده است و در این کتاب ذکر آیندها و آزمایشهایی از شیمی آمده که خود رازی آنها را انجام داده است و می توان آنها را با شکلهای معادل آن در کارهای شیمی فیزیکی مانند تقطیر، تکلیس، تبخیر و غیره مطابق دانست. رازی در این کتاب و در آثار دیگرش بسیاری از وسایل شیمیایی را همچون قزح، انبیک، دیگ، چراغ نفتی، اجاق، تابشدان، سنگ صلابه و غیره شرح داده است که از بسیاری از آنها امروزه استفاده می شود. وی خواص شیمیایی و دارویی باره ای از مواد را شرح می دهد به طور کلی سرالاسرار کتابی است در شیمی و شناخت داروها، کتاب الاسرار به زبانهای خارجی ترجمه شده است، نخستین بار در سال ۱۹۳۷ میلادی در هایدلبرگ توسط روسکا (Ruska) شیمیدان و زبان شناس آلمانی و چندی پیش در تهران (ایران) به فارسی و ... ترجمه شده است. و ترجمه انگلیسی آن به توسط استاپلتون (Stapleton) و هدایت حسین در سال ۱۹۲۷ میلادی در کلکته چاپ شده است و ترجمه به زبان فرانسوی به توسط مارسلن برتلو (Berthelot) شیمیدان فرانسوی انجام گرفت.

کتاب اقرا بادین: القرا بادین الکبیر. در اصول تداوی است، کتاب القولنج که در باب قولنج است. کتاب السکنجبین

که درباره سود وزیان سکنجین است، کتاب ابدال الادویه، کتاب مختصری است که در آن رازی تبدیل و جانشینی داروهارا بیان داشته است از این کتاب نسخه های چندی در کتابخانه ها و ترجمه فارسی آن به شماره ۱۶۲۴ در کتابخانه آستان قدس رضوی موجود است.

کتاب دفع مضار الاغذیه : این کتاب در زمینه منافع غذاها و آشامیدنیها و دفع زیان آنها است. رازی در مقدمه این کتاب می گوید که این کتاب را بر دو مقاله مرتب ساختم، مقاله اول در زیان غذاها و طریقه جلوگیری از زیان آنها و مقاله دوم از قوانین کلی راجع به خوردن و آشامیدن و کیفیت و زیان آن است. این کتاب مربوط به عهد ایت عدایی است که به سال ۱۳۴۳ ه ق در جشن بزرگداشت رازی در نوزده فصل توسط مرحوم دکتر سید عبدالعلی علوی به فارسی برگردانده شده است.

اطعمه المرض یا رساله فی اطعمه المرضی، کتابی است در باره خوراک بیماران. نسخه خطی آن در کتابخانه آستان قدس رضوی به شماره ۲۴۳/۹ موجود است. فی العمیای: مقاله ای است که از کیفیات، خواص، منافع، ترکیبات و کاربرد موصلی در بیماریهای گوناگون بحث می کند. المصدله: کتاب المصدله فی الطلب در داروسازی است.

رازی عقیده جابرا درباره دو جوهر اصلی گوگرد و جیوه به عنوان سازنده کلیه مواد جامد پذیرفت و خودش نمک را به عنوان جوهر ثالث به آنها افزود. رازی مواد شیمیایی کانی را را تقسیم بندی کرد که به تعبیر خود اوعبارتند از:

- ارواح: موادی که در اثر گرما افزایش می یابند مانند جیوه، نوشادر، گوگرد، زرنیخ، مس، فلج، سرب، آهن و روی.

- احجار (سنگها)، زاجها، بوراق و املاح (نمکها).

- رازی درباره اتم هم نظریه ای دارد که اربسیاری لحاظ به نظریه دموکریت (دیمقراطیس - Demokritos, Democrite) شباهت دارد وی به خاک، آب، هوا، آتش و عنصر سماوی معتقد بود به نظر رازی کلیه خواص عنصرها، سبکی، سنگینی، شفافیت، کدر بودن و غیره نتیجه نسبت بین ماده و خلأ است که در ترکیب عنصرهای مذکور وارد می شوند. خاک و آب عنصرهای غایب بوده و متمایل به بهمر کز زمین اند. در حالی که هوا و آتش که در آنها ذره های خلأ تسلط دارد به سوی بالا حرکت می کند. درباره عنصر سماوی که مخلوطی متعادل از ماده و خلأ است، باید گفت که حرکت دورانی از ویژگیهای آن است.

اونخستین بار از تقطیر شراب در قرع و انبیق ماده به دست آورد که آن را الکحل (سرمه) نام نهاد.

رازی نخستین کسی است که ارسنیک خالص را تهیه کرد

وی ارسنیک را جوهر زرنیخ نامیده است. گملین (R. Gmelin) در کتاب شیمی کانی خود، آلبرتوس ماگنوس (Albertus Magnus) را نخستین تهیه کننده ارسنیک نامیده بود ولی پس از این که کتاب الاسرار رازی به همت روسکا به زبان آلمانی ترجمه شد وی اشتباه گذشته خود را بر طرف کرد و رازی را نخستین تهیه کننده ارسنیک نامیده است، رازی روشهای مفصلی برای تهیه ارسنیک در کتاب الاسرار گردآوری کرده است. گملین روش احیای ارسنیک را با صابون از جلد دوم کتاب آلبرتوس ماگنوس، در کتاب شیمی کانی خود آورده است. در کتاب شیمی دستی گملین، این روش هم از کتاب پاراسلس (Paracelsus) فیلسوف و پزشک سوییسی آورده است.

رازی کربنات آمونیم را از نوشادر و کربنات سدیم راتهییه کرده است. رازی برای تهیه آبهای تیز، زحمت کشید و در کتاب الاسرار در باب ماء الحاد یا مياة الحادة ۱۶ نوع آب تیز شرح داده است. این آبهای تیز اغلب فلزایی است و عامل مؤثر آن با آمونیاک یا نیتر و کسیدهای فلزی فلزایی و قلیایی خاکی است و فقط دو آب ترش اسیدی در بین آنها وجود دارد. عامل ترشی آنها آب ماست (جوهر شیر)، آب زرنیخ (جوهر لیمو) است. از جوهرهای کانی، جوهر گوگرد، جوهر شوره و جوهر نمک در این آبها وجود ندارد.

رازی سولفات جیوه، سولفات مس منبلور و کربنات آمونیم، ارسنیک، فلز سدیم را تهیه کرده است و نخستین بار جوهر نمک را از تقطیر نوشادر (کلرید آمونیم) به دست آورد و آن را «دهن-النوشادر» یا روغن نوشادر نامیده است.

رازی با وجود این که بزرگترین پزشک زمان و رئیس بیمارستان ری و بغداد بود، مردی خوش خوی، مهربان و دقیق بود. بیشتر بیماران را خود توجه می کرد و تا بیماری بیماران را تشخیص نمی داد از آنها دست بر نمی داشت و در سالهای آخر زندگی در تنگدستی به سر می برد. زیرا به علت کوری یا به قولی ناتوان شدن چشمهایش کار هر دو بیمارستان را رها کرد و بزرگتر از آن بود که از کسی یا مقامی کمک بگیرد. پس در تنگدستی به سر برد و با فقر بساخت. با وجود پیری و کوری از کار دست برداشت آن چنانکه پس از مرگش، پنجاه هزار ورقه یادداشت در باره



# گزارش

«گزارشی از برادران دکتر محمد هادی خورگامی مدیر محترم گروه شیمی و دکتر مسعود روحی لاریجانی استاد محترم شیمی آلی دانشکده علوم دانشگاه تهران و عضو گروه شیمی دفتر تحقیقات و برنامه ریزی درسی درباره گروه شیمی دانشکده علوم دانشگاه تهران.»

گروه شیمی دانشکده علوم دانشگاه تهران فعلاً در حدود ۳۰ نفر عضو هیئت علمی دارد که با سمت های استادی، دانشیاری، استادیاری و مربی در دوره لیسانس و فوق لیسانس مشغول کارند. اکنون دوره لیسانس به کارشناسی ختم می شود. به یاری خدا اعضای گروه در صد هستند که از نیمه دوم سال جاری گرایش شیمی کاربردی را به طور رسمی عرضه کنند. بنابراین در آینده نزدیکی گرایش شیمی محض و شیمی کاربردی در این گروه ارائه خواهد شد. برای دوره کارشناسی در هر سال تحصیلی ۶۰ نفر دانشجو انتخاب می شود که تعدادی هم دانشجوی انتقالی و مهمان به آنها افزوده می شود. گروه شیمی در حال حاضر، علاوه بر تربیت دانشجویان رشته شیمی به دانشجویان رشته زیست شناسی، زمین شناسی و فیزیک دانشگاه تهران هم سرویس می دهد و گروه شیمی هم برخی از درس های دانشکده های داروسازی و کشاورزی کرج دانشگاه تهران و دانشکده ما، از نذ ورامین را به عهده دارد. در گروه شیمی تعدادی از همکاران به صورت حق التدریس در مدرسه تربیت مدرس و دانشگاه گیلان همکاری دارند. اعضای گروه شیمی در بسیاری از رشته ها با صنعت و یا سایر موسسه های دولتی مانند صنایع معادن، فلزات، وزارت نفت، وزارت نیرو، سازمان آب تهران، مؤسسه استاندارد ها و دفتر تحقیقات و برنامه ریزی آموزش و پرورش همکاری نزدیک دارند. اکنون دوره فوق لیسانس به صورت ناپیوسته (دو مرحله ای) برگزار می شود. در آینده نزدیک در نظر است که تعدادی از

دانشجویان گرایش شیمی محض به صورت پیوسته در دوره فوق لیسانس تربیت شوند. علاوه بر استادان یاد شده که اعضای ثابت گروه هستند، برخی از استادان هم از دانشگاه های امریکایی صنعتی شریف، مؤسسه بیوشیمی، بیو فیزیک دانشگاه تهران (I.B.B) و مؤسسه پژوهشی بیوشیمی به ویژه در درس های کاربردی به صورت استاد مدعو با گروه شیمی همکاری نزدیک دارند. در ترم گذشته سال جاری گروه شیمی دانشکده علوم ۱۱۵ واحد درسی نظری و عملی ارائه نمود که این تعداد واحد نسبت به پیش از انقلاب اسلامی ۱/۵ تا دو برابر شده است در زمینه کار های پژوهشی تعدادی از اساتید پس از دوران تعطیلات دانشگاه با جهاد دانشگاهی همکاری مستمر دارند. همکاری های آنها در زمینه رنگ، مواد شوینده و جدا کردن برخی از ترکیب های طبیعی مانند «تائین» است که در صنایع چرم سازی مصرف دارد همکاری با صنایع سلولز از جمله استفاده از پساب کارخانه چوکا واقع در اسالم گیلان و بررسی مواد شیمیایی و جدا کردن برخی مواد از آنها را می توان نام برد. در زمینه کار های پژوهشی محض که به صورت پایان نامه فوق لیسانس به دانشجویان ارائه می شود. در حال حاضر در زمینه ترکیب های هتروسیکلیک، مشتقات آلی گوگرد سه ظرفیتی، ترکیب های آلی فلزی (ارگانومتالیک)، پولیمرها و بررسی مکانیسم برخی از واکنش های آلی والکترو- شیمی فعالیت می شود.

# پیوندهای بین مولکولی

(قسمت دوم)

دکتر محمد رضا ملادی

پیوند هیدروژنی ('Hydrogen bonding')

این مقاله

در ارتباط با کتابهای شیمی

کلاس دوم و چهارم تهیه شده

است.

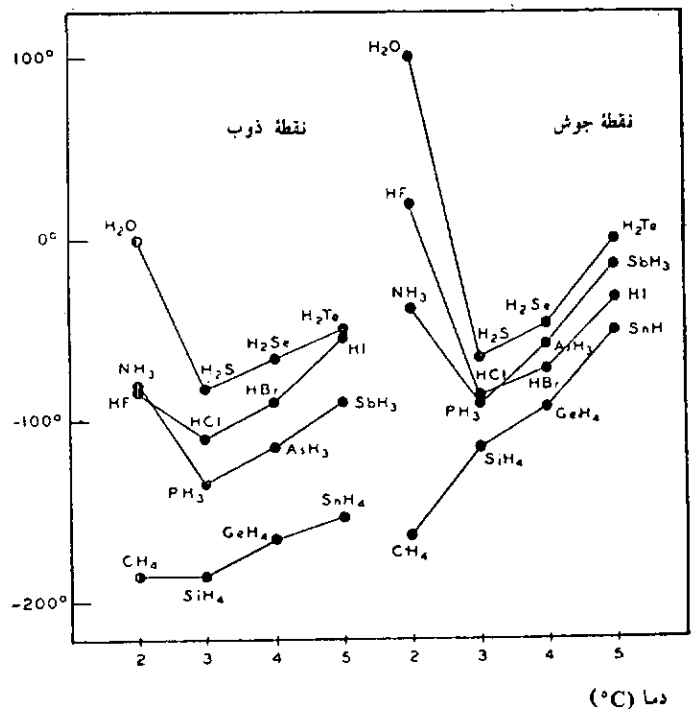
## مقدمه - معرفی پیوند هیدروژنی

وجود خواص غیرعادی برخی از مواد در حالت جامد یا مایع از جمله بالا بودن نقطه ذوب و نقطه جوش، نشان می‌دهد که نیروهای جاذبه بین مولکولی در آنها به اندازه‌ای زیاد است که نمی‌توان آنها را به نیروهای واندروالسی و یا به تأثیرات متقابل دوقطبی - دوقطبی الکتریکی، که قویترین جزء نیروهای واندروالسی است، نسبت داد. بارزترین نمونه‌های این نوع مواد، فلئوئورید هیدروژن، آب و آمونیاک است که بسیاری از خواص آنها از جمله نقطه جوش و نقطه ذوب آنها (همان طوری که در شکل زیر نشان داده شده است) از نقاط جوش و ذوب ترکیبات مشابه خود، مثلاً  $H_2S$ ،  $HCl$  و  $NH_3$  به‌طور غیرمنتظره‌ای بالاتر است:

در مورد  $CH_4$  و یا سایر ترکیبات مشابه عناصر گروه چهارم مانند  $SiH_4$ ،  $GeH_4$  و  $SnH_4$ ، که همگی غیرقطبی‌اند، نقطه جوش به‌طور خطی و نسبتاً منظم با افزایش جرم مولکولی، افزایش می‌یابد که یک پدیده عمومی و در حد انتظار است و می‌توان آنها را به افزایش تدریجی میزان نیروهای واندروالسی (نیروی لاندن) در این مولکولها نسبت داد. حتی در مورد عناصر گروه ششم، نقطه جوش  $H_2S$ ،  $H_2Se$ ،  $H_2Te$  و یا در مورد عناصر گروه هفتم نقطه جوش  $HCl$ ،  $HBr$  و  $HI$  با وجود قطبی بودن این مولکولها و کاهش تدریجی قطبیت آنها، تغییرات خطی نقطه جوش نسبت به جرم مولکولی به‌طور تقریبی حفظ می‌شود. یعنی با افزایش تدریجی جرم مولکولی، نقطه جوش نیز به تدریج افزایش می‌یابد، این موضوع نیز به افزایش نیروهای واندروالسی بین مولکولها، در اثر افزایش جرم مولکولی، ارتباط دارد.

اما ترکیبات مشابه آنها که به اولین عنصر گروههای هفتم، ششم و پنجم مربوط است (یعنی  $HF$ ،  $H_2O$  و  $NH_3$ ) دارای خواص استثنایی می‌باشند، یعنی مثلاً با وجود اینکه جرم مولکولی  $HF$ ،  $H_2O$  و  $NH_3$  از جرم مولکولی ترکیبات مشابه عناصر هم گروه خود، کمتر است، نقطه جوش بالاتر از آنها دارد.

شاید در نظر اول، تصور شود که علت این وضعیت غیر عادی به قطبیت نسبتاً زیاد این مولکولها که به ترتیب برابر  $1/82$ ،  $1/84$  و  $1/47$  دهای می‌باشد، مربوط است. البته تا حدوی هم همین‌طور است. ولی بررسی دقیق این پدیده غیرعادی و نتایج حاصل از آن و تفاوت دور از انتظار خواص این ترکیبات، با خواص ترکیبات مشابه آنها، نشان می‌دهد که باید نیروی جاذبه قوی‌تر از نیروهای جاذبه دوقطبی - دوقطبی بین مولکولهای آنها برقرار باشد.



۱ - گاهی Hydrogen bond نیز گفته می‌شود.

بسیار الکترونگاتیو مولکول دیگری از آن ترکیب، تشکیل می‌دهد.

برای نمونه، اندازه‌گیری جرم مولکولی نشان می‌دهد که فلئورید ئیدروژن در حالت مایع به صورت پولیمر  $(HF)_n$  وجود دارد و یا نمک اسیدی پتاسیم آن به صورت  $KHF_4$  شناخته شده است که وجود اسید دیمر  $H_2F_2$  را تأیید می‌کند. قابل توجه است که نظر واحد و توافق کلی درباره ماهیت پیوند ئیدروژنی وجود ندارد. در نظر اول می‌توان فرض کرد که

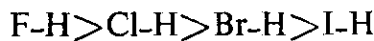
در مورد  $H \text{---} F$  ، ئیدروژن ( $H^{\delta+}$  یا  $H^{\delta-}$ ) در نقش یک اسید لوئیس با قبول جفت الکترون غیر پیوندی اتم فلئور از مولکول دیگر، یک پیوند داتیو تشکیل می‌دهد. به عبارت دیگر اوربیتال غیر پیوندی دو الکترونی اتم فلئور با اوربیتال  $H^{\delta+}$

نسبتاً خالی  $H^{\delta-}$  همپوشانی می‌کند. ولی قبول این فرض مشکل است، زیرا اولاً ئیدروژن فقط یک اوربیتال پایدار (۱s) در لایه ظرفیت اتم خود دارد و نمی‌تواند دو پیوند کووالانسی تشکیل دهد. ثانیاً این عمل باعث افزایش نیروی دافعه الکتروستاتیکی و ممانعت از نزدیک شدن دو مولکول و برقراری پیوند کووالانسی بین آنها می‌شود.

تجربه نشان می‌دهد که هر چه الکترونگاتیوی اتمهای X و Y بیشتر باشد، پیوند ئیدروژنی  $X-H \cdots Y$ : آسانتر تشکیل شده و استحکام آن بیشتر است. بر همین اساس است که تمایل به تشکیل پیوند ئیدروژنی در عناصر دوره دوم به ترتیب:



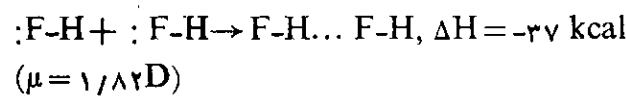
و یا در گروه هفتم به ترتیب:



کاهش می‌یابد. از این بررسی و نتایج حاصل از آن، چنین برمی‌آید که هر چه درصد خصات یونی و یا قطبیت پیوند  $X-H$  بیشتر باشد، تمایل آن به شرکت در تشکیل پیوند ئیدروژنی بیشتر است و هر چه اتم Y آسانتر بتواند جفت الکترون غیر پیوندی خود را

$\delta+$

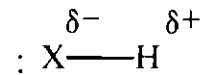
در اختیار  $H^{\delta-}$  قرار دهد، پیوند ئیدروژنی حاصل قویتر خواهد بود. اندازه‌گیری  $\Delta H$  سه واکنش زیر این موضوع را تأیید می‌کند:



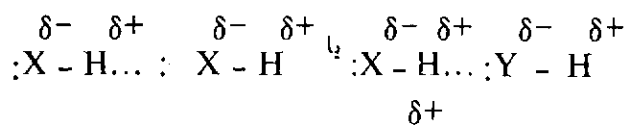
۱ - D علامت اختصاری دبابی است.

اگر به ساختمان الکترونی مولکولهای  $NH_3$  و  $H_2O$ ،  $HF$  توجه شود، می‌توان به وجوه اشتراك بین آنها پی برد. این وجوه اشتراك، وجود حداقل يك پیوند کووالانسی با اتم ئیدروژن و حداقل يك اوربیتال هیبریدی غیر پیوندی دو الکترونی در هر يك از آنها می‌باشد.

اتمهای  $O$ ،  $F$  و  $N$  که دارای الکترونگاتیوی بالایی می‌باشند، وقتی با ئیدروژن پیوند کووالانسی تشکیل می‌دهند، این پیوند را به شدت قطبی می‌کنند، به طوری که ئیدروژن به میزان قابل توجهی خصات يك پروتون را پیدا می‌کند:



وجود جفت الکترون غیر پیوندی و قابل واگذاری بر روی اتم X (و یا اتم Y: از مولکول دیگر) و وجود  $H^{\delta+}$  این امکان را به وجود می‌آورد که دو مولکول از طریق ئیدروژن به یکدیگر متصل شوند:

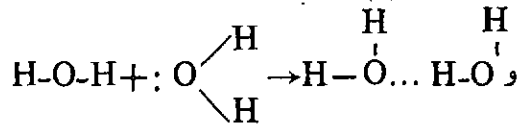


در حقیقت،  $H$  در نقش يك پل، اتمهای الکترونگاتیو دو مولکول را به یکدیگر مربوط می‌کند. چون حجم  $H$  فوق العاده کوچک و دانسیته بار الکتریکی (نسبت بار به سطح) آن زیاد است، جاذبه نسبتاً کافی اعمال کرده و دو مولکول را فوق العاده به یکدیگر نزدیک می‌کند. این نیروی جاذبه بین دو مولکول، اگرچه از نیروی پیوند کووالانسی معمولی کمتر می‌باشد، ولی شدیدتر از جاذبه مربوط به نیروهای واندر والسی است. این نوع پیوند ویژه، که با دخالت اتم ئیدروژن بین مولکولهای برخی از مواد برقرار می‌شود، پیوند ئیدروژنی نامیده می‌شود و برای اینکه از پیوند کووالانسی معمولی متمایز گردد، معمولاً آنرا با علامت سه نقطه (...) نشان می‌دهند.

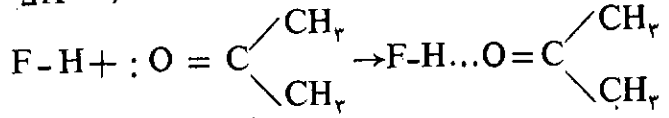
## ۲- ماهیت پیوند ئیدروژنی

ئیدروژن عنصری يك ظرفیتی است که با داشتن اوربیتال منحصر به فرد و تک الکترونی خود معمولاً يك پیوند کووالانسی (گاهی يك پیوند الکترووالانسی: در ئیدریدهای یونی) تشکیل می‌دهد. ولی شواهدی تجربی وجود دارند که نشان می‌دهند اتم ئیدروژن در برخی از ترکیبات علاوه بر يك پیوند کووالانسی معمولی، پیوند دیگری که همان پیوند ئیدروژنی است، با اتم

(kcal/mole) $\Delta H$	مؤلفه‌های پیوند نیدروژنی
-۶	جاذبه الکتروستاتیکی
-۸	پیوند کووالانسی غیرمستقر
+۸	دافعه حاصل از همپوشانی
-۳	نیروی لاندن
-۹	برآیند



$$\Delta H = -6 \text{ kcal}$$



$$\Delta H = -11 \text{ kcal}$$

بر اساس این مشاهدات تجربی، می‌توان چنین نتیجه گرفت که پیوند نیدروژنی عمدتاً می‌بایستی ماهیت الکتروستاتیکی (تأثیرات متقابل دو قطبی - دو قطبی یایون - دو قطبی) داشته باشد.

شواهد تجربی دیگری که ماهیت الکتروستاتیکی پیوند نیدروژنی را تأیید می‌کند، این است که هرچه آرایش اتمهای X و Y در کنار یکدیگر، به خط مستقیم نزدیکتر باشد، پیوند نیدروژنی حاصل قویتر خواهد شد. زیرا در چنین حالتی، نیروی دافعه الکتروستاتیکی بین دو مولکول به حداقل ممکن خود خواهد رسید.

قابل توجه است که در مورد یون  $HF_4^-$ ، اتم نیدروژن، درست به فاصله مساوی از دو اتم فلورین قرار دارد. از این رو، پیوند نیدروژنی را در این نوع موارد متقارن می‌نامند. با توجه به این واقعیت، نمی‌توان قبول کرد که یکی از پیوندهای H-F از طریق کووالانسی به وجود آمده و دیگری ماهیت الکتروستاتیکی داشته باشد. زیرا در آن صورت، نباید انتظار داشت که طول و یا انرژی دو نوع متفاوت از پیوند بین دو اتم با هم برابر باشد. در توجیه این مطلب، می‌توان از تعبیری به عنوان رزونانس (پیوند کووالانسی غیرمستقر) به صورت زیر، کمک گرفت:



به طور خلاصه، همه عوامل ذکر شده، می‌توانند در تشکیل پیوند نیدروژنی دخالت داشته باشند. کولسون (Coulson) با بررسی پیوندها در بلور یخ، نتایج زیر را به دست آورد:

ملاحظه می‌شود که نتیجه حاصل با مقدار تجربی (یعنی -۶ کیلوکالری بر مول) تا حدودی هم‌آهنگی دارد. با توجه به اینکه اثر همپوشانی و اثر رزونانس، یکدیگر

را خنثی می‌کنند، می‌توان به این نتیجه رسید که:

پیوند نیدروژنی به طرد عمده ماهیت الکتروستاتیکی دارد.

### انرژی پیوند نیدروژنی

پیوند نیدروژنی، پیوندی نسبتاً ضعیف است که انرژی آن در مواد مختلف معمولاً بین ۲ تا ۱۰ کیلوکالری بر مول، یعنی در حدود  $\frac{1}{20}$  متوسط انرژی پیوندهای کووالانسی (حدود ۴۰ تا ۲۰۰ کیلوکالری بر مول) است، در جدول زیر انرژی چند نمونه از پیوند نیدروژنی گردآوری شده است:

انرژی (کیلوکالری بر مول)	پیوند نیدروژنی
۴/۸	O...H (در آب)
۶/۲	O...H (در انازل)
۷/	F...H (در فلورید نیدروژن)
۳/	N...H (در آمونیاک)

### توجه

همانطوری که قبلاً اشاره شد، در صورتی پیوند نیدروژنی به حداکثر پایداری خود می‌رسد که هر سه اتم شرکت کننده در تشکیل آن، در یک راستا قرار گیرند. در غیر این صورت (که معمولاً در حالت جامد پیش می‌آید) به علت افزایش دافعه الکتروستاتیکی، انرژی پیوند نیدروژنی کاهش می‌یابد.

### طول پیوند نیدروژنی

معمولاً طول پیوند نیدروژنی از طول پیوند کووالانسی

مشابه خود، بیشتر است. ولی در موارد استثنایی مثلاً در یون  $\text{HF}_4^-$  که قبلاً اشاره شد، طول پیوند ئیدروژنی و کوالانسی با هم برابر است و اتم ئیدروژن به فاصله مساوی از دو اتم فلئور قرار دارد (پیوند ئیدروژنی متقارن) البته در مواردی که آنیون، یون  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  و یا  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$  باشد نیز همین وضعیت وجود دارد. در جدول زیر، فاصله دو اتم X و Y، طول پیوند کوالانسی X-H و طول پیوند ئیدروژنی H...Y (برحسب آنگسترم) داده شده است:

طول پیوند H...Y	طول پیوند X-H	فاصله X-H...Y	X-H...Y
1/2	1/2	2/4	F-H...F
1/7	1/0	2/7	O-H...O
1/7	1/0	2/7	O-H...F
1/9	0/9	2/8	O-H...N
2/2	0/9	3/1	O-H...Cl
2/0	0/9	2/9	N-H...O
1/9	0/9	2/8	N-H...Cl
2/4	0/9	3/3	N-H...Cl
2/2	0/9	3/1	N-H...N
2/4	1/0	3/4	N-H...S
2/3	1/2	3/2	C-H...O

ملاحظه می شود که هرچه الکترونگاتیوی اتم X و یا اتم Y کمتر باشد، طول پیوند ئیدروژنی H...Y بیشتر خواهد شد.

### شرایط تشکیل پیوند ئیدروژنی

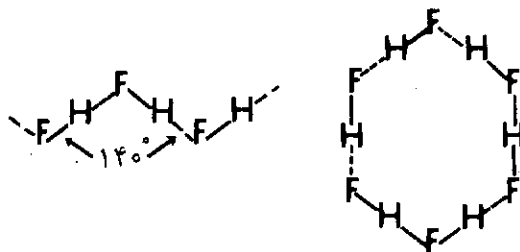
با توجه به آنچه گفته شد، براساس مقایسه طول ویا انرژی پیوند ئیدروژنی با الکترونگاتیوی و حجم نسبی اتمها،

می توان دوشروط اساسی زیر را، برای تشکیل پیوند ئیدروژنی نسبتاً پایدار، در نظر گرفت.

- 1- بالا بودن الکترونگاتیوی اتمهای X و Y: مثلاً اتم فلئور که الکترونگاتیوترین اتمهاست، قویترین پیوند ئیدروژنی را تشکیل می دهد ویا اکسیژن که الکترونگاتیوتر از نیتروژن است، پیوند ئیدروژنی قویتری نسبت به نیتروژن تشکیل می دهد.
- 2- کوچک بودن اتمهای X ویا Y: مثلاً دو اتم نیتروژن وکلر، الکترونگاتیوی برابر دارند، ولی چون اتم کلر از اتم نیتروژن بزرگتر است، برخلاف نیتروژن، کلر نمی تواند پیوند ئیدروژنی با پایداری قابل توجهی، تشکیل دهد.

### جهت دار بودن پیوند ئیدروژنی

بررسیهای انجام شده، به ویژه در حالت جامد، نشان می دهد که پیوند ئیدروژنی در راستای معینی تشکیل می شود. یعنی اتم Y در راستایی که همان راستای اوربیتال هیبریدی غیر پیوندی اتم X است، به آن نزدیک می شود. بر همین اساس است که می توان آرایش 4 وجهی مولکولهای آب را در یخ، زیگ-زاگی بودن ساختمان  $(\text{HF})_n$  و یا حلقوی بودن ساختمان  $(\text{HF})_6$  را توجیه کرد:



### بررسی تأثیر پیوند ئیدروژنی در خواص فیزیکوشیمیایی اجسام

برای این منظور بهتر است که پیوند ئیدروژنی را در دو حالت زیر در نظر بگیریم:

الف - پیوند ئیدروژنی بین دو مولکول از يك ماده یا ازدوماده مختلف تشکیل می شود که در این حالت، آنرا پیوند ئیدروژنی بین مولکولی (Inter-molecular. H.B.) می نامند.

ب- پیوند ئیدروژنی بین دو عامل در يك مولکول از

ماده‌ای تشکیل می‌شود که در این حالت آنرا پیوند نیدروژنی درون مولکولی (Intra-molecular. H.B.) می‌نامند.

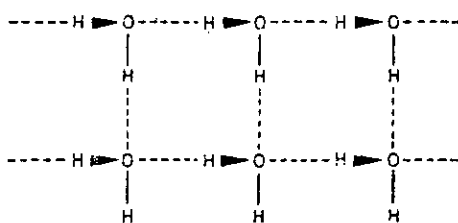
**الف - پیوند نیدروژنی بین مولکولی -** در این حالت پیوند نیدروژنی باعث تجمع و گردهم‌آبی مولکولها (Molecular association) می‌شود. در نتیجه در مورد موادی که نیروی بین ذره‌ای آنها از نوع واندروالسی است، وجود پیوند نیدروژنی باعث افزایش جاذبه بین مولکولی و شدت یافتن بسیاری از خواص فیزیکی آنها می‌شود. مثلاً باعث افزایش وزن حجمی، نقطه جوش، نقطه ذوب، ثابت دی‌الکتریک، چسبندگی، گرمای ویژه، گرمای تبخیر و ... می‌شود.

ولی در مورد جامدات یونی آب‌دار، به علت اینکه تشکیل پیوند نیدروژنی بین مولکولهای آب تبلور و یونها، باعث افزایش فاصله بین یونها می‌شود، با کاهش انرژی شبکه بلور و در نتیجه کاهش نقطه ذوب جامد یونی همراه خواهد بود. قابل توجه است که ضعیفترین نقطه شبکه در این نوع بلورها، از همین محل تشکیل پیوندهای نیدروژنی است. از اینرو، نقطه ذوب بلور از همین محل شروع می‌شود.

پس از ذکر این توضیحات، به بررسی پیوند نیدروژنی بین مولکولی در چند نمونه از مواد می‌پردازیم:

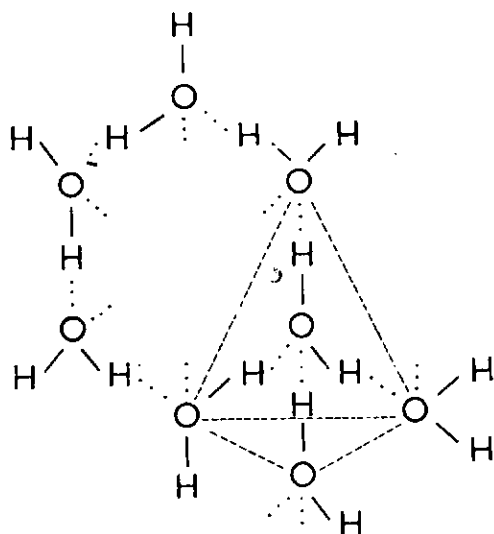
**مثال ۱ -** پیوند نیدروژنی در فلئورید نیدروژن که قبلاً به آن اشاره شد.

**مثال ۲ -** پیوند نیدروژنی در آب - در حالت مایع، در دماهای بالا هر مولکول آب می‌تواند از طریق اتم اکسیژن و دو اتم نیدروژن خود، با سه مولکول دیگر آب پیوند نیدروژنی برقرار کند:



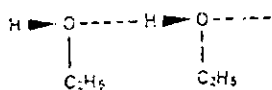
طول پیوند O...H برابر  $1/\sqrt{2} \text{ \AA}$  است که از طول پیوند کووالانسی O-H که حدود  $1 \text{ \AA}$  است بیشتر می‌باشد، و انرژی آن برابر  $4/8$  کیلوکالری بر مول است.

اما در یخ (یا شاید در آب‌مایع در دماهای پایین)، اتم اکسیژن هر دو جفت الکترون غیر پیوندی خود را در پیوند نیدروژنی شرکت می‌دهد. در نتیجه، هر مولکول آب با ۴ مولکول دیگر آب با آرایش ۴ وجهی منتظم، از طریق پیوند نیدروژنی متصل می‌شود و شبکه فضایی نسبتاً بازی (Open structure) را به وجود می‌آورد که در هر سطح شبکه‌ای آن، اتمها به صورت ۶ ضلعی منتظم تو خالی قرار دارند و این موضوع موجب کاهش نسبی وزن حجمی آب در حالت جامد نسبت به حالت مایع می‌شود.



**مثال ۳ -** پیوند نیدروژنی در الکلها - با توجه به جدول زیر و مقایسه نقاط جوش و ذوب چند الکل و تیول مشابه آنها، بالاتر بودن نقطه جوش الکل نسبت به تیول را می‌توان به امکان تشکیل پیوند نیدروژنی در الکلها و عدم چنین امکانی در تیولها، نسبت داد:

مثلاً در مورد اتانل، تشکیل پیوند نیدروژنی را می‌توان به صورت زیر نشان داد:



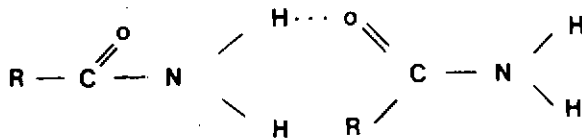
طول پیوند نیدروژنی در اتانل برابر  $2/7 \text{ \AA}$  و انرژی آن برابر  $6/2$  کیلوکالری بر مول است.

نسبت داد به همین علت نقطه جوش تری متیل آمین ( $4^{\circ}\text{C}$ ) کمتر از نقطه جوش متیل آمین ( $7^{\circ}\text{C}$ ) است.

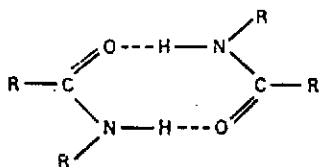
مثال ۶- : تشکیل پیوند ئیدروژنی در آمیدها - اصولاً

O  
||  
R-C-N

به علت خصات الکترون گیری گروه  $\text{R}-\text{C}=\text{O}$ ، آمیدها بهتر از آمینها می توانند در تشکیل پیوند ئیدروژنی شرکت کنند :



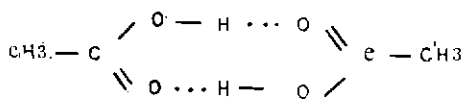
در آمیدهای استخلافی امکان تشکیل مولکول دیمر وجود دارد :



فاصله بین اتمهای اکسیژن و نیتروژن در حدود  $3\text{\AA}$  است که در مورد اوره نیز صادق است.

مثال ۷- تشکیل پیوند ئیدروژنی در اسیدهای کربوکسیلیک-

بررسی های دقیق از جمله اندازه گیری چگالی به حالت بخار و مطالعه به روش پراش پرتوهای الکترونی، نشان می دهد که برخی از اسیدهای کربوکسیلیک، از جمله اسید استیک در حالت بخار و یا در حلالهای غیرقطبی، به صورت دیمر وجود دارد که می توان علت آنرا امکان تشکیل پیوند ئیدروژنی به صورت زیر دانست :

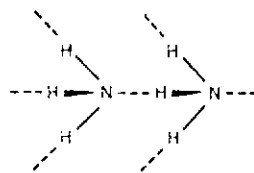


(البته در محلول آبی، مولکول های اسید، ترجیحاً با مولکولهای آب پیوند ئیدروژنی برقرار می کنند) فاصله بین دو اتم اکسیژن ( $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ) از  $2.76\text{\AA}$  (در اسید استیک) تا  $2.58\text{\AA}$  (در اسید فرمیک) تغییر می کند.

در اسید مالئیک ( $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ )

ماده	نقطه جوش $^{\circ}\text{C}$
$\text{CH}_3\text{OH}$	۶۴/۵
$\text{CH}_3\text{SH}$	۵/۸
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	۷۸
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	۳۷
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	۹۷
$\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$	۶۷
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	۱۱۷
$\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$	۹۷

مثال ۴- : پیوند ئیدروژنی در آمونیاک - همانطوری که قبلاً اشاره شد، به علت الکترونگاتیوی نسبتاً زیاد نیتروژن، امکان تشکیل پیوند ئیدروژنی نسبتاً قوی بین مولکولهای آمونیاک وجود دارد :



طول پیوند ئیدروژنی در آمونیاک برابر  $2.2\text{\AA}$  و انرژی پیوندی آن ۳ کیلوکالری بر مول است.

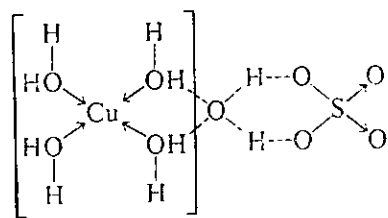
مثال ۵- تشکیل پیوند ئیدروژنی در آمینها - در آمینها نیز مانند آمونیاک امکان تشکیل پیوند ئیدروژنی وجود دارد این امکان، در مورد آمینهای نوع اول بیشتر از آمینهای نوع دوم است. آمینهای نوع سوم، عملاً نمی توانند پیوند ئیدروژنی تشکیل دهند. این عمل را می توان به اثر القایی مثبت بنیانهای الکیل و کاهش الکترونگاتیوی اتم نیتروژن

پیوند ئیدروژنی قدرت نسبتاً زیادی دارد و اتم ئیدروژن تقریباً به فاصله مساوی از اتمهای اکسیژن قرار دارد. علت آنرا این طور می توان توجیه کرد که نبودن عامل  $\text{CH}_4$  و از بین رفتن اثر القابی مثبت آن، موجب می شود که الکترو نگاتیوی کربن افزایش یافته و موجب افزایش قطبیت پیوند  $\text{C}=\text{O}$  می شود.

### تشکیل پیوند ئیدروژنی در بلورهای ئیدراته

برای نمونه بلور  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  را در نظر می گیریم که در هوای گرم و خشک مقداری از آب تبلور خود را از دست می دهد (Efflorescent) و در اثر گرما نیز به آسانی ۴ مولکول از آب تبلور خود را از دست می دهد ولی حذف آخرین مولکول آب تبلور آن مشکل تر بوده و در دماهای بالاتر امکان پذیر است. این موضوع نشان می دهد که وضعیت پیوندی (یا انرژی پیوندی) یکی از مولکولهای آب با ۴ مولکول دیگر آب، در این بلور تفاوت دارد، یعنی یکی از مولکولهای آب با پیوند قویتری در شبکه بلور درگیر است. در واقع این بلور به صورت ۸ وجهی ولی غیر منتظم (تتراگونال) است که در آن، ۴ مولکول آب با

پیوند داتیو مستقیماً به کاتیون  $\text{Cu}^{2+}$  و یک مولکول دیگر از طریق پیوند ئیدروژنی بایون  $\text{SO}_4^{2-}$  به طور غیر مستقیم با  $\text{Cu}^{2+}$  اتصال دارد. از این رو فرمول شیمیایی این بلور را باید به صورت  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4] \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  نوشت :



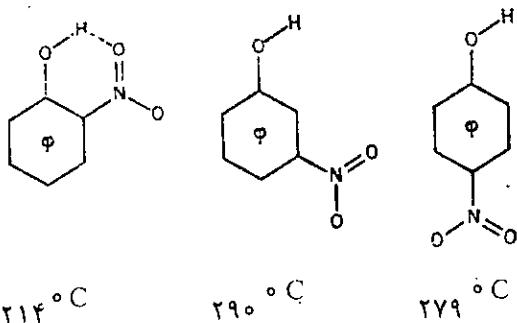
جالب توجه است که  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  کاملاً پایدار است. ولی  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4 \cdot \text{NH}_3$  یا  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5] \text{SO}_4$  پایدار نیست و شناخته نشده است. زیرا،  $\text{NH}_3$  برعکس آب نمی تواند بایون سولفات دو پیوند ئیدروژنی برقرار کرده و پایداری بلور را تأمین کند.

### ب - پیوند ئیدروژنی درون مولکولی - در این

حالت، معمولاً مولکول جسم حداقل دارای دو عاملی است که امکان تشکیل پیوند ئیدروژنی بین آنها در داخل مولکول، وجود دارد. چون در این حالت بر قراری پیوند ئیدروژنی به تشکیل حلقه ای در مولکول منتهی می شود، آنرا گاهی اصطلاحاً «کیلیت شدن» (Chelation) نیز می نامند (البته باید توجه داشت که کیلیت شدن مفهوم وسیعتری دارد و این مورد، حالت خاصی از آن است).

در این حالت برعکس حالت تشکیل پیوند ئیدروژنی بین مولکولی، به علت حذف و یا کاهش خصلت مربوط به عوامل اکسیژن دار یا ئیدروژن دار مولکول و درگیر شدن آنها در حلقه درون مولکولی، بسیاری از خواص جسم که در ارتباط با بر قراری پیوند بین مولکولهای آن ماده با یکدیگر و یا بین مولکولهای آن ماده و مولکولهای حلال قطبی به ویژه آب، می باشد، تخفیف می یابد. مثلاً قابلیت انحلال ماده در آب و یا در حلالهای قطبی دیگر کاهش می یابد ولی در حلالهای غیر قطبی افزایش می یابد. همچنین وزن حجمی و نقطه جوش ماده کاهش یافته و در مقابل فراریت و فشار بخار آن افزایش می یابد.

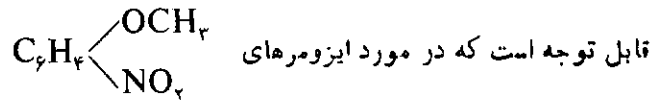
**مثال ۱ -** تشکیل پیوند ئیدروژنی درون مولکولی در نیتروفل - بررسی های تجربی نشان می دهد که ایزومرات تو - نیتروفل از دوایزومر دیگر خود فرارتر و زود جوش تر است و حلالیت آن نیز در آب از دوایزومر دیگر کمتری در حلالهای غیر قطبی بیشتر است. این موضوع را می توان به سهولت تشکیل پیوند ئیدروژنی درون مولکولی دوایزومرات تو (به علت نزدیکی بودن دو عامل) و مشکلتر بودن و یا عدم امکان تشکیل چنین پیوندی در ایزومر متا و یا پارا نسبت داد که به علت درگیر شدن عوامل موجود در مولکول در پیوند ئیدروژنی، پیوند بین مولکولی



با مولکولهای دیگر و از جمله با مولکول آب را مشکل و یا غیر ممکن می سازد که این عمل باعث کاهش جرم حجمی، افزایش

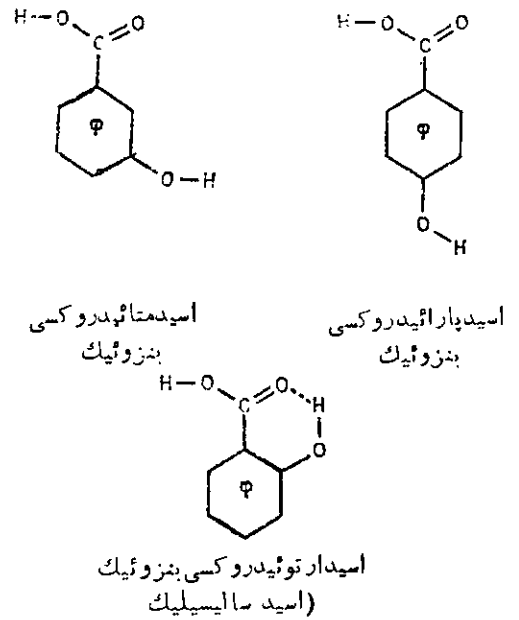


فراریت و کاهش حلالیت ایزومرات در آب، نسبت به دو ایزومر دیگری می شود.



(نیترو فئات متیل)، به علت اینکه بنیان متیل قادر به تشکیل پیوند با عامل  $NO_2$  در مولکول نیست، سه ایزومر از نظر نقطه جوش و حلالیت در حلالها، تفاوت محسوسی با یکدیگر ندارند.

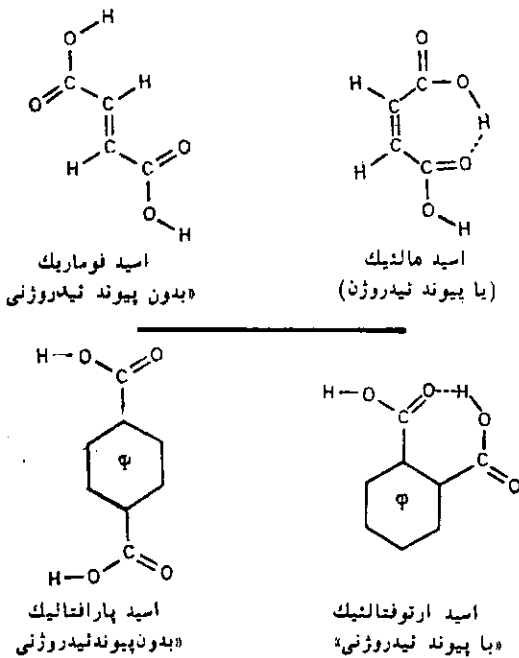
**مثال ۲ -** تشکیل پیوند نیدروژنی درون مولکولی در اسید نیدروکسی بنزوئیک - بررسی های تجربی نشان می دهد که ایزومر ارتو نیدروکسی بنزوئیک، در حلالهای کم قطبی مانند اتر، بیشتر در حلالهای قطبی نظیر آب، بسیار کمتر از دو ایزومر دیگر حل می شود. این پدیده را می توان به امکان تشکیل پیوند نیدروژنی درون مولکولی در ایزومر ارتو و درگیر شدن عوامل فنلی و اسیدی در این پیوند نسبت داد :



**مثال ۳ -** تشکیل پیوند نیدروژنی درون مولکولی در اسیدهای دی کربوکسیلیک - با بررسی مقادیر ثابتهای تفکیک چهاردی اسید کربوکسیلیک که در جدول زیر گردآوری شده است، به وضوح می توان دریافت که نسبت  $\frac{ka_1}{ka_2}$  در مورد اسید مالئیک و اسید ارتو فتالئیک از نسبت  $\frac{ka_1}{ka_2}$  در مورد اسید فوماریک (ایزومر اسید مالئیک) و یا اسید پارا فتالئیک، حدود ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ مرتبه بزرگتر است.

فرمول مولکولی اسید	نام اسید	$ka_1$	$ka_2$
$HOOC-CH=CH-COOH$ (ترانس)	اسید فوماریک	$4/6 \times 10^{-4}$	$4/1 \times 10^{-5}$
$HOOC-CH=CH-COOH$ (سیس)	اسید مالئیک	$1/2 \times 10^{-2}$	$5/9 \times 10^{-5}$
$HOOC-C_6H_4-COOH$ (پارا)	اسید فتالئیک	$3/1 \times 10^{-4}$	$1/52 \times 10^{-5}$
$HOOC-C_6H_4-COOH$ (ارتو)	اسید فتالئیک	$1/2 \times 10^{-2}$	$3/6 \times 10^{-5}$

این پدیده را می توان چنین توجیه کرد که مطابق شکلهای زیر، در اسید مالئیک و اسید ارتو فتالئیک، به علت نزدیک بودن دو عامل اسیدی در مولکول، امکان تشکیل پیوند نیدروژنی درون مولکولی وجود دارد. این عمل باعث می شود که یکی از عوامل OH به طور آزاد در مولکول باقی بماند و قطبیت آن



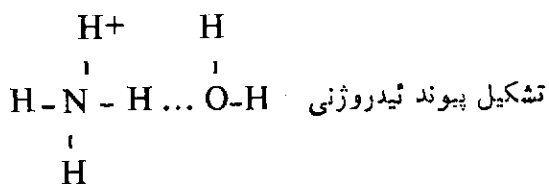
افزایش یافته و آسانتر به صورت یونی تفکیک حاصل کند. از اینرو تفکیک مرحله اول اسید بهتر انجام می گیرد. ولی به علت درگیر بودن عامل OH دوم، مولکول در پیوند نیدروژنی درون مولکولی، آزاد شدن و تفکیک یونی آن مشکلتر می باشد. از اینرو، تفکیک مرحله دوم اسید نسبتاً به سختی صورت می گیرد در نتیجه نسبت ثابت تفکیک مرحله اول به ثابت تفکیک مرحله دوم بسیار زیاد است. اما در مورد اسید فوماریک و اسید پارا فتالئیک

که امکان تشکیل پیوند ئیدروژنی درون مولکولی در آنها وجود ندارد، هر دو عامل OH، آزاد می باشد ولی به علت اینکه قطبیت پیوند OH - نسبتاً کم است، تفکیک مرحله اول چندان آسان نیست اما به علت اینکه دومین عامل، عامل OH نیز نسبتاً آزاد است، تفکیک مرحله دوم چندان مشکل نمی باشد. از اینرو، تفاوت ثابتهای  $ka_1$  و  $ka_2$  در این دو اسید نسبتاً کمتر است تا در اسید مالئیک و یا در اسید ارتوتالئیک.

تشکیل پیوند ئیدروژنی بین مولکولهای دوماه متفاوت - تأثیر پیوند ئیدروژنی در انحلال مواد در آب.

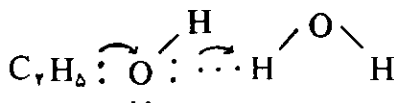
پیوند ئیدروژنی نه تنها بین مولکولهای يك نوع ماده، بلکه بین مولکولهای دوماه متفاوت که توانایی تشکیل پیوند ئیدروژنی را داشته باشند، نیز برقرار می شود. اصولاً انحلال بسیاری از مواد را در آب و یا حلالیت بسیار زیاد برخی از مواد در آب را می توان به تشکیل پیوند ئیدروژنی بین مولکولهای آب و مولکولهای آن مواد و یا آنیونها و یا کاتیونهای حاصل از تفکیک آن مواد در آب نسبت داد. مانند انحلال آمونیاک، الکل، اسیدهای آلی، آمینها و... و یا ترکیبات یونی شامل

یونهای سولفات، نترات،... و یا نمکهای آمونیم ( $NH_4^+$ ) اصولاً محلول بودن تقریباً تمام نمکهای آمونیم در آب را به



مربوط می دانند.

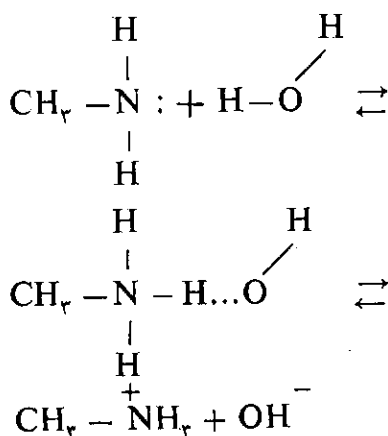
نکته ای که در اینجا توضیح آن لازم است این است که انرژی پیوند ئیدروژنی بین دو مولکول الکل بیشتر است تا بین دو مولکول آب. ولی بر اساس برخی شواهد تجربی، می توان انرژی پیوند ئیدروژنی بین مولکول آب و الکل را، هم از انرژی پیوند ئیدروژنی بین دو مولکول آب و هم از انرژی پیوند ئیدروژنی بین دو مولکول الکل بیشتر دانست. این موضوع را می توان به اثر القایی مثبت گروه اتیل نسبت داد که شرایط مناسبی برای واگذاری هر چه بهتر جفت الکترون غیر پیوندی اتم اکسیژن الکل را به ئیدروژن مولکول آب فراهم می کند.



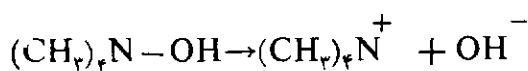
بر همین اساس است که انحلال الکل در آب (یسا عمل اختلاط الکل و آب)، معمولاً عملی گرمازا بوده و با کاهش حجم همراه است. البته این وضعیت ممکن است بر حسب نسبت مقدار آب و الکل تغییر کند. مثلاً مخلوط ۴/۴ درصد الکل و ۵/۶ درصد آب دارای فشار بخار بیشتری از الکل خالص است و آزئوتروپی تشکیل می دهد که در  $78^\circ C$  (یعنی  $173^\circ F$ ) زودتر از الکل خالص) می جوشد. این موضوع نشان می دهد که در این شرایط، تمایل به تشکیل پیوند ئیدروژنی بین مولکولهای آب و الکل، از تمایل به تشکیل پیوند ئیدروژنی بین مولکولهای آب و یا مولکولهای الکل کمتر است.

### تأثیر پیوند ئیدروژنی در خصلت بازی آمینها.

در محلولهای آبی، مولکول آمین با مولکول آب، به صورت زیر واکنش می دهد:



یعنی در محلول حاصل هم مولکول آمین و ئیدروکسید آمونیم و هم مقداری یونهای  $OH^-$  و  $CH_3NH_3^+$  وجود دارد. ولی به علت امکان تشکیل پیوند ئیدروژنی بین یونهای  $OH^-$  و  $CH_3NH_3^+$ ، غلظت یون ئیدروکسید چندان زیاد نیست ولی اگر به تدریج ئیدروژنهای آمونیاک توسط بنیان متیل استخلاف شود، امکان تشکیل این پیوند ئیدروژنی کاهش می یابد تا این که در یون تترامتیل آهونیم به صفر تقلیل می یابد. در نتیجه، یون  $OH^-$  در آن کاملاً آزاد می شود و خاصیت بازی محلول آن به شدت افزایش می یابد.



بر همین اساس بود که در سال ۱۹۱۲ مور (Moore) و وین میل (Vinmill) امکان تشکیل پیوند ئیدروژنی را پیشنهاد کرده بودند.

# اطلاعات کلی پیرامون سلولهای الکتروشیمیایی

«این مقاله در ارتباط با کتاب شیمی کلاس سوم تهیه شده است.»

دکتر حسین آقائی

قسمت دوم

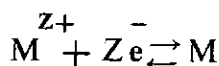
مرور کوتاهی بر انواع الکترودها و انواع پیلهای الکتروشیمیایی

در قسمت نخست این بحث با برخی مفاهیم مقدماتی مربوط به سلولهای الکتروشیمیایی و تاریخچه کوتاهی از آن آشنا شدید (شماره اول مجله، صفحات ۳۱ تا ۳۵). اکنون در این قسمت مرور کوتاهی از انواع الکترودها و انواع پیلهای الکتروشیمیایی را با شما در میان می‌گذاریم و نکاتی مربوط به چگونگی نمایش ساده پیلها و علامت نیروی الکتروموتوری آنها را توضیح می‌دهیم.

## الکترودهای نوع اول:

الکترودهای نوع اول ممکن است فلزی یا غیر فلزی

$Z+$  باشند. الکترودهای فلزی نوع اول به صورت  $M / M^{Z+}$  معرفی می‌شوند.  $M$  یک فلز مانند روی، مس، نقره و نظیر آنها است و  $M^{Z+}$  یون آن فلز می‌باشد. بار الکتریکی این یون  $Z+$  است. واکنش الکترودی چنین الکترودی به صورت زیر است:



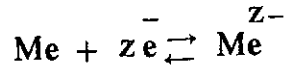
الکترودهای غیر فلزی نوع اول به صورت  $Me / Me^{Z-}$  معرفی

در حالت کلی هر پیل الکتروشیمیایی از دو الکتروود تشکیل می‌شود. هر الکتروود خود از یک تیغه فلزی که در تماس با محلول الکتروولیت مورد نظر است، به وجود می‌آید. کار مبادله الکترون با مواد واکنش دهنده توسط الکترودها صورت می‌گیرد. در برخی از الکترودها، تیغه فلزی خود به عنوان یکی از مواد واکنش دهنده است، در حالی که در برخی دیگر چنین نیست.

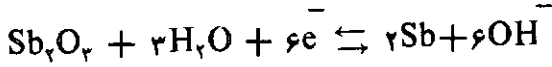
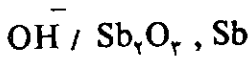
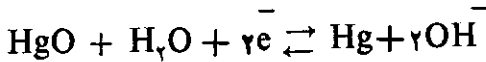
## تقسیم بندی الکترودها

معمولاً الکترودها را به نوع اول یا دوم، گازی، اکسیداسیون و احیایی و برخی انواع دیگر تقسیم بندی می‌کنند.

می شوند و واکنش الکترودی آنها مانند زیر است :



Me و Me<sup>z-</sup> به ترتیب یک غیر فلز و آنیون مربوط به آنرا نشان می دهد.



به آسانی می توان دریافت که در الکترودهای نوع اول ، هر الکتروود شامل یک ماده شیمیایی است که در تماس با یکتون می باشد. درحالی که در الکترودهای نوع دوم یا سوم هر الکتروود شامل دو یا سه ماده شیمیایی است که آنها نیز در تماس با یک نوع یون شرکت کننده در واکنش الکترودی می باشند.

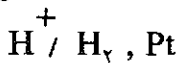
پتانسیل الکتروکی الکترودهای نوع دوم غالباً مقادیر ثابت و پایداری بوده و به آسانی قابل اندازه گیری و قابل تکرار می باشد. از همین نظر ، می توان از آنها به عنوان الکترودهای رفرنس استفاده نمود. البته باید در نظر داشت که الکترودهیدروژن به عنوان الکتروود رفرنس اصلی بوده و الکترودهای نوع دوم به شرح بالا در ردیف الکترودهای رفرنس ثانوی می باشند.

### الکترودهای گازی

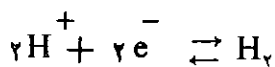
یک الکتروود گازی از یک تیغه فلزی که در تماس با یک گاز و یونهای آن در محلول است، تشکیل می شود. در اینجا تیغه فلزی فقط به عنوان رسانای الکتروسیته عمل می کند و در واکنش الکترودی شرکتی ندارد. فاز به کار رفته بایستی به عنوان کاتالیزور بتواند واکنش الکترودی را که با شرکت گاز مورد نظر و یونهای مربوط به آن صورت می گیرد تسریع نماید. معمولاً فلز پلاتین پوشیده از ذرات پلاتین سیاه (پلاتین پلاتینیزه) برای این کار بسیار مناسب است.

### الکتروود هیدروژن

الکتروود هیدروژن به عنوان یک الکتروود گازی است . این الکتروود به صورت زیر نشان داده می شود :



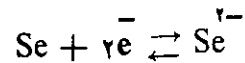
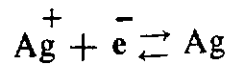
نیم واکنش الکترودی آن عبارت است از :



برای تهیه این الکتروود ، یک تیغه پلاتین پلاتینیزه را در محلول یک اسید مناسب نظیر محلول HCl قرار داده و گاز هیدروژن را با فشار مناسب از اطراف آن می گذرانند.

الکتروود Ag / Ag<sup>+</sup> نمونه ای از الکترودهای فلزی نوع

اول است و الکتروود Se<sup>2-</sup> / Se نمونه ای از الکترودهای غیر فلزی نوع اول می باشد. واکنش الکترودی آن دو به ترتیب به صورت زیر است :



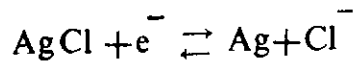
### الکترودهای نوع دوم :

یک الکتروود نوع دوم به این ترتیب به دست می آید که یک فلز را با یکی از ترکیبات کم محلولش (نظیر نمک، اکسید یا هیدروکسید کم محلول) می پوشانند و سپس آنرا در الکترولیتی که آنیون مشترک با ترکیب کم محلول به کار رفته دارد ، قرار می دهند .

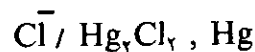
الکتروود نقره - کلرید نقره یک الکتروود نوع دوم است. برای تهیه این الکتروود، یک تیغه نقره ای را با کلرید نقره اندود داده و سپس آنرا در محلول KCl یا NaCl قرار می دهند. این الکتروود را به صورت زیر معرفی می نمایند :



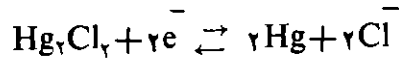
واکنش الکترودی آن عبارت است از :



الکتروود کالومل نیز یک الکتروود نوع دوم است . برای تهیه الکتروود کالومل ابتدا از خمیر جیوه و کالومل یک لوله توخالی می سازند و بعد آنرا از جیوه پر کرده و در محلول KCl که به عنوان الکترولیت می باشد، قرار می دهند. این الکتروود را به صورت زیر نشان می دهند :



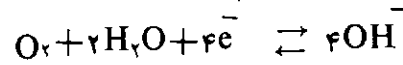
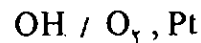
واکنش الکترودی آن عبارت است از :



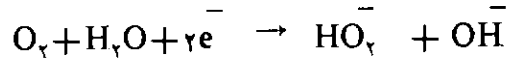
الکترودهای جیوه - اکسید جیوه و آنتیموان - اکسید آنتیموان نیز در ردیف الکترودهای نوع دوم اند.

## الکترواد اکسیژن

شرح کلی این الکترواد مانند قبل است. نمایش و نیم واکنش الکتروادی آن به صورت زیر است:



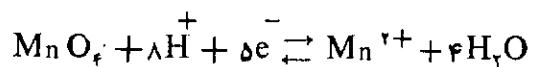
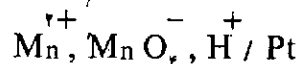
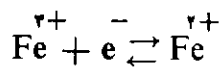
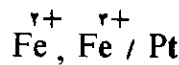
برخی از پژوهشگران نشان داده اند که علاوه بر نیم واکنش بالا، نیم واکنش زیر نیز در الکترواد اکسیژن انجام می گیرد:



## الکتروادهای اکسایش - کاهش

هرگاه يك تیغه پلاتینی را در محلولی که دارای دو نوع یون از يك عنصر است، قرار دهند، از آن يك الکترواد اکسایش - کاهش به دست می آید. عدد اکسایش عنصر مورد نظر در دو یون به کار رفته متفاوت از هم می باشد. برای مثال از قرار دادن

تیغه پلاتینی در محلول دارای یونهای  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{Fe}^{3+}$ ، يك الکترواد اکسایش - کاهش حاصل می شود. به همین ترتیب از قرار دادن يك تیغه پلاتینی در محلول اسیدی و دارای یونهای  $\text{Mn}^{2+}$  و  $\text{MnO}_4^-$ ، يك الکترواد اکسایش - کاهش به وجود می آید. نمایش الکتروادهای یاد شده و نیم واکنشهای هر يك از آنها به ترتیب، به شرح زیر است:

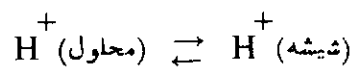


## الکترواد شیشه ای

الکترواد شیشه ای از نوعی شیشه خاص ساخته می شود.

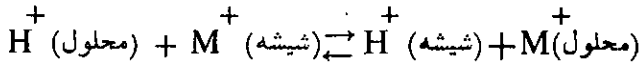
این الکترواد وقتی در تماس با محلول مورد آزمایش قرار می گیرد،

می تواند، با آن یونهای  $\text{H}^+$  مبادله نماید. در نیم واکنش الکترواد شیشه ای، برخلاف الکتروادهای قبلی، الکترونی مبادله نمی شود و به جای آن مبادله یونهای  $\text{H}^+$  صورت می گیرد.



در الکترواد شیشه ای، علاوه بر مبادله یونهای  $\text{H}^+$ ، ممکن است

یونهای فلزات قلیایی موجود در شیشه نیز به داخل محلول راه یابند.



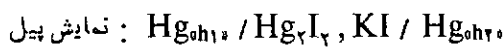
یون  $\text{M}^+$  می تواند یکی از یونهای لیتیم، سدیم و پتاسیم باشد.

## انواع پیلهای الکتروشیمیایی

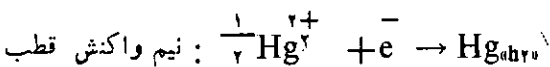
همانطوری که قبلاً اشاره شد، هر پیل از دو نیم پیل تشکیل می شود. هر نیم پیل خود شامل يك الکترواد مورد نظر است که در تماس با محلول الکترولیت مربوط به خود می باشد. در گام نخست، می توان پیلها را به سه دسته، فیزیکی - غلظتی و شیمیایی تقسیم نمود.

## پیلهای فیزیکی

جنس الکتروادهای به کار رفته در يك پیل فیزیکی، از يك نوع ماده شیمیایی است و تفاوت آنها تنها در یکی از خواص فیزیکی آنها است. برای مثال، اگر دو ستون جیوه به ارتفاعهای مختلف در تماس با يك محلول الکترولیت مناسب مثلاً  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  باشند، يك پیل فیزیکی را به وجود می آورند. ستون بلندتر قطب منفی و ستون کوتاه تر قطب مثبت پیل می شود. نیم واکنشهای چنین پیلی به صورت زیر است:



منفی یا ستون بلندتر



مثبت یا ستون کوتاه تر



$h_1 > h_2$  داریم را می رساند و داریم

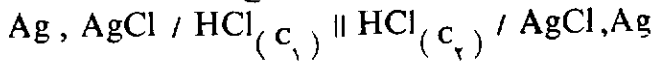
نیروی الکتروموتوری پیلی از این نوع، در موقعی که اختلاف ارتفاع دو ستون جیوه در حدود ۱۱۳ سانتیمتر باشد، در حدود ۲۱ میکروولت است.

نوعی دیگر از پیلهای فیزیکی آن است که دو الکترواد به کار رفته در آنها از آلوتروپهای مختلف يك عنصر باشد. این دو الکترواد با محلول یا مذاب یکی از نمکهای آن عنصر در تماس می باشند. نمایش این نوع پیلها به صورت زیر است:



به عنوان مثال  $\text{M}\beta$  و  $\text{M}\alpha$  آلوتروپهای يك فلز هستند و  $\text{MA}$  نمکی از آن فلز می باشد.

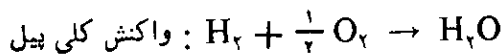
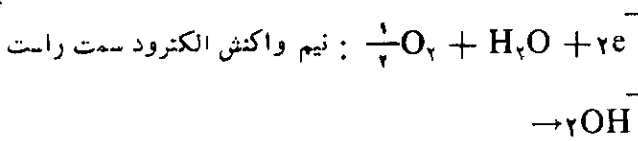
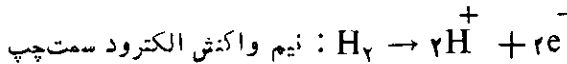
پیل زیر نیز يك پیل غلظتی نوع دوم می باشد:



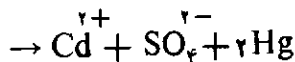
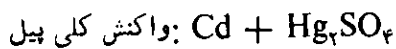
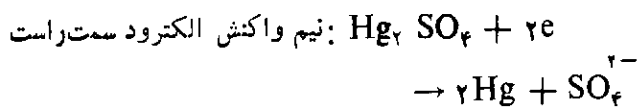
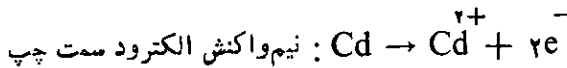
### پیل‌های شیمیایی

پیل‌های شیمیایی خود به ساده و پیچیده تقسیم می شوند.

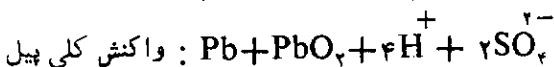
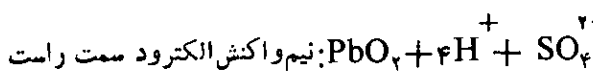
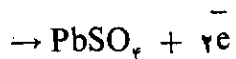
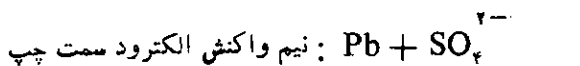
يك پیل شیمیایی ساده آن است که یکی از الکترودهای آن نسبت به کاتیون موجود در الکترولیت پیل، و الکتروود دیگر نسبت به آنیون آن الکترولیت برگشت پذیر باشد. پیل شیمیایی زیر نمونه‌ای از پیل‌های شیمیایی ساده است:



پیل وستون (Weston cell) نیز يك پیل ساده است.



باتریهای سربی نیز در ردیف پیل‌های شیمیایی ساده می باشند:



در پیل‌های شیمیایی پیچیده شرایط بالا برقرار نیست.

برای مثال پیل دانیل در ردیف یکی از پیل‌های شیمیایی پیچیده است.

در واکنش‌های کلی پیل‌های فیزیکی، ماده شیمیایی مورد نظر از يك الکتروود به الکتروود دیگر جابه جا می شود. در این جابه جایی، ماده از الکتروودی که در آن دارای پتانسیل بیشتری است و در نتیجه دارای پایداری کمتری است به الکتروودی که در آن دارای پتانسیل کمتری است و در نتیجه دارای پایداری بیشتری است منتقل می شود. اختلاف انرژی پتانسیل آن ماده در دو الکتروود به صورت انرژی الکتریکی در پیل ظاهر می شود.

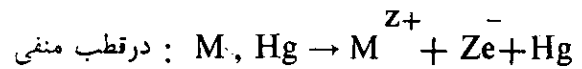
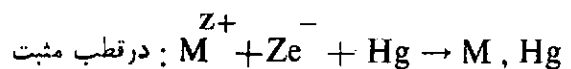
### پیل‌های غلظتی

دو الکتروود به کار رفته در يك پیل غلظتی از لحاظ خواص فیزیکی و کیفیت ساختمان شیمیایی و ماهیت واکنش الکتروودی شبیه هم هستند؛ اما فعالیت یا غلظت یکی از اجزاء شرکت کننده در واکنش الکتروودی یا چندتای آنها باهم متفاوت است. پیل‌های غلظتی خود بر دو نوع اند. پیل‌های غلظتی نوع اول و نوع دوم.

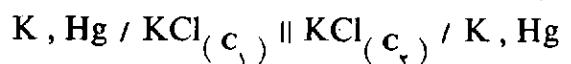
در پیل‌های غلظتی نوع اول، دو الکتروود با طبیعت شیمیایی یکسان، اما با فعالیت‌های متفاوت، در یک نوع محلول الکترولیت قرار می گیرند. برای مثال دو الکتروود پیل ممکن است از ملغمه يك فلز تشکیل شود، اما غلظت فلز در یکی از ملغمه‌ها بیشتر از دیگری باشد. مانند پیل زیر:



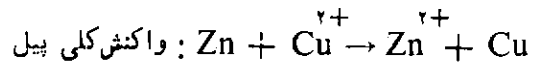
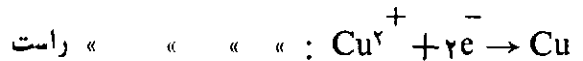
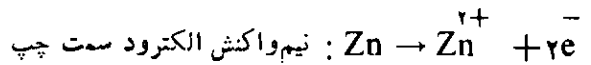
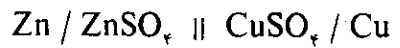
M فلزی است که با جیوه ملغمه داده است و MA نمکی از آن فلز است. الکتروودی که غلظت فلز در آن بیشتر است قطب منفی پیل می شود و الکتروود دیگر قطب مثبت آن. نیم واکنش‌های الکتروودی پیل به صورت زیر است:



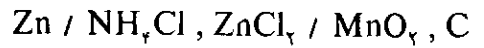
در پیل‌های غلظتی نوع دوم، دو الکتروود کاملاً مشابه در يك نوع الکترولیت که غلظت آن در اطراف دو الکتروود، متفاوت است قرار می گیرد. برای مثال پیل زیر از این نمونه است:



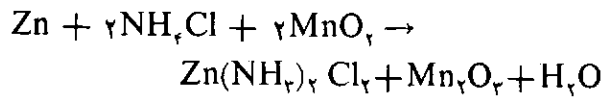
K, Hg ملغمه پتاسیم است. غلظت پتاسیم در آن، در دو الکتروود یکسان است. KCl الکترولیت مورد نظر است که غلظت آن در يك الکتروود بیش از الکتروود دیگر است. برای مثال  $c_1 > c_2$  می باشد. (c معرف غلظت محلول KCl است در ضمن KCl از محیط غلیظتر به محیط رقیق تر انتقال می یابد.



پیل لکلانسه نیز یک پیل شیمیایی غیر ساده می باشد.



واکنش کلی این پیل ممکن است به صورت زیر باشد:



### پیل‌های سوختی (Fuel cells)

پیل‌های سوختی از نوع پیل‌های شیمیایی می باشند. در این نوع پیل‌ها، انرژی شیمیایی ذخیره شده در مواد سوختی مستقیماً به انرژی الکتریکی تبدیل می شود. در سال‌های اخیر پیل‌های سوختی مورد توجه عده زیادی از محققان و پژوهشگران قرار گرفته است و گام‌هایی در طرح و تکمیل آنها برداشته شده است. اهمیت پیل‌های سوختی از این نظر است که در آنها راندمان تبدیل انرژی الکتریکی بسیار بالا و رضایتبخش می باشد. و از همین رو انتظار می رود که در تکنولوژی آتی، به مقیاس گسترده‌ای از آنها برای تأمین انرژی الکتریکی مورد نیاز، استفاده شود.

مواد اولیه‌ای که در پیل‌های سوختی مصرف می شوند، معمولاً از نوع همان موادی است که در گرم کننده‌های حرارتی و موتورهای درون سوز به عنوان سوخت به کار می روند. انرژی شیمیایی این مواد سوختی، وقتی که در گرم کننده‌های حرارتی و در موتورهای درون سوز می سوزند، به صورت گرما ظاهر می شود. گرما یا انرژی گرمایی، همان انرژی جنبشی مولکول‌های در حال جنب و جوش است. این جنبشها و انرژی مربوط به آنها کاملاً نامنظم و اتفاقی و بدون جهت خاص می باشد. هر گاه بخواهیم انرژی مذکور را به انرژی الکتریکی که انرژی جهت داری است، تبدیل کنیم، فقط قسمت کمی از آن قابل تبدیل است و بقیه به همان صورت اولیه باقی می ماند؛ به طوری که راندمان این تبدیل ممکن است کمتر از ۲۰٪ باشد. انرژی گرمایی + محصول واکنش → اکسیژن + مواد سوختی

انرژی الکتریکی → انرژی مکانیکی → گرما → انرژی شیمیایی  
 در هر یک از مراحل تبدیل انرژی به شرح بالا، مقداری از انرژی تلف می شود، به طوری که انرژی الکتریکی حاصل از مرحله (III)، در مقایسه با انرژی شیمیایی اولیه، ناچیز

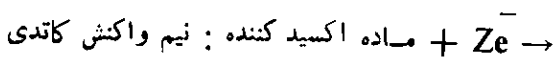
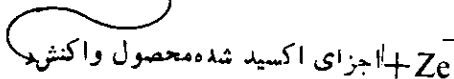
بوده و شاید کمتر از ۱۰٪ آن باشد.

اما همانظوری که گفتیم، پیل‌های سوختی، دستگاههایی هستند که در تبدیل انرژی به شرح بالا، مانع اتلاف انرژی شده و در معیار عملی راندمان تبدیل انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی را به بیش از ۶۰٪ الی ۷۰٪ می رسانند. از لحاظ نظری، ممکن است تمام انرژی شیمیایی یک واکنش قابل تبدیل به انرژی الکتریکی باشد، اما زمان تبدیل آن بسیار طولانی است و مقرون به صرفه نخواهد بود.

واکنش کلی یک پیل سوختی، عموماً به صورت زیر است:

انرژی + محصول واکنش → ماده اکسیدکننده + ماده سوختی؛  
 این واکنش کلی خود حاصل دونیم واکنش است که هر یک از آنها، در یکی از الکترودهای پیل انجام می گیرد.

ماده سوختی : نیم واکنش آندی



اجزای احیا شده محصول واکنش

الکترونهای حاصل، از طریق مدار خارج به سمت کاتد روانه می شوند و در بین راه، کار الکتریکی لازم را انجام می دهند.

کارماکزیمومی (Wel(max)) که از صورت گرفتن واکنش پیل حاصل می شود، برابر است با:

$$\text{Wel(max)} = -\Delta G$$

( $\Delta G$ ) تغییر انرژی آزاد گیبس واکنش را می رساند. در اینجا کاری که پیل انجام می دهد یک مقدار مثبت در نظر گرفته شده است) از طرف دیگر این کارماکزیموم، برابر است با:

$$\text{Wel(max)} = -\Delta G = +ZFE$$

E نیروی الکتروموتوری پیل است، F عدد فارادی می باشد و Z تعداد مول الکترونهای جابجا شده در واکنش کلی پیل را می رساند. بد نیست بدانید که F بار الکتریکی یک مول الکترون است. چون بار الکتریکی یک الکترون برابر با  $1.6022 \times 10^{-19}$  کولمب است. پس مقدار F برابر می شود با:

$$F = 1.6022 \times 10^{-19} \times 6.02 \times 10^{23} \\ = 96485 \text{ C/mole}$$

علاوه بر آن می دانیم:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = Q_p - T\Delta S$$

Qp گرمای واکنش در فشار ثابت است که با تغییر انتالپی واکنش  $\Delta H$  مساوی است.  $\Delta S$  تغییر انتروپی واکنش پیل را نشان می‌دهد.

با در نظر گرفتن رابطه‌های بالا، رابطه زیر به دست می‌آید:

$$W_{el(max)} = ZFE = -\Delta G = T\Delta S - Q_p$$

به طوری که دیده می‌شود، کارماکزیموم پیل با گرمای واکنش پیل مساوی نیست. اگر  $\Delta S$  واکنش مثبت باشد، یعنی واکنش پیل با افزایش بی‌نظمی اجزای شرکت کننده در آن همراه باشد، قدرمطابق کارماکزیموم پیل بیشتر از گرمای واکنش خواهد شد و در حالت عکس، کمتر از آن خواهد شد (در این مقایسه فرض شده است که واکنش پیل گرمازا بوده و در نتیجه  $Q_p$  یک مقدار منفی می‌باشد).

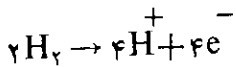
در طراحی پیل‌های سوختی بایستی نکات اساسی زیر مورد توجه قرار گیرد:

۱- توان الکتریکی پیل علاوه بر نیروی الکتروموتوری آن، بایستی در حدی باشد که کار پیل از نظر اقتصادی مقرون به صرفه باشد برای افزایش توان الکتریکی پیل، بایستی از کاتالیزورهای مناسب استفاده نمود و علاوه بر آن سطح الکترودها را هم تا آنجا که ممکن است افزایش داد. امروزه با استفاده از آندهای هیدروکربنی، پیل‌هایی از نوع (هوا / هیدروکربن) می‌سازند. الکترودهای به کار رفته در آنها، معمولاً از پلاتین است و الکترولیت آنها شامل محلول اسید فسفریک غلیظ می‌باشد. توان اینگونه پیلها، در دماهای نزدیک به  $100^\circ C$  در حدود  $0.1 \text{ W/cm}^2$  می‌باشد.

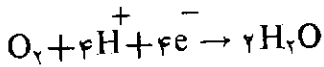
در پیل سوختی (اکسیژن / هیدروژن)، مبادله الکترون در نیم پیل هیدروژن آسان انجام می‌گیرد. اما این مبادله در نیم پیل اکسیژن به سختی انجام می‌شود و از مقدار  $10^{-1} \text{ A/cm}^2$  تجاوز نمی‌نماید.

نیم واکنشهای یک پیل سوختی هیدروژن - اکسیژن که

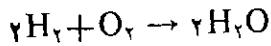
الکترولیت آن محلول یک نیم واکنش آندی



نیم واکنش کاتدی

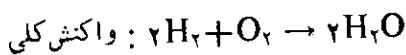
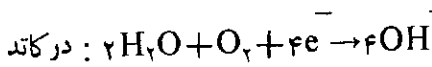
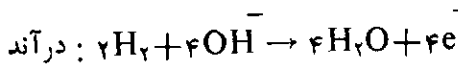


در نتیجه واکنش کلی پیل عبارت است از:



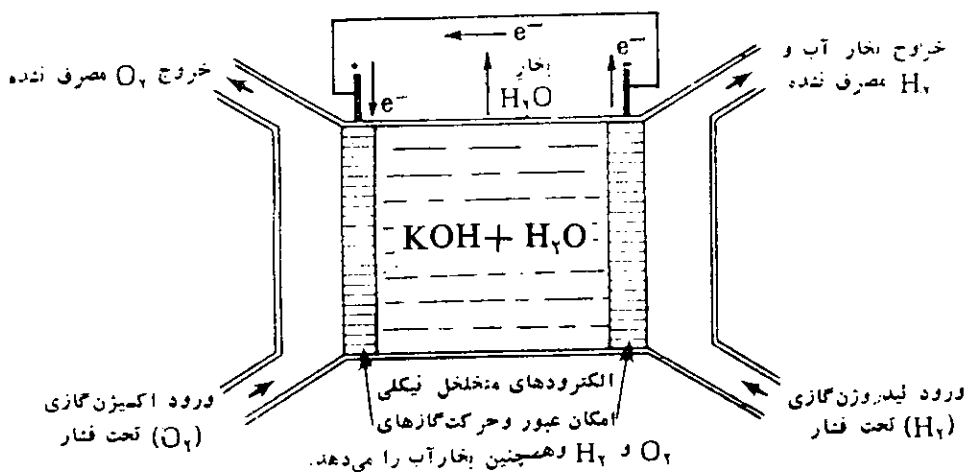
نیروی الکتروموتوری تعادلی این پیل برابر با  $1/229$  ولت می‌باشد.

الکترولیت پیل سوختی (اکسیژن / هیدروژن) ممکن است محلول یک هیدروکسید مانند سود یا پتاس باشد (شکل زیر) در این حالت، نیم واکنشها به صورت زیر می‌باشند:



واکنش کلی

۲- شرایط فیزیکی مواد واکنش دهنده و حاصل بایستی طوری باشد که بتوانند به صورت یک جریان به داخل پیل راه یافته و از آن خارج شوند. (مواد واکنش دهنده از خارج به داخل پیل جریان یابد و مواد حاصل از داخل آن خارج شود) پیل سوختی، در این شرایط، می‌تواند برای زمانی طولانی کار کند. مواد به صورت گاز و احياناً مایع برای این منظور مفید هستند. واکنش پیل، علاوه بر آن، بایستی به طور قابل ملاحظه‌ای انرژی زا باشد، تا نیروی الکتروموتوری پیل قابل توجه گردد.





در جدول زیر، برخی مواد شیمیایی که از آنها در تهیه پیل‌های سوختی استفاده می‌شود، به همراه مشخصات ترمودینامیکی آنها ذکر شده است.

واکنش	$\Delta G^\circ \text{ kJ/mole}$	$\Delta H^\circ \text{ kJ/mole}$	دک E
$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	-237/2	-285/9	1/229
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-818/0	-890/4	1/060
$\text{CH}_3\text{OH} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-706/9	-764/0	1/222
$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	-137/3	-110/5	0/712

خلل و فرج کمتری است و طرف دیگر آن که در تماس با گاز مورد نظر است، دارای خلل و فرج بسیار زیادی می‌باشد. کاتالیزور به کاررفته در این پیلها، در خلل و فرج آن بخشی از الکتروده که متوجه گاز است، جای می‌گیرد.

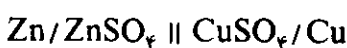
به عنوان نتیجه کلی می‌توان انتظار داشت که در آینده از پیل‌های سوختی، به میزان بسیار گسترده‌ای در راه تأمین انرژی الکتریکی از انرژی شیمیایی ذخیره شده، در مواد سوختی، استفاده شود. در این میان، ممکن است که از اکسیداسیون باقیمانده جانوران و گیاهان دریایی توسط آنزیمها، برای این منظور استفاده شود.

### برخی قراردادهای بین‌المللی درباره الکترودها و پیل‌های الکتروشیمیایی:

اتحادیه بین‌المللی شیمی محض و کاربردی (IUPAC) در گردهم‌آیی اعضای شرکت کننده در استکهلم در سال ۱۹۵۳، قراردادهای زیر را در مورد سیستم‌های الکتروشیمیایی مورد توافق قرارداد و توصیه نمود که همه کشورهای جهان آنها را در نوشته‌های علمی خود به کار بندند.

الف: ترتیب نوشتن اجزاء يك سیستم الکتروشیمیایی  
ترتیب نوشتن اجزای يك سیستم الکتروشیمیایی به صورت زیر تعیین شده است:

- ۱) ماده شیمیایی تشکیل دهنده یکی از الکترودها.
- ۲) محلولی که با آن در تماس است.
- ۳) محلولی که با الکتروده دیگر در تماس است.
- ۴) ماده شیمیایی تشکیل دهنده الکتروده دیگر. در این ترتیب، هر الکتروده توسط يك خط قائم از محلولش جدا می‌شود و هر دو محلول مجاور هم یا توسط دو خط قائم موازی ( || ) یا دو خط بریده بریده موازی ( || ) از هم جدا می‌شوند. وقتی دو محلول با علامت || از هم جدا می‌شوند، به این معنی است که پتانسیل ناشی از تماس دو محلول با هم، به کلی حذف گردیده است. در حالی که علامت ||| به این معنی است که پتانسیل مذکور برقرار بوده و اقدامی برای حذف آن انجام نگرفته است. به عنوان مثال پیل دانیل بر اساس دستورهای بالا به صورت زیر نوشته می‌شود:



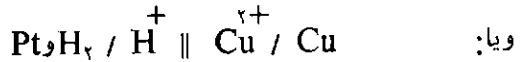
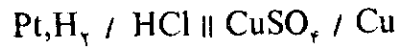
۳- الکترولیت مورد استفاده بایستی در عین پایدار بودن، از هدایت الکتریکی بالایی برخوردار باشد و علاوه بر آن باعث خورده شدن الکترودها یا ظرف الکترولیت نیز نشود. فراهم ساختن چنین شرایطی بسیار دشوار است. از همین رو تاکنون بیش از چند نوع پیل سوختی مناسب ساخته نشده است.

۴- واکنش‌های الکترودی از نظر الکتروشیمیایی بایستی بسیار فعال باشند. یکی از راه‌های افزایش فعالیت، افزایش دادن دما است. برای مثال می‌توان از پیل‌های سوختی (اکسیژن هیدروکربن) یا (اکسیژن مونوکسید کربن) در دماهای  $400^\circ\text{C}$  تا  $900^\circ\text{C}$  استفاده نمود. الکترولیت به کار رفته در این پیلها، ممکن است هیدروکسیدهای مذاب یا کربناتهای مذاب باشد. معمولاً، کار کردن در دماهای بالا، به سبب اشکالات تکنیکی دشوار است از همین رو بیشتر محققان کوشش می‌کنند تا از پیل‌های سوختی که در دماهای کمتر از  $100^\circ\text{C}$  بازدهی خوبی دارند استفاده نمایند. برای سرعت بخشیدن به واکنش پیل‌های سوختی در دماهای پایین، از کاتالیزورهای مناسب استفاده می‌شود.

در حال حاضر پیل‌های سوختی (اکسیژن - هیدروکربن) که در دماهای پایین (کمتر از  $100^\circ\text{C}$ ) کار می‌کنند، دارای شدت جریان‌هایی در حدود  $300 \text{ mA/cm}^2$  و توان ویژه  $200 \text{ W/kg}$  می‌باشند.

الکترودهای به کاررفته در پیل‌های سوختی، مثلاً در پیل (اکسیژن / هیدروژن) در دماهای معمولی، از فلزهایی (غالباً از نیکل) با خلل و فرج زیاد ساخته می‌شوند. معمولاً آن طرفی از الکتروده که در تماس با محلول الکترولیت می‌باشد، دارای

هر گاه الکتروود یا محلولی شامل چند ماده شیمیایی متفاوت باشد، بایستی آنها را با کاما (,) از هم جدا کرد. برای مثال پیل حاصل از الکتروود هیدروژن و مس به صورت زیر نوشته می شود :



در پیل  $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{I}_2, \text{KI} / \text{Hg}$  الکتروودها از جیوه ( $\text{h}_1$ ) و دیگری ( $\text{h}_2$ ) است. و محلول الکتروولیت برای هر دو الکتروود  $\text{KI}, \text{Hg}_2\text{I}_2$  می باشد که توسط يك کاما از هم جدا شده اند.

در پیل  $\text{Pb}, \text{PbSO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{PbO}_2, \text{Pb}$  الکتروود سمت چپ شامل سرب و سولفات سرب است که توسط يك کاما از هم جدا شده اند. محلول الکتروولیت برای هر دو الکتروود، محلول اسید سولفوریک است. و الکتروود سمت راست از دی اکسید سرب و سرب است که آنها نیز توسط يك کاما از هم جدا شده اند.

ب : علامت نیروی الکتروموتوری پیلها و پتانسیلهای الکتروودی: بنا به قرارداد پتانسیل الکتروودی استاندارد هیدروژن (S.H.E) را برابر با صفر انتخاب کرده اند. الکتروود استاندارد هیدروژن به این ترتیب تهیه می شود که يك تیغه پلاتین پلاتینیزه را در محلول اسیدی که فعالیت یونهاى  $\text{H}^+$  در آن واحد است قرار داده و سپس گاز هیدروژن را با فشار يك اتمسفر از اطراف آن عبور می دهند. دمای سیستم نیز  $25^\circ\text{C}$  می باشد.

برای تعیین پتانسیل الکتروودی الکتروود دیگر، بایستی آن را در ارتباط با الکتروود استاندارد هیدروژن قرار داد، تا از آن دو يك پیل الکتروشیمیایی به دست آید. نیروی الکتروود موتوری چنین پیلی برابر با اختلاف پتانسیل الکتروودی الکتروود آن است. چون پتانسیل الکتروودی الکتروود استاندارد هیدروژن برابر با صفر انتخاب شده است، نیروی الکتروموتوری پیل مذکور با پتانسیل الکتروودی الکتروود دوم مساوی خواهد بود.

هر گاه الکتروود به کار رفته دارای شرایط استاندارد باشد، پتانسیل الکتروودی آن معرف همان پتانسیل الکتروودی استاندارد آن خواهد بود. در اینجا منظور از شرایط استاندارد آن است که دمای سیستم  $25^\circ\text{C}$  باشد، فعالیت هر يك از اجزای شرکت

کننده در واکنش الکتروودی برابر با واحد باشد. و هر گاه این اجزا « به صورت گاز باشند، فشار هر يك از آنها برابر با يك اتمسفر باشد.

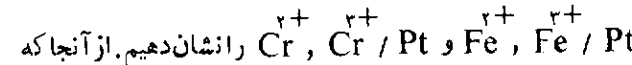
در موقع معرفی يك پیل، قاعده آن است که قطب منفی آن را در سمت چپ و قطب مثبت آن را در سمت راست بنویسند. باین حساب، نیروی الکتروموتوری هر پیل (E) برابر است با:

$$E = E_{\text{right}} - E_{\text{left}} = E_{\text{right}} - E_{\text{left}}$$

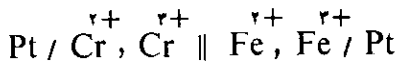
(چپ) (راست) (قطب منفی) (قطب مثبت) (پیل)

به این ترتیب در هر پیلی که به شرح بالا نشان داده شود، الکتروود سمت چپ آن قطب منفی و الکتروود سمت راست آن قطب مثبت خواهد بود.

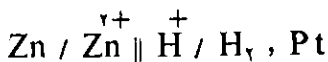
برای مثال فرض کنیم، بخواهیم پیل حاصل از دو نیم پیل



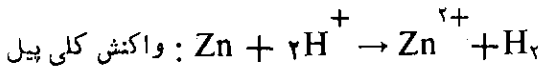
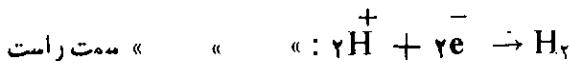
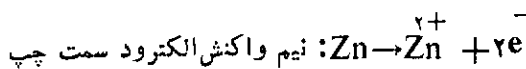
را نشان دهیم. از آنجا که تجربه نشان می دهد که نیم پیل  $\text{Pt} / \text{Cr}^{2+}, \text{Cr}$  قطب منفی پیل حاصل را تشکیل می دهد، بایستی آنرا در سمت چپ الکتروود دیگر را در سمت راست نوشت.



برای تأکید بیشتر بر روی موضوع بالا، يك بار دیگر یادآور می شویم که بنا بر يك قاعده پذیرفته شده، نیم پیلی که در سمت چپ نوشته می شود، به عنوان قطب منفی پیل می باشد و در نیم واکنش آن بایستی الکترون آزاد شود. این الکترونها از راه مدار خارج به قطب مثبت پیل جریان می یابند. و در آنجا باعث انجام نیم واکنش احیایی می شوند. به عنوان مثال نیم واکنشهای پیل:

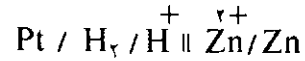


بر اساس گفته های بالا به شرح زیر است:

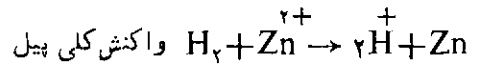
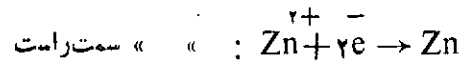
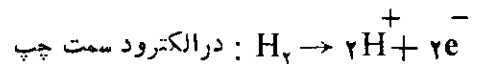


هر گاه در عمل نیم واکنشها و واکنش کلی پیل، درست مانند آنهایی که طبق قاعده بالا نوشته می شوند باشد، علامت نیروی الکتروموتوری پیل (E) مثبت خواهد بود. در غیر این صورت علامت آن منفی خواهد بود. در پیل بالا، واقعیت امر با معادلات شیمیایی نوشته شده یکی است. یعنی در عمل، اتمهای روی، به صورت یونهاى روی، در می آیند و الکترون آزاد

می کنند. این الکترونها از راه مدار خارج به نیم پیل دیگر راه می یابند و باعث احیای یونهای H<sup>+</sup> و تبدیل آن به H<sub>۲</sub> می شوند. از همین رو نیروی الکتروموتوری پیل مذکور به صورت یک مقدار مثبت در نظر گرفته می شود. حال اگر به جای پیل بالا، پیلی به صورت زیر در نظر بگیریم،



می بینیم که در آن، الکترویدروژن به عنوان قطب منفی است و الکترو روی، به عنوان قطب مثبت می باشد. نیم واکنشها و واکنش کلی چنین پیلی بنا به قرارداد بایستی به صورت زیر باشد:



همانطوری که می دانیم، در عمل چنین نیم واکنشهایی انجام نمی گیرد. بلکه عکس آنها اتفاق می افتد. از این رو بایستی نیروی الکتروموتوری پیل مذکور یک مقدار منفی باشد.

به طور کلی هر گاه واکنشی که با رعایت قاعده «سمت چپ قطب منفی» برای پیل می نویسیم، با واکنشی که عملاً در پیل صورت می گیرد یکی باشد، علامت E<sup>°</sup> پیل مثبت است.

### پتانسیل های استاندارد الکترونی و علامت جبری آنها :

پتانسیل الکترونی الکترودهای استاندارد از راه مقایسه آنها با الکترو استاندارد هیدروژن به دست می آید. در این مقایسه، بنا به قاعده مورد قبول IUPAC، بایستی الکترو استاندارد هیدروژن، همواره به عنوان قطب منفی و الکترو مورد مقایسه به عنوان قطب مثبت پیل حاصل از الکترو هیدروژن و الکترو دیگر در نظر گرفته شود. حال با توجه به رابطه:

$$E^{\circ}(\text{چپ}) = E^{\circ}(\text{راست}) - E^{\circ}(\text{قطب منفی}) \quad \text{E}^{\circ}(\text{قطب مثبت}) \quad \text{(پیل)}$$

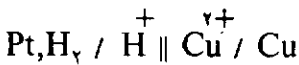
و با در نظر گرفتن  $E^{\circ}(\text{راست}) = 0$ ، رابطه زیر به دست می آید:

$$E^{\circ}(\text{الکترو مورد نظر}) = E^{\circ}(\text{راست}) = E^{\circ}(\text{پیل})$$

پتانسیل های استاندارد که از این راه به دست می آیند به نام پتانسیل های استاندارد احیایی نسبت به هیدروژن مشهورند. زیرا همان طوری که گفته شد، الکترو مورد مقایسه به عنوان قطب مثبت پیل و الکترو استاندارد هیدروژن به عنوان قطب

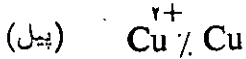
منفی آن می باشد. در واکنش چنین پیلی، الکترون از S.H.E به طرف الکترو دیگر پیل جریان یافته و باعث انجام نیم واکنش احیایی در آن شود. حال مانند آنچه که قبلاً هم گفته شد، اگر در عمل نیز الکترون از S.H.E به طرف الکترو مورد مقایسه جریان یابد علامت

E<sup>°</sup> پیل و در نتیجه علامت E<sup>°</sup> الکترو مورد مقایسه مثبت است. اگر خلاف آن واقع شود علامت E<sup>°</sup> الکترو مورد بحث منفی خواهد بود. برای مثال وقتی الکترو استاندارد مس را در ارتباط با الکترو استاندارد هیدروژن قرار می دهیم، تجربه نشان می دهد که الکترون از نیم پیل هیدروژن به نیم پیل مس جریان می یابد. از این رو هم علامت E<sup>°</sup> پیل

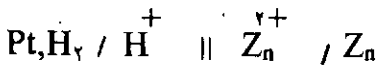


و هم علامت E<sup>°</sup> الکترو استاندارد مس مثبت می باشد. مقدار E<sup>°</sup> این پیل در عمل، برابر ۰/۳۳۷ ولت اندازه گیری شده است. پس :

$$E^{\circ} = E^{\circ}(\text{پیل}) = + 0.337 \text{ ولت}$$



بر عکس وقتی نیم پیل استاندارد روی را در ارتباط با S.H.E قرار می دهیم، در عمل مشاهده می کنیم که الکترون از نیم پیل روی به طرف نیم پیل هیدروژن جریان می یابد. پس بایستی علامت E<sup>°</sup> پیل مربوط به آن یعنی :



و هم علامت E<sup>°</sup> الکترو استاندارد روی را منفی در نظر بگیریم. مقدار E<sup>°</sup> این پیل در عمل، برابر ۰/۷۶۲۷ ولت اندازه گیری شده است. پس :

$$E^{\circ} = E^{\circ}(\text{پیل}) = - 0.7627 \text{ ولت} = E^{\circ}(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})$$

E<sup>°</sup> الکترودهای استاندارد دیگر نیز به همین ترتیب تعیین شده است و در جدولی شبیه جدول ضمیمه جمع آوری گردیده است.



\* منابع علمی ای که در نگارش این قسمت از مطالب مربوط به سیستم های الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفته است، همانهایی است که در تهیه قسمت اول این بحث مورد استفاده واقع شده اند. مشخصات منابع مذکور در صفحه ۳۵ شماره اول این مجله ذکر شده است.

در محلول اسیدی

Half Reaction	E° (volts)
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	-3.045
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	-2.925
$Rb^+ + e^- \rightleftharpoons Rb$	-2.925
$Cs^+ + e^- \rightleftharpoons Cs$	-2.923
$Ra^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ra$	-2.916
$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba$	-2.906
$Sr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sr$	-2.888
$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$	-2.866
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	-2.714
$Ce^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ce$	-2.483
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	-2.363
$Be^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Be$	-1.847
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1.662
$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$	-1.180
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0.7628
$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$	-0.744
$Ga^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ga$	-0.529
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0.4402
$Cr^{+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0.408
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$	-0.4029
$PbSO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$	-0.3588
$Tl^+ + e^- \rightleftharpoons Tl$	-0.3363
$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co$	-0.277
$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3PO_3 + H_2O$	-0.276
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	-0.250
$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	-0.136
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0.126
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0.0000
$S + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S$	+0.142
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0.15
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$	+0.172
$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	+0.2222
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	+0.337
$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons S + 3H_2O$	+0.450
$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu$	+0.521
$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0.5355
$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	+0.564
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	+0.6824
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0.771
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg$	+0.788
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+0.7991
$2NO_3^- + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons N_2O_4 + 2H_2O$	+0.803
$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$	+0.854
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	+0.920
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	+0.96
$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1.0652
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.229
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+1.23
$Tl^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Tl^+$	+1.25
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.33
$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1.3595
$Au^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Au^+$	+1.402
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	+1.455
$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au$	+1.498
$Mn^{3+} + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$	+1.51
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.51
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$	+1.61
$2HOCl + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2H_2O$	+1.63
$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$	+1.682
$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au$	+1.691
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	+1.695
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.776
$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	+1.808
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	+2.01

این مقاله

در ارتباط با کتاب شیمی کلاس چهارم تهیه شده است.

از بین انواع مختلف واکنشهای جانشینی الکتروفیلی، مکانیسم واکنشهای نیتراسیون بر روی ترکیبات آروماتیک بیش از سایر واکنشها مورد بررسی قرار گرفته است. نکاتی که در مورد این مکانیسم مطرح می شوند، می توانند کم و بیش در مورد سایر واکنشهای مشابه نیز مورد استفاده قرار گیرند.

معلوم شده است که الکتروفیل حمله کننده در این واکنشها اغلب یون نیترونیوم  $NO_2^+$  است. چون این کاتیون جزو معرفهای معمولی آزمایشگاهی نیست، قبل از آنکه آن را در مکانیسم واکنشهای نیتراسیون شرکت دهیم، بایستی از حضور آن در محیطی که این واکنشها در آن انجام می گیرند، اطمینان حاصل کنیم.

مطالعه ساختمانی دو ترکیب پرکلرات نیترونیوم  $NO_2^+ClO_4^-$  و پنتوکسید نیتروژن  $N_2O_5$  به کمک اشعه X در کریستالوگرافی، دلایل قانع کننده ای در این مورد به دست داده است. ترکیب اول شامل یون پرکلرات،  $ClO_4^-$ ، و ترکیب

دوم دارای یون نیترات،  $NO_3^-$ ، است. علاوه بر این، هر دو ترکیب دارای یک جزء خطی سه اتمی هستند. از استوکیومتری (ترکیب درصد عناصر در فرمول شیمیایی) این دو جسم چنین نتیجه می شود که این جزء بایستی یون  $NO_2^+$  باشد. در نتیجه،

این دو ترکیب را می توان به ترتیب به صورت  $NO_2^+ClO_4^-$  و  $NO_2^+NO_3^-$  (یعنی پرکلرات نیترونیوم و نیترات نیترونیوم) نمایش داد.

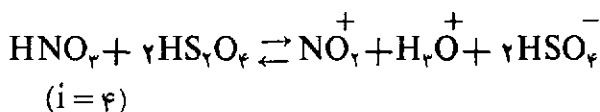
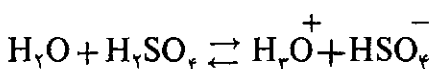
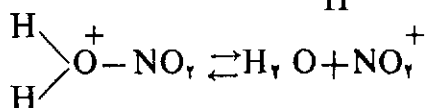
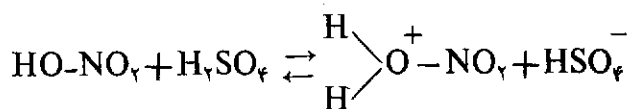
علاوه بر دو ترکیب بالا، نمکهای نیترونیوم دیگری را نیز می شناسیم که همگی از اسیدهای بسیار قوی مشتق شده اند.

# مکانیسم واکنشهای نیتراسیون در ترکیبات آروماتیک

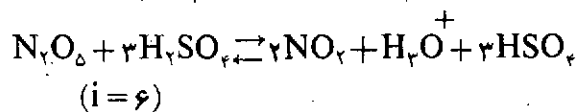
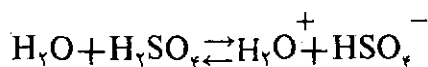
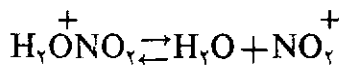
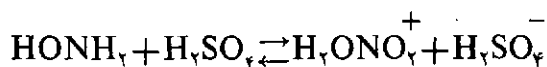
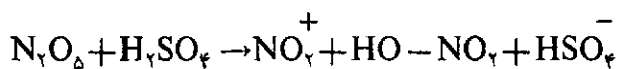
دکتر علی سیدی

اسید نیتریک در اسید سولفوریک غلیظ به صورت زیر یونیزه

می شود:



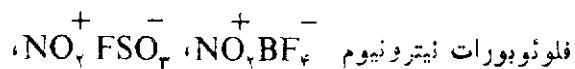
به همین ترتیب، ضریب واکنش برای محلولهای  $\text{N}_2\text{O}_5$  در اسید سولفوریک غلیظ به شش نزدیک است که نشان می دهد واکنشهای زیر انجام می گیرند:



حال که از وجود یون نیترونیوم مطمئن شدیم، بایستی نقش آن را در واکنشهای جانشینی الکتروفیلی بر روی ترکیبات آروماتیک تعیین کنیم.

از مدتها قبل معلوم شده است که نیتراسیون ترکیباتی مانند نیتروبنزن، اسید بنزویک و اسید بنزن سولفونیک، در

از بین این نمکها می توان:



پیروسولفات نیترونیوم  $(\text{NO}_2)_2\text{S}_2\text{O}_7$  و تری سولفات (دی سولفات نیترونیوم)

نیترونیوم  $(\text{NO}_2)_2\text{S}_2\text{O}_7$  را نام برد.

اگر چه مطالعه ساختمانی دقیقی و کاملی بر روی این ترکیبات انجام نگرفته است، با وجود این، نتایج حاصل از

بررسی های طیف سنجی<sup>۲</sup> نشان می دهند که این ترکیبات نیز یقیناً دارای یون نیترونیوم هستند، زیرا طیف رامان<sup>۳</sup> هر یک از

آنها یک خط در ناحیه  $1400 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر آمی سازد این خط در طیف رامان  $\text{NO}_2^+ \text{ClO}_4^-$  و در طیف رامان مخلوط اسید نیتریک و

اسید سولفوریک غلیظ نیز مشاهده می شود. بنا بر این بایستی یک جزء یونی و یا یک جزء مولکولی مشخص در هر یک از ترکیبات بالا و همچنین در مخلوط اسید نیتریک و اسید سولفوریک غلیظ موجود باشد. چون آنیونهای موجود در این ترکیبات متفاوتند، می توان نتیجه گرفت که وجه مشترک این نمکها در کاتیون آنها است، یعنی این ترکیبات نیز مانند  $\text{NO}_2^+ \text{ClO}_4^-$  و  $\text{N}_2\text{O}_5$  دارای یون  $\text{NO}_2^+$  هستند.

علاوه بر این، اندازه گیریهای کریوسکپی<sup>۴</sup> (اندازه گیری کاهش نقطه انجماد یک حلال در نتیجه افزودن یک جسم حل شدنی) نشان می دهند که ضریب واکنش<sup>۵</sup> (تعداد اجزاء به حال محلول یون برای ترکیبات یونیزه شدنی و مولکول ترکیبات یونیزه نشدنی) برای محلول اسید نیتریک در اسید سولفوریک غلیظ، به عدد چهار بسیار نزدیک است. این نتیجه ثابت می کند که

۵ - Van't Hoff factor

۴ - Cryoscopy

۳ - Raman

۲ - Spectroscopy



اسید سولفوریک غلیظ، از قوانین واکنشهای درجه دوم پیوندی می‌کند، یعنی سرعت این واکنشها به تغییرات غلظت دو جزء (غلظت ترکیب آروماتیک و غلظت اسید نیتریک) بستگی دارد.

در اسید سولفوریک ۹۰ تا ۱۰۰ درصد، تقریباً تمام اسید نیتریک به یونهای  $\text{NO}_3^+$  تبدیل می‌شود. در نتیجه می‌توان گفت که واکنش نیتراسیون در این محلولها نسبت به ترکیب آروماتیک و نسبت به یون نیترونیوم از درجه یک (۱) است. برای مثال، معادله سرعت برای واکنش نیتراسیون نیتروبنزن به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$V = K_p [C_6H_5NO_2] [HNO_3] = K_p [C_6H_5NO_2] [NO_3^+]$$

این معادله نشان می‌دهد که کمپلکس فعال بایستی شامل یک مولکول نیتروبنزن و یک یون نیترونیوم باشد، ولی معلوم نمی‌کند که الکتروفیل حمله کننده حتماً یون نیترونیوم است، زیرا این معادله با معرف الکتروفیل دیگر (مثلاً  $\text{HNO}_3$ ،  $\text{HNO}_3$  و  $\text{NO}_2\text{HSO}_4$ ) نیز که غلظت آن در جریان انجام واکنش با  $[NO_3^+]$  متناسب باشد، مطابقت دارد. به علاوه، این معادله درباره چگونگی تشکیل یون نیترونیوم اطلاعاتی در اختیار نمی‌گذارد.

واکنش نیتراسیون در محلولهایی که محتوی مقدار کمی آب است، یعنی در محلولهایی که قدرت اسیدی معین دارند، سریعتر صورت می‌گیرد. این پدیده به صورت زیر توجیه می‌شود: در حضور اسید سولفوریک، بازهایی که می‌توانند پروتون را در جریان واکنش نیتراسیون جدا سازند عبارتند از: یون سولفات نیدروژن، خود اسید سولفوریک و در اولتوم، یون پیرو سولفات  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$ . قدرت بازی این بازها به ترتیب زیر تغییر می‌کند:

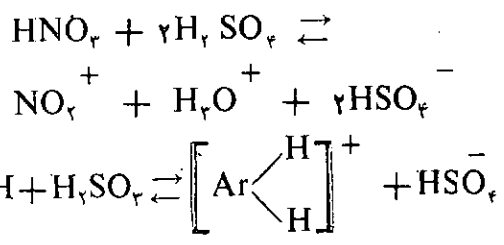


بنابراین، می‌توان انتظار داشت که بالاترین سرعت واکنش را با غلظت حداکثر یون سولفات نیدروژن، یعنی در اسید سولفوریک ۸۰٪ داشته باشیم. با وجود این، در این شرایط، مقداریونهای نیترونیوم تشکیل شده زیاد نیست و در نتیجه، بهترین غلظت اسیدی، غلظتی است که در آن محیط عمل از

یک طرف پایین‌ترین اسیدیته ممکن را داشته باشد و از طرف دیگر اسید نیتریک بتواند به طور کامل به یون نیترونیوم تبدیل شود.

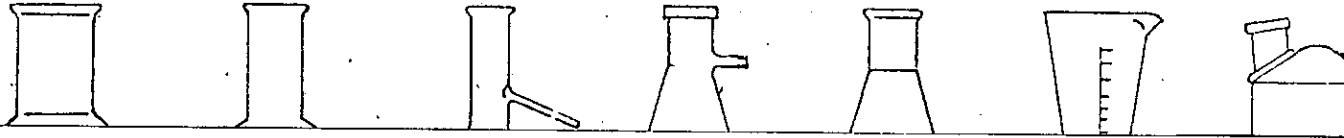
مناسب‌ترین شرایط برای اجرای واکنش نیتراسیون تا حدودی به نوع ترکیب آروماتیک بستگی دارد. برای مثال، فنل را می‌توان در اسید نیتریک رقیق نیترو کرد. نیتراسیون نیتروبنزن در اسید سولفوریک ۹۰٪ و نیتراسیون اسید  $\beta$ - نفتالن سولفونیک در اسید سولفوریک ۹۵٪ بیشترین سرعت را خواهند داشت.

وابسته بودن بهترین شرایط اسیدی به نوع ترکیب آروماتیک، از این واقعیت ناشی می‌شود که ترکیب آروماتیک در محلولهای اسیدی قوی یونیزه می‌شود و کاتیون واسطه‌ای تشکیل می‌دهد که یونهای نیترونیوم را از خود می‌راند. در نتیجه، سرعت واکنش نیتراسیون کاهش می‌یابد. بهترین شرایط اسیدی از روی رقابت بین دو واکنش تعادلی زیر تعیین می‌شود:



هر قدر تثبیت پروتون بر روی ترکیب آروماتیک مشکاتر انجام شود، به همان نسبت سرعت واکنش نیتراسیون در محلولهای اسیدی قویتری به بالاترین حد خود می‌رسد. برای مثال، فنل نسبتاً به آسانی پروتون جذب می‌کند

و یک کاتیون اوکسونیوم  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^+ \text{H}_3$  تشکیل می‌دهد. این واکنش حتی در اسید سولفوریک ۵۰٪ نیز به مقدار قابل توجه پیشرفت می‌کند. با وجود این، در این محلول، اسید نیتریک بیشتر به یونهای نیترات، یونیزه می‌شود. یونهای نیترونیوم تقریباً در اسید سولفوریک ۶۰٪ شروع به تشکیل شدن می‌کنند. بنابراین، در مورد فنل، رقابت بین واکنشهای تعادلی بالا تقریباً در این محدوده از اسیدیته شروع خواهد شد و در حقیقت، فنل در اسید سولفوریک ۶۰ تا ۷۰٪ با بیشترین سرعت نیترو می‌شود. اسیدهای  $\alpha$  - و  $\beta$  - نفتالین سولفونیک قویتر



نیتراسیون، در تمام طول مدت زمانی که واکنش پیش می‌رود، ثابت می‌ماند و وقتی تمام ترکیب آروماتیک مصرف شد، سرعت صفر می‌شود. بنابراین، سرعت واکنش نیتراسیون به وسیله یک مخلوط نیترو کننده معین، برای تمام ترکیبات این گروه برابر خواهد بود.

$$V = K_0$$

بالاخره گروه دیگری از ترکیبات آروماتیک وجود دارد که از نظر فعالیت حد واسط دو گروه قبلی قرار می‌گیرند. برای مثال، بنزن و مونو هالوبنزن‌ها از نظر سرعت واکنش نیتراسیون، بین واکنش‌های شبه درجه یک و شبه درجه صفر قرار می‌گیرند، یعنی سرعت آنها به غلظت ترکیب آروماتیک بستگی دارد ولی با آن متناسب نیست. در نتیجه، بعضی از واکنش‌های نیتراسیون در این گروه را می‌توان با انتخاب مناسب غلظت معرف و ادا کرد که از قوانین سرعت واکنش‌های شبه درجه صفر و یا شبه درجه یک پیروی کنند.

حال این پرسش مطرح می‌شود که: آیا نتایج سینتیکی متفاوت از مکانیسم‌های گوناگون ناشی می‌شوند؟ تقریباً به طور مطمئن می‌توان گفت که جواب این پرسش منفی است. زیرا اگرچه برای آسان کردن کار مطالعه، ترکیبات آروماتیک را از دیدگاه نوع شرکت آنها در واکنش‌های نیتراسیون به سه گروه تقسیم کردیم؛ با وجود این، باید توجه داشت که ویژگی‌های سینتیکی این ترکیبات به طور پیوسته تغییر می‌کند. به احتمال قوی، یک مکانیسم ساده بر هر سه دسته ترکیب حکمفرما است و نتایج سینتیکی متفاوت از اختلافی که در سرعت‌های نسبی مراحل مختلف واکنش نیتراسیون وجود دارد، ناشی می‌شود. در مورد واکنش‌هایی که سرعت آنها به غلظت ترکیب آروماتیک بستگی ندارد، ترکیب آروماتیک در مرحله‌ای بعد از مرحله آهسته (مرحله تعیین کننده سرعت) در واکنش شرکت می‌کنند.

بنابراین، مرحله آهسته بایستی همان مرحله تشکیل یک جزو واسطه فعال (یعنی گروه الکترونیل حمله کننده) باشد که در مرحله بعد به سرعت با ترکیب آروماتیک وارد واکنش می‌شود. این مطلب نشان می‌دهد که معرف حمله کننده نه خود اسید

نیتریک است و نه اسید مزدوج آن، یعنی  $H_2NO_2^+$  (تشکیل این یون از اسید نیتریک بایستی خیلی سریع باشد زیرا مستلزم یک انتقال پروتونی ساده بین دو اتم اکسیژن است)، بلکه

مطمئناً یون  $NO_2^+$  است که تشکیل شدن آن از  $HNO_3$  و

از اسید نیتریک هستند. در نتیجه، به طور طبیعی می‌توان انتظار داشت که در این موارد، کاتیون‌های آلی در اسیدیت‌های بالاتری تشکیل شوند. در واقع نیتراسیون این ترکیبات در اسید سولفوریک ۹۵٪ به سرعت حداکثر خواهند رسید.

اگر نقشی را که اسید سولفوریک غلیظ به عنوان حلال در واکنش‌های نیتراسیون بازی می‌کند، ندیده بگیریم، حضور آن مطالعه سینتیکی واکنش‌های نیتراسیون را با اشکال مواجه می‌سازد. اطلاعات ارزنده‌تری از مطالعه واکنش‌های نیتراسیون در حلال‌های آلی، نظیر اسید استیک و نیترومتان، که به سهولت ترکیبات آروماتیک مانند بنزن، تولوئن و گسیلنها را حل می‌کنند، به دست آمده است. واکنش نیتراسیون این ترکیبات در حلال‌های آلی با سرعتی انجام می‌شود که به آسانی قابل اندازه‌گیری است.

اغلب برای تخفیف اشکالاتی که در نتیجه حضور آب تولید شده در واکنش نیتراسیون ظاهر می‌شوند، مقدار زیادی اسید نیتریک غلیظ به کار می‌برند. البته با این عمل تعیین نقش سینتیکی اسید نیتریک بسیار مشکل‌تر می‌شود.

در این شرایط، ترکیبات آروماتیک (به استثناء آمینها و فنلها که مسئله‌ای جداگانه را تشکیل می‌دهند) از نظر سینتیکی در سه گروه مجزا قرار می‌گیرند.

سرعت نیتراسیون بعضی از ترکیبات آروماتیک مانند پارا-دی کلرو بنزن و بنزوآت اتیل (یعنی ترکیباتی که در واکنش‌های نیتراسیون فعالیت چندانی از خود نشان نمی‌دهند و به سختی نیترو می‌شوند) با غلظت ترکیب آروماتیک متناسب است (یعنی نسبت به آن از درجه یک است) و چون اسید نیتریک با غلظت زیاد وجود دارد، تغییرات غلظت آن در جریان واکنش ناچیز بوده و از این رو در رابطه سرعت ظاهر نخواهد شد (یعنی غلظت اسید نیتریک در ثابت  $K$  وارد می‌شود). این نوع واکنش نیتراسیون را شبه درجه یک می‌نامند:

$$V = K_1 [Ar-H]$$

در مورد ترکیباتی که فعالیت‌های بنزن هستند (مانند تولوئن، گسیلنها و پارا-کلروانیسول)، سرعت واکنش نیتراسیون به غلظت ترکیب آروماتیک بستگی ندارد. وقتی اسید نیتریک نیز با غلظت زیاد مورد استفاده قرار گیرد، واکنش نیتراسیون شبه درجه صفر خواهد بود. در این مرحله، سرعت واکنش

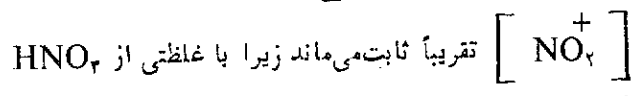
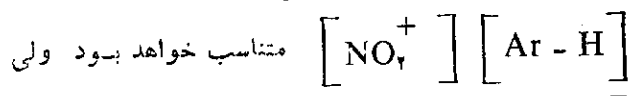




یا  $H_2NO_2^+$  مستلزم شکستن پیوند  $N-O$  است.

با وجود این، اگر از یک ترکیب آروماتیک با فعالیت کمتر استفاده شود، ممکن است مرحله حمله معرف الکتروفیل را به ترکیب آروماتیک آهسته تر کرد، به نحوی که این مرحله تعیین کننده سرعت باشد. در این صورت، مرحله تشکیل یون نیترونیوم مرحله ای سریعتر است. با وجود این، باید توجه داشت که یون نیترونیوم نمی تواند در محلول انباشته شود، زیرا از نتایج به دست آمده معلوم می شود که محلولهای اسید نیتریک در حلالهای آبی، فقط دارای مقادیر کوچکی یون  $NO_2^+$  هستند. بنابراین، تشکیل یون نیترونیوم بایستی بازگشتنی باشد.

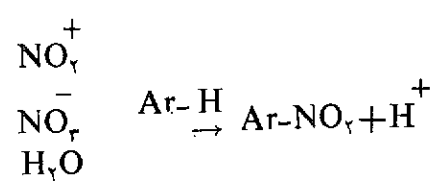
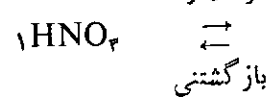
در این حالت، سرعت واکنش نیتراسیون با



که پیوسته ثابت است، در حال تعادل می باشد. در نتیجه، این واکنش شبه درجه یک خواهد بود.

چنانچه مراحل مختلف واکنش نیتراسیون را به صورت زیر نمایش دهیم:

در دومرحله



در توجیه آنها می گوئیم: اگر مرحله حمله به وسیله

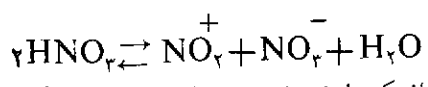
$NO_2^+$  خیلی سریعتر از مرحله بازگشتنی انجام گیرد، واکنش شبه درجه صفر خواهد بود، در صورتی که اگر واکنش بازگشتنی

سریعتر از مرحله حمله به وسیله  $NO_2^+$  اجراء شود، واکنش شبه درجه یک است. بالاخره می توان نشان داد که وقتی حمله

به وسیله  $NO_2^+$  و مرحله بازگشتنی دارای سرعتهای تقریباً مشابه باشند، واکنش نیتراسیون درجه ای میان این دو خواهد داشت که تابع غلظت ترکیب آروماتیک و غلظت اسید نیتریک است.

همان طور که در بالا نشان داده ایم، تشکیل یون نیترونیوم در دومرحله کاملاً متمایز انجام می گیرد. این نتیجه از بررسی اثر یون نیترات بر واکنش نیتراسیون شبه درجه صفر به دست می آید. افزایش یک نیترات به مقدار قابل توجه از سرعت این نوع واکنش می کاهد، ولی در خصوصیات سینتیکی آن تغییری ایجاد نمی کند.

برای روشن شدن مطلب، فرض می کنیم که یون نیترونیوم در یک مرحله بازگشتنی از  $HNO_3$  تشکیل شده باشد:



اگر چنین می بود، اضافه کردن نیترات می توانست، در نتیجه به

عقب راندن واکنش تشکیل  $NO_2^+$ ، از سرعت واکنش کلی بکاهد و این چیزی است که عملاً نیز مشاهده می شود. از طرف

دیگر، یون  $NO_3^-$  و ترکیب آروماتیک برای ترکیب شدن

با یون  $NO_2^+$  رقابت خواهند کرد و سرعت واکنش می بایستی با بالا رفتن غلظت ترکیب آروماتیک زیاد شود، زیرا با زیاد شدن غلظت ترکیب آروماتیک، احتمال ترکیب شدن یونهای

$NO_2^+$  را با آن بالا برده ایم. علاوه بر این، اضافه کردن آب نیز می بایستی اثری مشابه در به تأخیر انداختن تشکیل یونهای

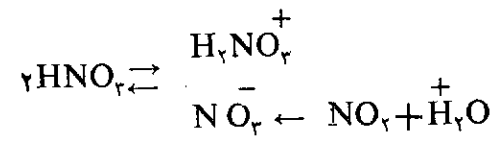
$NO_2^+$  و در نتیجه کاهش سرعت کلی واکنش نیتراسیون بر جای گذارد. ولی همان طور که قبلاً مشاهده کردیم، سرعت واکنش

نیتراسیون تولوئن، اتیل بنزن و گسیلنها، خواه نیترات اضافه کنیم و یا اینکه واکنش بدون اضافه کردن نیترات انجام گیرد، به غلظت ترکیب آروماتیک بستگی ندارد و کاهش سرعت در

نتیجه افزودن آب نیز اگر چه قابل تشخیص است؛ با وجود این بسیار ضعیفتر از اثری است که افزودن یون نیترات بر جای می گذارد. بنابراین، نتیجه می گیریم که تشکیل یون نیترونیوم

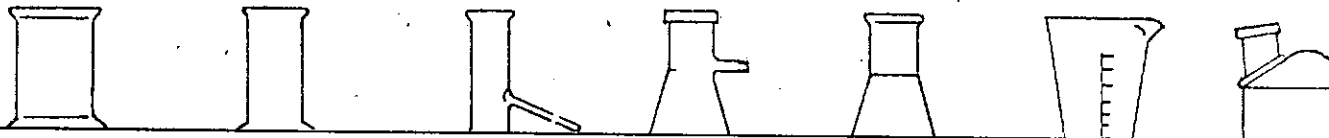
از اسید نیتریک در یک مرحله انجام نمی گیرد.

مکانیسم دومرحله ای زیر برای تشکیل یون نیترونیوم با نتایج بررسی های سینتیکی به طور قابل قبول، مطابقت دارد:

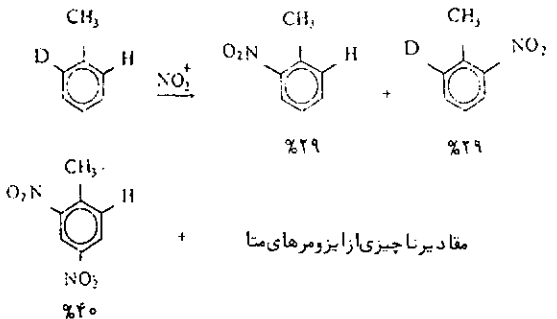


در این مورد نیز اضافه کردن نیترات، در نتیجه پیشرفت واکنش معکوس در معکوس در مرحله اول، از سرعت کلی واکنش





نسبت به گروه  $CH_3$  «نشان» شده است، نیترو می کنند، نیمی از اتمهای  $^2D$  در ارتو نیترو تولوئن به دست آمده «نشان» دارند.



این نتیجه نشان می دهد که در جبران واکنش نیتراسیون، یک پیوند  $C-D$  (یا  $C-T$ ) کاملاً شبیه یک پیوند  $C-H$  می شکند، به شرط آنکه موقعیتهای مشابهی را اشغال کرده باشند. به عبارت دیگر، جانشین کردن  $^2D$  سنگین به جای  $^1H$  معمولی، در یک موقعیت معین، تغییری در انرژی اکتیواسیون واکنش جانشینی  $^2D$  به وسیله  $NO_2^+$  در این موقعیت ایجاد نمی کند.

پیش از آنکه از بحث بالا نتیجه بگیریم، یادآور می شویم که وقتی دو اتم به یکدیگر متصل می شوند، حتی در پایین ترین حالت انرژی تیک خود، دارای حرکتی ارتعاشی خواهند بود. به این حرکت ارتعاشی، که تا صفر مطلق نیز باقی می ماند، مقداری انرژی تعلق می گیرد که به انرژی، نقطه صفر مشهور است. مقدار این انرژی برای اتمهای سبکتر بزرگتر است. برای مثال، یک  $C-H$ ، نسبت به یک پیوند  $C-D$  از همان نوع، انرژی نقطه صفر بزرگتری دارد (در حدود ۱/۲ کیلو کالری به ازای هر مولکول). در نتیجه، پیوند  $C-H$  پیوندی ضعیفتر است و با انرژی کمتر می شکند. بنابراین، اگر تشکیل یک کمپلکس فعال در واکنش نیتراسیون مستلزم این می بود که یک پیوند  $C-H$  به طور جزئی و یا کامل بشکند، تشکیل کمپلکس فعال به کم یک پیوند  $C-H$ ، آسانتر از تشکیل کمپلکس فعال به کم یک پیوند  $C-D$  صورت می گرفت و ترکیبی که دارای پیوند  $C-H$  است، سریعتر از ترکیبی که دارای پیوند  $C-D$  است، در واکنش وارد می شد، با توجه به مطالب بالا، می توان نتیجه گرفت که در واکنش نیتراسیون، به هنگام حمله یون  $NO_2^+$  به یک پیوند  $C-H$ ، کشش بسیار ناچیزی در این پیوند به وجود می آید و همان طور که قبلاً یادآور شدیم، پیوند  $NO_2^+$

می کاهد، ولی دیگر رقابتی بین یونهای نیترات و ترکیب آرو-ماتیک وجود ندارد. زیرا یونهای نیترات بر مزدوج اسید نیتريك  $H_2NO_2^+$  اثر می گذارند در صورتی که ترکیب آرو-ماتیک بر یونهای  $NO_2^+$  مؤثر واقع می شود. باز یاد کردن غلظت ترکیب آرو-ماتیک؛ تعداد مولکولهای را که در انتظار ترکیب شدن سریع با یونهای  $NO_2^+$  هستند (این یونها به آهستگی تولید می شوند) بالا برده ایم و در نتیجه، سرعت واکنش نیتراسیون، همان طور که عملاً مشاهده می شود، بدون تغییر باقی می ماند.

اجرای واکنش نیتراسیون نه تنها مستلزم متصل شدن گروه نیترو به ترکیب آرو-ماتیک است، بلکه مستلزم شکستن پیوند  $C-H$  و جدا شدن یک پروتون از آن نیز می باشد. در این جا یاد آور می شویم که واکنش نیتراسیون (مانند سایر واکنش-های جانشینی الکتروفیلی) بر روی ترکیبات آرو-ماتیک، نسبت به ترکیبات زنجیری، با سهولت بیشتری اجرا می شوند، زیرا برقراری پیوند جدید و شکستن پیوند قدیمی هر دو در یک زمان انجام نمی شود. این مطلب به وسیله بررسی های سینتیکی و به-وسیله آزمایشهایی که نشان می دهند تعویض  $^2D$  معمولی با  $^1H$  در  $NO_2^+$  (دوتریم یا تری تیم) هیچگونه تأثیری بر سرعت واکنش نیتراسیون بر جای نمی گذارد، تأیید و تقویت می شود، برای مثال، دو ترو نیترو بنزن  $C_6H_5-NO_2$  با سرعتی مشابه سرعت نیترو بنزن معمولی (در مخلوط  $H_2SO_4$  و  $HNO_3$ ) نیترو می شود و این نشان می دهد که جانشین کردن یک پیوند  $C-H$  به وسیله یک پیوند  $C-D$  در نیترو بنزن، تغییری در انرژی اکتیواسیون (فعال سازی) لازم برای حمله  $NO_2^+$  تعیین کننده سرعت است، نه مرحله تأثیر آن بر ترکیب آرو-ماتیک. اثر  $^2D$  در نیترو بنزن را به وسیله آزمایشهای مقایسه ای

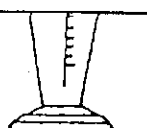
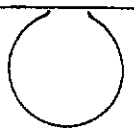
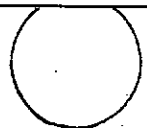
می توان نشان داد. در این آزمایشها، اثر حمله یونهای  $NO_2^+$  را به یک پیوند  $C-H$  و یک پیوند  $C-D$  (یا  $C-T$ )، که در موقعیتهای مشابه قرار گرفته باشند، مقایسه می کنند. برای مثال، وقتی بنزنی را که فقط در یک گوشه با دوتریم یا تری تیم «نشان» شده است ( $C_6H_5T$  یا  $C_6H_5D$ )، مونونیترو می کنند، یک ششم اتمهای دوتریم و یا تری تیم جدا می شوند. به همین ترتیب، وقتی تولوئن را که در آن محل ارتو

۲ - Intermediate

۱ - Zero point energy

۲ - Lebled

۱ - Hydrogen isotop effect



## علی اکبر نوروزی

این مقاله در ارتباط با فصل دوم کتاب شیمی کلاس دوم علوم تجربی ریاضی و فیزیک و بخش دوم کتاب علوم تجربی کلاس سوم راهنمایی تهیه شده است.

مقدمه - در قدیم، دانشمندان تصور می کردند که اتم غیر قابل تقسیم است و کلمه اتم که از زبان یونانی گرفته شده به همین منظور است (اتم یعنی تجزیه ناپذیر). در کتابهای قدیم از اتم به عنوان جزء لایتجزی نام می بردند. حتی دالتون (۱۸۴۴ - ۱۷۶۶) نیز فکر می کرد که اتم غیر قابل تقسیم است. ولی امروزه فکر تجزیه ناپذیر بودن اتم مردود شناخته شده و عملاً توسط دانشمندان ثابت شده است که اتم قابل شکافتن می باشد یعنی امکان دارد که هسته اتم شکافته شود.

واضح است که در واکنشهای شیمیایی (Chemical reactions)، فقط الکترون یا الکترونها می نقش اساسی داشته و هسته اتم چندان نقشی ندارد. اما در واکنشهای هسته ای (Nuclear reactions) هسته اتم دخالت داشته و اغلب به نام فیزیک هسته ای (Nuclear physics) نامیده می شود. معمولاً جهت شکافتن هسته اتم احتیاج به مقدار زیادی انرژی است ولی همیشه این طور نمی باشد و بعضی از اتمها خود به خود شکافته می شوند (هسته آنها شکافته می شود). این پدیده (شکافتن خود به خودی هسته بعضی از اتمها) را رادیو-اکتیوی طبیعی گویند.

### ۱- رادیواکتیوی طبیعی (Natural radioactivity)

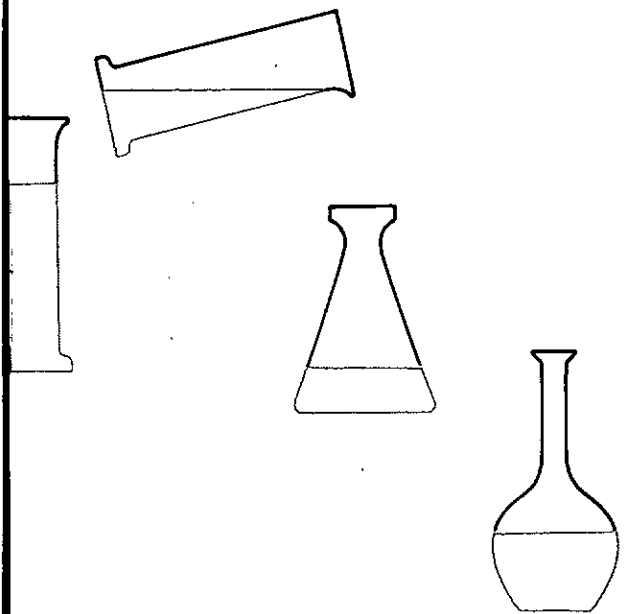
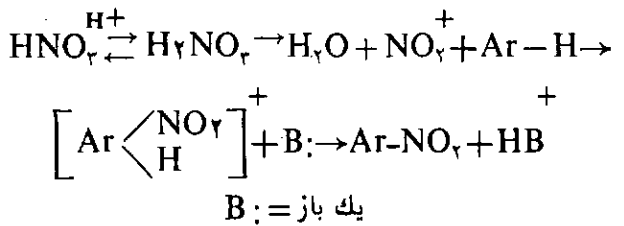
اتمهای بعضی از عناصر و عمدتاً عناصر سنگین تر مانند اورانیم، رادیم و پولونیم خود به خود شکافته شده و اشعه ها (rays) و ذرات (particles) منتشر می نمایند. این کشف در سال ۱۸۹۶ به وسیله دانشمند فرانسوی به نام هانری بکرل (Henri Becquerel) انجام شد. او دریافت که صفحات عکاسی درون کاغذ سیاه (نور به صفحات عکاسی نمی رسد)

به وسیله نمکهای اورانیم  $^{238}_{92}\text{U}$  تیره شدند. چون نور به صفحات نرسیده بود او حدس زد (حدس علمی) که علت تیره شده صفحات عکاسی باید به وسیله اشعه های منتشره از نمکهای



قبل از شکستن پیوند C-H برقرار می شود. بنابراین، واکنش نیتراسیون به وسیله یونها  $\text{NO}_2^+$  از طریق تشکیل کاتیون  $[\text{Ar} \langle \text{NO}_2^+ \text{H} \rangle]^+$  (کمپلکس فعال) اجرا می شود و اگر فرض کنیم که یون  $\text{H}^+$  نتواند به خودی خود جدا می شود و لازم باشد به وسیله یک جزء بازی، موجود در محلول باقی می ماند تا جزء بازی بتواند به آن نزدیک شود و آن را مورد حمله قرار دهد. در این صورت، این کاتیون به جای آنکه یک کمپلکس فعال باشد، یک ترکیب واسطه<sup>۲</sup> است (تشکیل کمپلکس فعال فرضی است، در صورتی که ترکیب واسطه را اغلب می توان، با استفاده از شرایط مناسب، به طور آزاد و یا به صورت یکی از نمکهایش از محیط عمل جدا کرد).

با توجه به آنچه که در بالا بیان شد، مراحل مختلف زیر می تواند مکانیسم معمولی نیتراسیون ترکیبات آروماتیک را به طور خلاصه نمایش دهند:



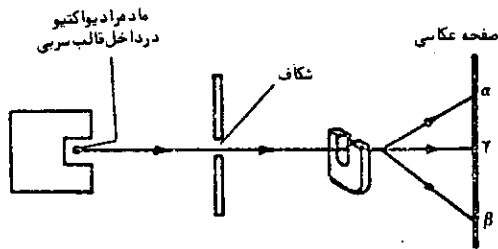
# نکاتی در زمینه شیمی هسته‌ای

## رادیواکتیوی و واکنش‌های هسته‌ای (Radioactivity and nuclear reactions)

اورانیم باشد.

دارند (چون الکترون بار منفی دارد  $e^-$ ) از این رو اولاً در میدان مغناطیسی بیشتر از ذرات  $\alpha$  منحرف شده و ثانیاً در میدان الکتریکی «به سمت قطب مثبت (جهت خلاف انحراف ذرات  $\alpha$ ) منحرف می‌گردند.

ج: اشعه‌های  $\gamma$  (Gamma rays). این اشعه نوعی از تابش الکترومغناطیس است و به وسیله میدان مغناطیسی و الکتریکی منحرف نمی‌شوند.



انزیمیدان مغناطیسی بر روی اشعه‌های  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $\gamma$ .

وقتی اتم‌های عناصر به ذرات  $\alpha$ ،  $\beta$  و اشعه  $\gamma$  متلاشی می‌شوند اتم‌های جدیدی به دست می‌آیند. این اتم‌های جدید نیز ممکن است رادیواکتیو بوده و خود به اتم‌های عناصر دیگری تبدیل شوند. تعداد تبدیل شوندگی اتم‌ها بستگی به مقدار ماده رادیواکتیو دارد. هرچه مقدار رادیواکتیو کمتر شود تعداد اتم‌های کمتری متلاشی می‌شوند. به عنوان مثال یک نمونه از رادیم (یک ماده رادیواکتیو است) ۱۶۰۰ سال طول می‌کشد تا به نصف مقدار خود تبدیل شود و همان طور است نصف باقیمانده دیگر. بنابراین گرچه تلاشی رادیم ادامه خواهد یافت ولی

دو سال بعد از این کشف یعنی در سال ۱۸۹۸ زن دانشمندی به نام ماری کوری (Marie Curie) دریافت که سنگ معدن‌های اورانیم نظیر پیچ بلاند (Pitchblende) ( $U_3O_8$  اورانیت) خاصیت رادیواکتیوی بیش از حد انتظار از مقدار اورانیم را دارند. پس از آزمایش‌های زیاد دریافت که در این نوع سنگ معدن‌ها علاوه بر اورانیم، عنصر رادیواکتیو دیگری نیز وجود دارد و بر همین اساس پولونیم ( ${}_{84}^{210}\text{Po}$  (polonium) و رادیم

${}_{88}^{226}\text{Ra}$  را کشف نمود. عناصر رادیواکتیو دیگری نیز از آن زمان تا حال کشف شده است.

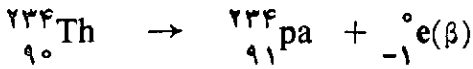
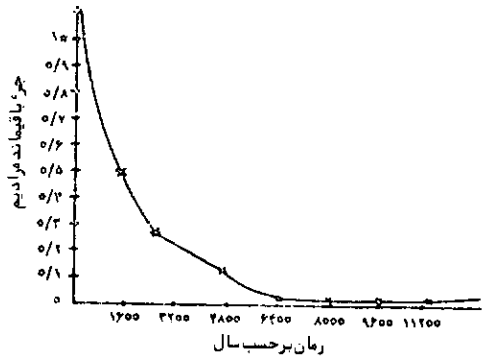
به طور کلی می‌توان گفت که پدیده رادیواکتیوی از واکنش‌هایی نشأت می‌گیرد که در هسته‌های معین به وقوع می‌پیوندد. این پدیده متفاوت از واکنش‌های شیمیایی است که به وسیله الکترون‌های اطراف هسته انجام می‌گیرند.

اشعه‌های منتشره از مواد رادیواکتیو سه نوع می‌باشند:

الف: اشعه‌های  $\alpha$  (Alpha rays). این ذرات  $\alpha$  (particles Alpha) هسته اتم هلیوم (مجموع دو پروتون و دو نوترون) می‌باشند و با  ${}^4_2\text{He}$  نشان داده می‌شوند. چون این ذرات، باردار می‌باشند بنابراین به وسیله میدان مغناطیسی منحرف می‌شوند. همچنین در میدان الکتریکی به سمت قطب منفی منحرف می‌شوند.

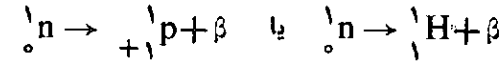
ب: اشعه‌های  $\beta$  (Beta rays)، (ذرات  $\beta$  Beta particles). این ذرات الکترون‌های اتم‌ها هستند که با سرعت زیاد در حرکتند. چون این ذرات، جرم خیلی کمتری از ذرات  $\alpha$  داشته و نیز بار منفی

متلاشی شدن هرگز کامل انجام نخواهد گرفت. منحنی زیر این مطلب را روشن تر می کند.



ذره  $\beta$  (الکترون) با بار اتم پروتاکتینیم با اتم توریم با ۹۰ پروتون (۱- و جرم تقریباً صفر) ۹۱ پروتون و ۱۴۳ نوترون و ۱۴۴ نوترون

آنچه که در اینجا اتفاق افتاده آن است که یک نوترون به یک پروتون و یک ذره  $\beta$  (الکترون) تبدیل شده است (زیرا یک نوترون از توریم کم و یک پروتون به  $\text{Pa}$  اضافه و نیز یک ذره  $\beta$  آزاد تولید شده است). پس می توان نوشت:



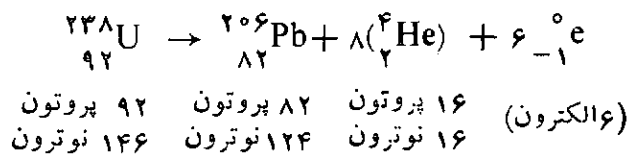
پروتون نوترون

که معمولاً پروتون را با  ${}^1_1\text{H}$  نیز نشان می دهند.

در این واکنش الکترون (ذره  $\beta$ ) آزاد شده و پروتون نیز یک واحد عدد اتمی را افزایش می دهد (عدد اتمی  $\text{Pa}$  یک واحد بیش از عدد اتمی  $\text{Th}$  می باشد).

پروتاکتینیم (Protactinium; Protoactinium) حاصل از این واکنش مانند ۱۳ عنصر اولیه تولید شده به وسیله متلاشی رادیواکتیو  ${}_{92}^{238}\text{U}$ ، ناپایدار می باشد. چهاردهمین عنصر تولید شده از این متلاشی، سرب  ${}_{82}^{206}\text{Pb}$  می باشد که اتم پایدار است.

بنا بر این نتیجه کلی متلاشی های متوالی اورانیم  ${}_{92}^{238}\text{U}$  به صورت زیر نوشته می شود:



متلاشی رادیواکتیو تا وقتی ادامه دارد که عنصر تولید شده پایدار باشد. مثلاً اورانیم، تولید ۱۳ عنصر رادیواکتیو و یک عنصر سرب می نماید که سرب  ${}_{82}^{206}\text{Pb}$  دیگر خاصیت متلاشی رادیواکتیوی ندارد.

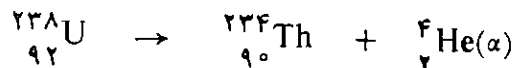
**رادیواکتیوی مصنوعی (Artificial radioactivity)**  
دراثر بمباران یک عنصر به وسیله اشعه یا ذرات حاصل از تباهی یک عنصر رادیواکتیو، عنصر دیگری را می توان به دست آورد. اگر عنصر به دست آمده رادیواکتیو باشد، این پدیده را رادیواکتیوی مصنوعی گویند.

چون عمر کلی یک عنصر رادیواکتیو نامحدود است بنا بر این دانشمندان سرعت تباهی (متلاشی) یک عنصر رادیواکتیو را با بیان نیم عمر (Half life) آن مشخص می کنند. بنا به تعریف، نیم عمر یک عنصر رادیواکتیو مدت زمانی است که در آن مدت، نصف مقدار آن عنصر متلاشی شود (تجزیه شود).  
نیم عمر یک عنصر با نیم عمر عنصر دیگر تفاوت دارد. مثلاً نیم عمر رادون  ${}_{86}^{222}\text{Rn}$  برابر ۳/۸ روز، از آن  ${}_{92}^{238}\text{U}$  برابر  $4.5 \times 10^9$  سال و نیم عمر  ${}_{84}^{214}\text{Po}$  برابر  $3 \times 10^{-7}$  ثانیه است.

## ۲- متلاشی رادیواکتیو (Radioactive disintegration)

برای این که بهتر فهمیده شود که در حین متلاشی رادیو-اکتیو چه اتفاقی می افتد به مطلب زیر توجه کنید:

یکی از ایزوتوپ های اورانیم،  ${}_{92}^{238}\text{U}$  است یعنی این اتم، ۹۲ پروتون و  $(238 - 92) = 146$  نوترون در هسته خود دارد. این ایزوتوپ به خصوص، اغلب به نام اورانیم  ${}_{92}^{238}\text{U}$  نامیده می شود و نیز به وسیله انتشار ذره  $\alpha$  تباه می شود:

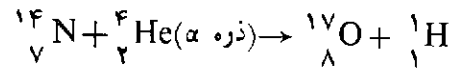


هسته اتم هلیم دارای هسته اتم توریم دارای هسته اتم اورانیم ۲ پروتون و ۲ نوترون ۹۰ پروتون و ۱۴۴ پروتون ۹۲ پروتون است. نوترون است. ۱۴۶ نوترون است.

توریم به دست آمده خود ناپایدار بوده و با انتشار ذره  $\beta$  تباه می شود:

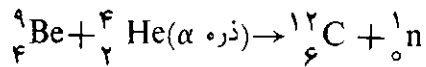
### ۳- واکنش‌های بمباران (Bombardment reactions)

الف: در سال ۱۹۱۹ رادرفورد (Rutherford) متوجه نوع دیگری از واکنش هسته‌ای شد و آن موقعی بود که این دانشمند جریانی از ذرات  $\alpha$  حاصل از تباهی رادیم را از میان مقداری گاز نیتروژن عبور داده و در نتیجه هسته اکسیژن و هسته نیتروژن تولید شد. یعنی اتمهای نیتروژن را به وسیله ذرات  $\alpha$  بمباران نمود.

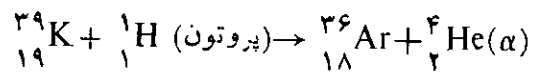


مقدار تولید اکسیژن و نیتروژن در چنین واکنشی خیلی پایین بود چون شانس کمتری وجود دارد که یک ذره  $\alpha$ ، با هسته‌های کوچک اتمهای نیتروژن برخورد کند و اغلب این ذرات از میان گاز بدون تغییر عبور می‌کنند.

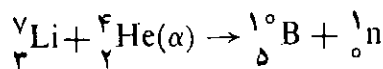
یکی از مهمترین واکنشهای بمباران، واکنش زیر می‌باشد که در سال ۱۹۳۰ توسط دانشمندی به نام چادویک (Chadwick) انجام گرفت:



واکنش فوق منجر به کشف نوترون شد و از این نظر از اهمیت خاصی برخوردار است. به مثالهای زیر دقت کنید: از بمباران پتاسیم به وسیله پروتون، آرگن به دست می‌آید:



همچنین از بمباران اتمهای لیتیم به وسیله ذرات  $\alpha$ ، بور به دست می‌آید:



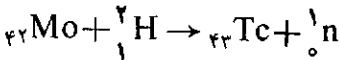
این واکنش از نوع واکنشهای تولیدکننده نوترون بوده که اهمیت زیادی دارند.

چون نوترون‌ها به وسیله بار هسته‌ها دفع نمی‌شوند از این رو در بمباران اتم‌ها از اهمیت خاصی برخوردارند (نوترون‌ها از نظر بار الکتریکی خنثی می‌باشند و بار الکتریکی آن‌ها صفر است  $({}^1_0\text{n})$ ).

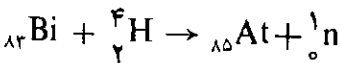
ب- برای کیمیاگران قدیمی تبدیل سایر عناصر به طلا یک رؤیا بود و آنها برای این تبدیل احتیاج به واکنش هسته‌ای داشتند. عناصری که در طبیعت وجود ندارند همگی از سال ۱۹۳۶ به بعد ساخته شده‌اند که این عناصر عبارتند از تکنسیم  ${}^{99}_{43}\text{Tc}$ ، پرومتیم  ${}^{147}_{61}\text{pm}$ ، استاتین  ${}^{210}_{85}\text{At}$  و شانزده عنصر

بعد از اورانیم (Transuranium elements). این عناصر در اثر واکنشهای بمباران سایر عناصر ساخته شده‌اند. بنابراین می‌توان گفت که رؤیای کیمیاگران قدیمی در اثر تبدیل یک عنصر به عنصر دیگر با واکنشهای هسته‌ای به واقعیت تبدیل شده است.

واکنشهای بمبارانی که به تولید تکنسیم و استاتین منجر می‌شود به صورت زیر است:



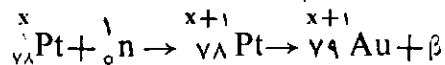
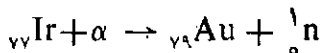
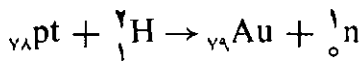
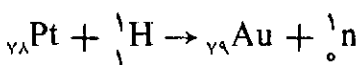
در این واکنش مخلوطی از ایزوتوپهای مولیبدن به کار رفته و  ${}^2_1\text{H}$  ایزوتوپی از نیتروژن به نام دو تریم است:



در این واکنش نیز مخلوطی از ایزوتوپهای بیسموت به کار رفته است.

بعضی از عناصر بعد از اورانیم در جدول تناوبی نیز به همین روش به وسیله بمباران با هسته نیتروژن، هسته دو تریم، هسته هلیم (ذره  $\alpha$ ) و یا نوترون‌ها تهیه شده‌اند. مثال:

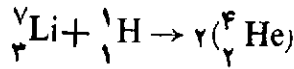
با فرض اینکه از بمباران Pt و Ir به وسیله نوترون‌ها  $({}^1_0\text{n})$ ، هسته دو تریم  ${}^2_1\text{H}$ ، ذرات  $\alpha$  و پروتون‌ها  ${}^1_1\text{H}$ ، طلا به دست آید، معادلات آن‌ها به صورت زیر است:



۱- در فروردین ماه ۱۳۶۳ فیزیکدانان آلمانی مؤسسه تحقیقات یون‌های سنگین (گک، اس، ای) در شهر دارمشتات آلمان موفق شدند، عنصر ۱۰۸ را نیز کشف کنند. این دانشمندان توانستند عنصر جدید را از فوزیون آهن ۵۸ یونی با سرب ۲۰۸ یونی تولید کنند. قابل توجه است که عنصر ۱۰۷ نیز در آذر ماه ۱۳۶۱ در همین مؤسسه کشف شد. به فوزیون هسته‌ای در همین مقاله مراجعه شود.

#### ۴- انرژی هسته‌ای (Nuclear energy) و واکنش‌های شکافت (فیسون) (Fission) و جوش (فوزیون) (Fusion)

وقتی واکنش‌های هسته‌ای به وقوع می‌پیوندند، انرژی زیادی حاصل می‌شود. مثلاً



$$\Delta H = -1/7 \times 10^{12} \text{ ژول} = 1/7 \times 10^8 \times 4/18 \text{ کالری}$$

این معادله می‌رساند که وقتی ۷ گرم لیتیم با یک گرم پروتون واکنش دهد معادل  $8 \times 10^{12}$  کالری گرما به دست می‌آید. این مقدار گرما چگونه تولید می‌شود؟

دالتون معتقد بود که در یک واکنش، جرم هیچ یک از اجسام کم نمی‌شود ولی آلبرت اینشتین (Einstein) دانشمند معروف ثابت کرد که مقداری از جرم به انرژی و بالعکس مقداری از انرژی به جرم، ممکن است تبدیل گردد. چون جرم اجسام تقریباً در هسته‌های اتم‌های تشکیل دهنده آن متمرکز هستند از این رو در واکنش‌های هسته‌ای این واقعیت آشکارتر است. رابطه بین انرژی و جرم را اینشتین به وسیله رابطه ریاضی  $E = mc^2$  نشان داد. که در آن:

$E$  = انرژی آزاد شده بر حسب ژول

$m$  = افت جرم بر حسب کیلوگرم

$c$  = سرعت سیر نور بر حسب متر بر ثانیه  $(3 \times 10^8)$

می‌باشد.

مطابق رابطه اینشتین، اگر مقدار خیلی کمی افت جرم باشد، چون  $c^2$  مقدار خیلی زیادی است از این رو انرژی آزاد شده به صورت گرما مقدار خیلی زیادی خواهد بود.

جهت درک بهتر این واقعیت به مثال زیر دقت نمایید:

مثال: اگر در یک واکنش هسته‌ای فقط یک میلی‌گرم جرم به انرژی تبدیل شود، چند کالری گرما ایجاد خواهد شد؟

جواب:  $E = mc^2$

متر بر ثانیه  $10^8 \times 9 = c^2$  و کیلوگرم  $10^{-6} \times 1 = m$  = یک میلی‌گرم

$$E = 1 \times 10^{-6} \times 9 \times 10^8 = 9 \times 10^{16} = 900000 / 00000000$$

ژول

$$E = 900000 / 00000000 \times 4/18 = 3762000 / 00000000$$

کالری

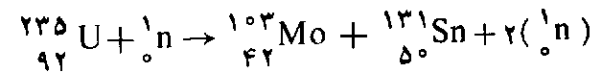
چقدر زیاد!

اگر به فرض از سوختن هر کیلو زغال ۱۰۰۰ کالری گرما تولید شود، می‌توان حساب کرد که چندتن زغال لازم است تا گرمایی معادل گرمای حاصل از تبدیل یک میلی‌گرم جرم به انرژی به دست آید.

افت (کاهش) جرم و تولیدی انرژی در دونوع واکنش هسته‌ای صورت می‌گیرد، فیسون و فوزیون.

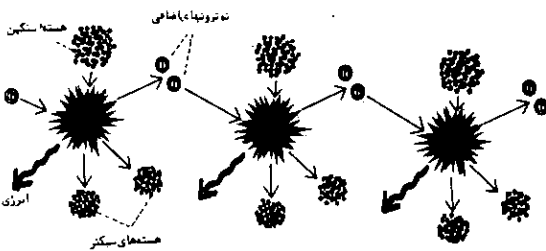
#### الف- فیسون هسته‌ای

به عنوان مثال، اورانیم ۲۳۵ در اثر جذب نوترون شکافته می‌شود (فیسون هسته‌ای صورت می‌گیرد).



در این واکنش ممکن است موادی غیر از مواد ذکر شده نیز تولید شود.

نکته قابل توجه در این واکنش این است که از یک نوترون که برای شروع واکنش لازم است دو نوترون در طرف دیگر واکنش به دست می‌آید. بنا بر این واکنش‌های بعدی خود به خود انجام می‌گیرد و سرعت واکنش در اثر پیشرفت، خیلی زیاد می‌شود (انفجار حاصل می‌گردد). این نوع واکنش، واکنش زنجیری (chain - reaction) نامیده می‌شود.



شکافت (فیسون) اورانیم ۲۳۵ به وسیله نوترون - واکنش زنجیری مورد استعمال فیسون هسته‌ای در بمب‌های اتمی و راکتورهای اتمی است.

#### بمب اتمی (Atomic bomb)

یکی از ایزوتوپ‌های اورانیم، اورانیم ۲۳۵ می‌باشد که در فیسون هسته‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. ولی غلظت  ${}^{235}\text{U}$  در اورانیم طبیعی خیلی کم بوده و فقط ۰/۷ درصد است. این واقعیت بدان معنی است که شانس برخورد نوترون‌ها به

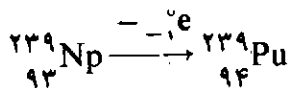
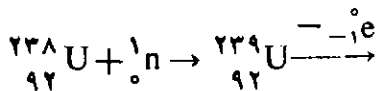
مقدمات ساختمان راکتور اتمی «زیر بحرانی»  
در اصفهان فراهم شد.

## ساخت راکتور آزمایشی با سوخت اورانیم طبیعی به زودی به پایان می‌رسد.

اصفهان . مقدمات ساختمان راکتور اتمی زیر بحرانی در مرکز تکنولوژی هسته‌ای اصفهان فراهم شد. کلیه مراحل طراحی این راکتور (که اولین راکتور آزمایشی هسته‌ای کشور است) توسط متخصصین کشورمان انجام شده و دارای سیستمهای محافظت در برابر اشعه هسته‌ای است.

پیش‌بینی می‌شود کار ساخت این راکتور آزمایشی که سوخت آن اورانیم طبیعی خواهد بود، در اوایل سال آینده به پایان برسد. از این راکتور برای انجام آزمایشات فیزیکی راکتور توسط متخصصین سازمان انرژی اتمی ایران و آموزش پرسنل استفاده خواهد شد. براساس گزارش واصله طراحی و ساخت راکتور زیر بحرانی، اولین قدم در جهت خودکفایی و راهیابی به تکنولوژی هسته‌ای توسط متخصصین داخلی می‌باشد. در مرحله دوم کار یک راکتور «صنرفدرت» ساخته خواهد شد که شامل یک نیروگاه هسته‌ای کوچک با قدرت کم خواهد بود.

دراثر فیسئون هسته‌ای قابل کنترل در راکتورهای اتمی، انرژی زیادی تولید شده که در راه اندازی ژنراتورهای الکتریکی مورد استعمال دارد. مورد استعمال دیگر راکتورها در تولید ایزوتوپ های رادیواکتیو بوده که موارد استعمال فراوان دارند. همچنین در راکتورهای اتمی طبق واکنش هسته‌ای زیر، پلوتونیم  $^{239}\text{Pu}$  تولید شده، که خود به عنوان سوخت در راکتورهای اتمی دیگر مصرف دارد:

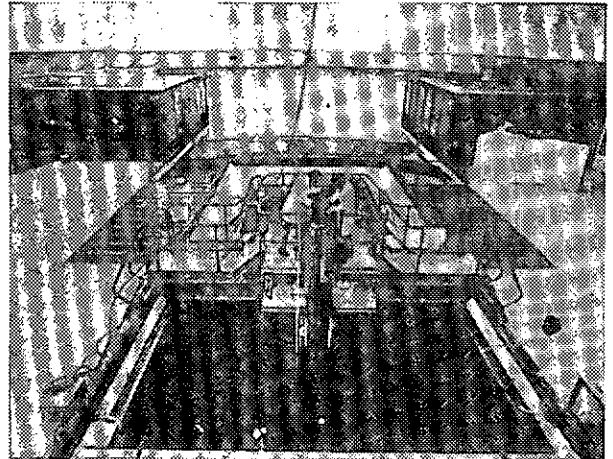


اتمهای  $^{235}\text{U}$  ضعیف‌تر است و بنا بر این واکنش زنجیری به وقوع نمی‌پیوندد. چنانچه مقدار  $^{235}\text{U}$  بیشتر باشد شانس برخورد نوترون‌ها به هسته‌های  $^{235}\text{U}$  بیشتر شده و آن‌ها را شکافته و مقدار زیادی انرژی حاصل می‌گردد.

بر اساس واقعیت‌های یاد شده یک بمب اتمی دارای مقدار معینی اورانیم  $^{235}\text{U}$  است که واکنش هسته‌ای سریعی در اثر برخورد نوترون‌ها با هسته آن در مدت خیلی کمی صورت گرفته و انفجار عظیمی حاصل می‌گردد. (واکنش زنجیری انفجاری صورت می‌گیرد).

امید است بشر از این انرژی عظیم در راه صحیح استفاده نماید.

**راکتور اتمی (راکتور هسته‌ای) (Nuclear reactor)**  
راکتور اتمی که راکتور هسته‌ای نیز نامیده می‌شود دستگاهی است که در آن برخلاف بمب اتمی واکنش زنجیری انفجاری به وقوع نپیوسته و واکنش هسته‌ای کنترل می‌گردد. در این راکتور اورانیم طبیعی و یا اورانیمی که غلظت  $^{235}\text{U}$  در آن بیشتر است به کار می‌رود. در راکتور اتمی، اورانیم به صورت میله‌های فلزی در داخل قالب‌های گرافیت قرار دارند.



راکتور مرکز اتمی دانشگاه تهران، راکتوری است تحقیقاتی با توان ۵ میلیون وات. قلب این راکتور که در عمق ۸ متری آب قرار می‌گیرد، در شرایط معمولی دارای ۳۵ کیلوگرم اورانیم  $^{235}\text{U}$  است. فیسئون در قلب راکتور صورت می‌گیرد. آب استخراجش‌کننده و منعکس‌کننده نوترون‌ها را دارد و قلب راکتور را خنک می‌کند.

بمدلیل اهمیت اورانیم، که مقداری از آن بیان گردید توسط سازمان انرژی اتمی ایران نیز عملیات اکتشاف معادن اورانیم انجام می‌گیرد. توجه خوانندگان عزیز را به نوشته روزنامه اطلاعات ۱۳۶۳/۹/۱۱ جلب می‌نماید.

دنیا در مسائل استراتژیکی نیز جزو یکی از قدرت‌سای بزرگ قرار گیرد.

مسئول عملیات اکتشاف مواد رادیواکتیو در منطقه کویر ایران در مورد ذخائر این معادن و درصد وجود عناصر اتمی در آن گفت: چون تحولات زمین شناسی در این منطقه خشک و بی‌آب و علف مربوط به دوران «پری کامبرین» زمین شناسی ایران است و وجود یک کمربند به طول ۲۰۰ کیلومتر از «ساغند» تا «باقق» یزد را شامل می‌شود و میزان عیار آن متفاوت و گاهی چند کیلو گرم در یک تن است که هر کیلو گرم آن برابر است با انرژی حاصل از مصرف چندین هزار بشکه نفت.

وی در پایان یادآور شد هم اکنون مراحل اکتشافی و ارزیابی اقتصادی این مواد به سرعت و در تمام وقت ادامه دارد و تاکنون برای ارزیابی مواد اتمی تا اعماق ۷۰۰ متری با حفر متجاوز از ۲۰ حلقه چاه اقدام شده که وجود لایه‌های اورانیم را در فاصله ۱۵۰ تا ۳۵۰ متری مشخص کرده و علاوه بر آن در بخش دیگر از این معدن، مواد اتمی در ارتفاعات و نیز در لایه‌های سطحی تا عمق ۱۵۰ متری متراکم است و برای رسیدن به منابع دیگر اورانیم بیش از هفتاد مهندس، تکنیسین و کارگر با ایمان قوی به صورت مداوم ۲۴ ساعته در شرایط سخت کویری تلاش می‌کنند تا به امید خداوند با دسترسی به منابع دیگر اورانیم، نوید برکات خداوند در این منطقه کویری باشند.

بعضی از کشورهای صنعتی جهان، از پلوتونیم استفاده می‌کنند که می‌تواند نقش اساسی در وضع آن کشور داشته باشد. جهت روشن شدن بیشتر این مطلب به واقعیتی که در روزنامه اطلاعات ۶۳/۷/۱۶ نوشته شده است توجه فرمائید:

### ۲۵۰ کیلوگرم پلوتونیم از فرانسه به ژاپن فرستاده شد.

یک کشتی ژاپنی دیروز (یکشنبه) پس از بارگیری ۲۵۰ کیلوگرم پلوتونیم دارای رادیواکتیو زیاده از یک مرکز اتمی فرانسه در بندر شربورگ راهی ژاپن شد. به گزارش خبرگزاری آلمان از پاریس، ژاپن قصد دارد از این پلوتونیم در یک مرکز تحقیقات هسته‌ای خود استفاده کند. بنا بر همین گزارش کشتی مزبور در اسکورت کشتیهای جنگی فرانسه قرار داشته و یک ماهواره آمریکایی حرکت آنرا زیر نظر خواهد داشت. یادآور می‌شود ژاپن تولید و نگهداری هر گونه سلاح هسته‌ای را در خاک خود ممنوع اعلام کرده است.

## به وسیله مهندسين و متخصصين ایرانی یکی از بزرگترین معادن اورانیم جهان در منطقه یزد کشف شد.

\*عیار اورانیم این معدن بالاترین رقم استاندارد جهانی است.

\* برای ارزیابی مواد اتمی در منطقه بیش از ۲۰ چاه با عمق حداکثر ۷۰۰ متر در منطقه حفر شده است.

به وسیله کارشناسان متعهد انرژی اتمی کشورمان کار اکتشاف ارزیابی معادن عظیم اورانیم در منطقه «ساغند» تا «باقق» یزد به طول ۲۰۰ کیلومتر و با عیاری معادل چند کیلوگرم در یک تن که بالاترین رقم استاندارد جهانی است، آغاز شد.

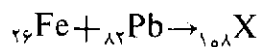
مهندس مسئول عملیات اکتشاف مواد رادیواکتیو در منطقه کویر ایران در گفتگویی با واحد مرکزی خبر یزد ضمن اعلام این خبر افزود: به علت اینکه پیش از انقلاب اسلامی تصمیم گیری این گونه کارها در اختیار کارشناسان خارجی بود و فعالیت اساسی و مستمری در این منطقه از کشورمان صورت نگرفته بود، پس از پیروزی انقلاب این کار به مهندسين متعهد ایرانی واگذار شد و به دنبال نشانه‌هایی که وجود داشت، کار اکتشاف آغاز شد و در آزمایشها و حفاریهای اولیه پی به وجود یکی از بهترین مناطق زمین شناسی با شرایط جالب اورانیم زایی و تشکیل معادن عظیم تکمیل کننده اورانیم بردیم و موفق به کشف اورانیم، توریم، مولیبدن، منگنز و انادیم، فسفات مس، روی، آهن، سرب و عناصر نادر خاکی شدیم که به لحاظ وجود تپه‌های رگه‌ای اورانیم و تنوع کانیهای مولیبدن، توریم، و انادیم نظیر این معدن در خاور میانه به این شکل اقتصادی وجود نداشته و در سطح جهانی نیز جزو کشورهای هستیم که ذخائر بسیار غنی اورانیم، توریم و دیگر عناصری که با این مجموعه به مصرف می‌رسد را دارا هستیم و امید می‌رود با استخراج این معادن، کشورمان علاوه بر قرار گرفتن در ردیف کشورهای معدنی و صنعتی

۱- عناصر لانتانیدها را عناصر نادر خاکی (Rare-earth elements) نیز گویند.



## ب- فوزیون هسته‌ای (جوش یا هم‌جوشی هسته‌ای) و بمب نیدروژنی (Hydrogen bomb)

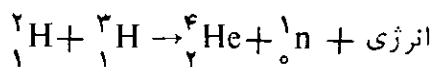
در فیزیون هسته‌ای وقتی هسته‌های سنگین شکافته شوند انرژی آزاد می‌شود. ولی در فوزیون هسته‌ای وقتی هسته‌های کوچک (سبک) با همدیگر ترکیب می‌شوند انرژی آزادی می‌گردد. تهیه عنصر ۱۰۸ برهمن منوال انجام شده است:



برای مثال:

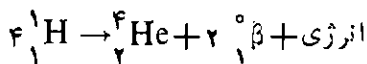
${}^2_1H$  Deuterium (دوتریم) و  ${}^3_1H$  Tritium (تریتیم) می‌توانند با یکدیگر ترکیب شده

و تولید هلیوم  ${}^4_2He$ ، انرژی و نوترون نمایند.



منبع انرژی خورشیدی واکنش‌های فوزیون هسته‌ای از این نوع می‌باشد. برای اینکه واکنش‌های فوزیون رخ دهند دمای خیلی زیادی لازم است. در خورشید دما حدود ۱۵ میلیون درجه سانتیگراد بوده و جهت هم جوشی اتم‌های نیدروژن و

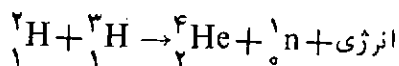
تولید هلیوم به کار می‌رود. دانشمندان معتقدند که منبع انرژی خورشیدی، از واکنش هسته‌ای زیر نیمی باشد:



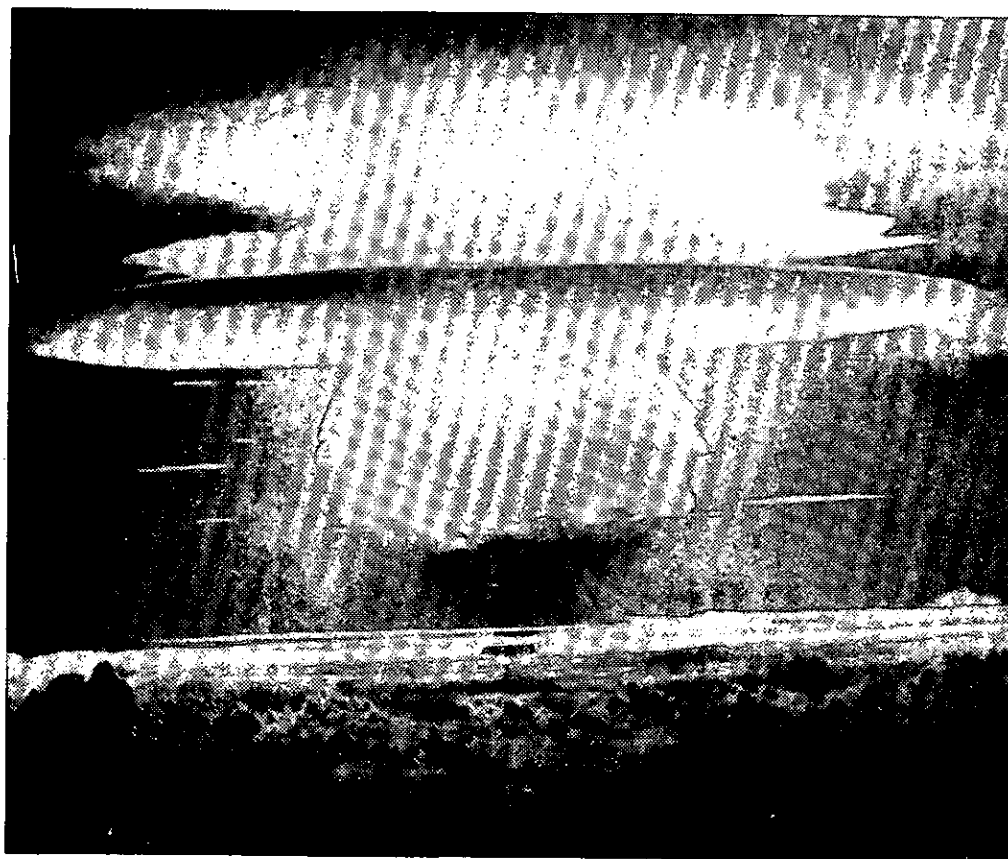
پوزیترون

یعنی واکنشی که منبع انرژی خورشیدی است واکنشی است که از فوزیون چهار هسته نیدروژن و تبدیل آن‌ها به یک هسته هلیوم تشکیل می‌گردد.

واکنشی که در بمب نیدروژنی رخ می‌دهد واکنش فوزیون دوتریم است:



گفته شد که برای انجام واکنش‌های فوزیون، احتیاج به دماهای خیلی زیاد است. برای انجام واکنش فوزیون داخل بمب نیدروژنی (جهت انفجار بمب نیدروژنی)، احتیاج به حدود ۱۰ میلیون درجه سانتیگراد دما است و برای ایجاد دمای مورد نیاز، فیزیونی از نوع بمب اتمی (اورانیم یا پلوتونیم) در داخل بمب نیدروژنی منفجر شده و گرمای لازم جهت فوزیون دوتریم و تریتیم تولید می‌شود.



انفجار بمب نیدروژنی

در سطح اقیانوس اطلس

در سال ۱۹۵۴

## ۶- کاربرد عناصر رادیواکتیو

همان طوری که گفته شد به وسیله فیسون، عناصر رادیو اکتیو تولید می شوند. بعضی از عناصر رادیواکتیو مانند رادیم و اورانیم در طبیعت وجود دارند ولی چند عنصر رادیواکتیو دیگر به وسیله بمباران نوترونی مواد داخل راکتور هسته ای تولید می شوند.

عناصر رادیو اکتیو، امروزه کاربرد فراوانی دارند که به مهم ترین آنها اشاره می گردد.

## الف- مورد استعمال صنعتی (Industrial application)

**اندازه گیری ضخامت:** ذرات  $\beta$  حاصل از یک عنصر رادیو اکتیو، می توانند در ورقه های نازک فلزی نفوذ کنند. نسبت ذرات  $\beta$  جذب شده در یک ماده معین، متناسب با ضخامت آن ماده می باشد. بنابراین به وسیله ذرات  $\beta$ ، ضخامت ورقه های فلزی معین می گردد.

**پیدا کردن مسیر لوله آب و سوراخ آن:** اگر احتیاج به تعیین مسیر لوله آب در زیر زمین و یا احتیاج به تشخیص ترکیدگی لوله آب باشد می توان یک ماده رادیواکتیو (رادیو ایزوتوپ) را در داخل آب لوله قرار داده و مسیر لوله آب و یا محل ترکیدگی لوله در زیر زمین، به وسیله دستگاه مخصوصی قابل تشخیص است.

**ب- کاربرد دارویی -** یکی از مهم ترین مورد استعمال عناصر رادیو اکتیو در معالجه سرطان است. بعضی از غده های سرطانی را به وسیله اشعه  $\gamma$  از بین می برند. سابقاً ماده رادیو اکتیوی که در معالجه سرطان به کار می رفت رادیم بود ولی اکنون کبالت ۶۰ و سزیم ۱۳۷ برای این منظور به کار می روند.

## ج- کاربرد علمی: مطالعه بیولوژیکی سنتز: جهت

درک بهتر فوتوسنتز و فرآیندهای مربوط به آن، دی اکسید کربن که دارای کربن رادیو اکتیو ( $^{14}C$ ) است به کار می رود و مسیر این کربن در حین رشد گیاه تعقیب می گردد. هم چنین جهت مطالعه جذب کودهای فسفاته توسط گیاهان، فسفر رادیو اکتیو مصرف نموده و مسیر این ماده رادیو اکتیو در گیاه مشخص می گردد.

## تعیین قدمت یک نمونه در باستانشناسی:

تعیین قدمت یک نمونه از نظر باستانشناسی، کاربرد دیگر تکنیک رادیوشیمی است.

دی اکسید کربن هوا دارای مقدار کمی کربن ۱۴ رادیو اکتیو است. در هوا تقریباً نسبت کربن ۱۴ ثابت باقی می ماند. علت این امر آن است که گرچه کربن ۱۴ رادیو اکتیو، مقداری تباه می شود ولی در اثر آمدن اشعه های منظم از فضای خارج جو به هوا، این ماده تولید می شود. وقتی گیاهان در حال رشد هستند چون در حین عمل فوتوسنتز از دی اکسید کربن که دارای نسبت معینی کربن ۱۴ رادیو اکتیو است استفاده می کنند بنابراین در گیاهان زنده نسبت کربن ۱۴ ثابت و معین است. یعنی نسبت کربن ۱۴ در گیاهان مانند نسبت آن در دی اکسید کربن هواست. وقتی رشد آن ها به عللی متوقف گردد، دیگر کربن ۱۴ وارد آنها نمی شود. چون عمل فوتوسنتز انجام نمی گردد کربن رادیو اکتیو موجود در گیاه تباه می گردد.

نیم عمر کربن ۱۴ در حدود ۵۶۰۰ سال است. بنابراین برای تعیین قدمت یک نمونه ماده چوبی، آن را با نمونه زنده همان ماده چوبی مقایسه می کنند. اگر مثلاً مقدار کربن ۱۴ موجود در نمونه چوبی قدیمی نصف مقدار کربن ۱۴ موجود در نمونه زنده باشد، سن (قدمت) نمونه چوبی قدیمی ۵۶۰۰ سال است و اگر این مقدار (کربن ۱۴)  $\frac{1}{4}$  باشد قدمت نمونه چوبی قدیمی ۱۱۲۰۰ سال می باشد.

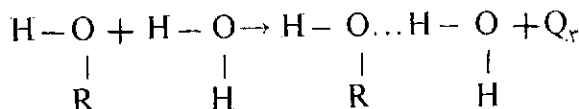
منابع

- 1- College chemistry with qualitative analysis 5th edition william H. Nebergally 1976
- 2- Comprehensive chemistry Hicks 1972
- 3- Complete A level chemistry Diana Kelly 1984
- 4- A new certificate chemistry Holderness 1984

# پرسش

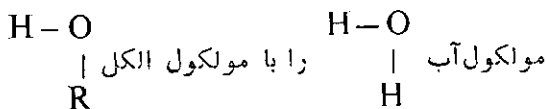
# و پاسخ

حسام امینی

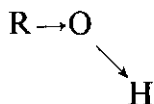


در صورتی که گرمای حاصل از تشکیل پیوند  $\text{Q}_p$  بیش از گرمای مصرف شده تشکیل پیوند  $(\text{Q}_1 + \text{Q}_2)$  باشد انحلال اتیل الکل در آب عمل گرما زا خواهد بود و به طوریکه گفته شد آزمایش نیز این واقعیت را تأیید می کند.

بنابراین گرما زا بودن عمل انحلال نشانه قوی تر بودن پیوند ئیدروژن تشکیل شده بین مولکول های آب و الکل است. چگونه می توان این واقعیت را توجیه کرد؟



موردمقایسه قرار می دهیم می دانیم که الکترونگاتیوی ئیدروژن از رادی کال اتیل بیشتر است به عبارت دیگر رادی کال اتیل در مقایسه با ئیدروژن الکترون دهنده تر است. و الکترونهاى مشترك بین اکسیژن و رادی کال اتیل در مولکول الکل به سمت اکسیژن رانده شده و سبب افزایش بار الکتریکی منفی اکسیژن در الکل (نسبت به آب) می شود. تراکم بار منفی در روی اکسیژن الکل موجب می شود که الکترونهاى پیوند  $\text{O}-\text{H}$  در این مولکول تا حدی به سوی ئیدروژن رانده شده و از قطبیت این پیوند کاسته شود.



بنابراین به علت اثر القایی مثبت بنیان اتیل، بار منفی اکسیژن در الکل بیشتر از آب بوده و برعکس بار مثبت ئیدروژن

س ۱- آیا پیوند ئیدروژنی که ضمن انحلال اتیل الکل در آب، بین آب و الکل تشکیل می شود، از پیوند ئیدروژنی بین مولکول های آب و همچنین از پیوند ئیدروژنی بین مولکول های الکل قوی تر است؟ چرا؟

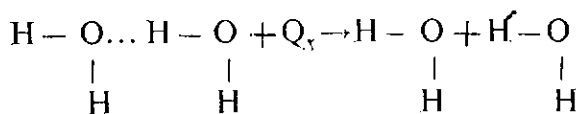
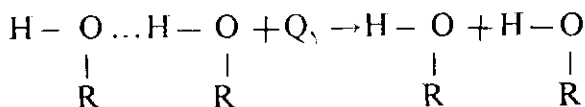
**پاسخ -** هر گاه در یک لوله آزمایش مقداری آب و الکل را با هم مخلوط کنیم و سپس لوله آزمایش را با دست نگاه داریم به خوبی احساس می کنیم که در این عمل گرما تولید شده است با استفاده از یک دماسنج می توان به گرما زایی پدیده انحلال اتیل الکل در آب با دقت بیشتری پی برد. گرمازا بودن انحلال اتیل الکل در آب چه واقعیتی را نشان می دهد؟

حاصل شدن اتیل الکل در آب با تغییرات شیمیایی زیر همراه است:

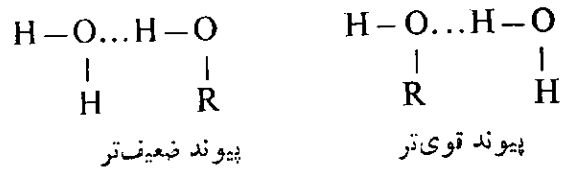
۱- گسستن پیوندهای ئیدروژنی بین مولکول های الکل این مرحله گرما گیر است. زیرا گسستن پیوند همواره با جذب انرژی همراه است:

۲- گسستن پیوندهای ئیدروژنی بین مولکول های آب این مرحله نیز همانطور که گفته شد گرما گیر است.

۳- تشکیل پیوند بین مولکول های آب و الکل این مرحله از آنجا که منجر به تشکیل پیوند می شود گرمازا است. مراحل فرق را می توان به صورت ساده زیر نشان داد:



در آب بیشتر از الکل است. بنابراین پیوندی که بین اکسیژن الکل و تیدروژن آب تشکیل می شود نه تنها از پیوند تیدروژنی بین مولکول های آب و همچنین بین مولکول های الکل قوی تر است بلکه از پیوند تیدروژنی بین اکسیژن مولکول آب و تیدروژن مولکول الکل نیز قوی تر خواهد بود:

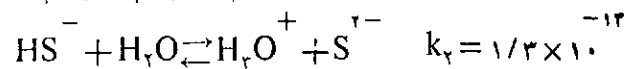
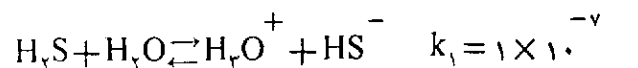


قوی تر بودن پیوند تیدروژنی بین مولکول های آب و الکل سبب می شود که تعدادی از مولکول های آب در فضای بین مولکول های الکل قرار گرفته و موجب کاهش حجم محلول شود.

س ۲- مقایسه ثابت های تعادل مراحل مختلف یونیزاسیون اسیدهای چند پروتونی نشان می دهد که در مراحل متوالی تفکیک، به ترتیب ثابت یونیزاسیون به شدت کاهش می یابد.

به عنوان نمونه مراحل یونیزاسیون  $\text{H}_2\text{S}$  را در آب در

دمای  $25^\circ\text{C}$  در نظر می گیریم:



با توجه به ثابت یونیزاسیون و اکسهای فوق، به خوبی

دانسته می شود که درجه یونیزاسیون  $\text{HS}^-$  نسبت به  $\text{H}_2\text{S}$  به مقیاس قابل توجهی کمتر است.

این پدیده را چگونه می توان توجیه کرد؟

پاسخ - در این مورد دو عامل به ترتیب زیر دخالت دارند:

الف - اثر القایی ناشی از جدا شدن اولین  $\text{H}^+$ ، در پیوند باقیمانده و کاهش قطبیت آن.

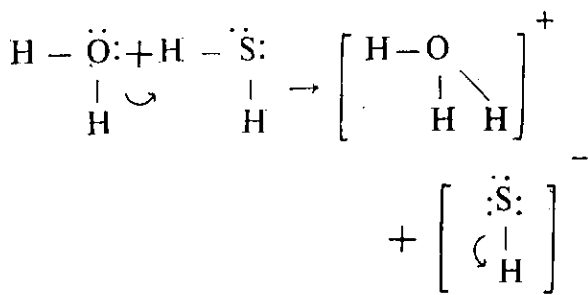
ب- اثر یون مشترک به علت وجود  $\text{H}^+$  حاصل از اولین مرحله یونیزاسیون.

الف- نقش اثر القایی ناشی از جدا شدن  $\text{H}^+$  در اولین مرحله یونیزاسیون - می دانیم که هر گاه دو اسید که دارای ساختمان مشابه باشند و با مولاریته برابر در آب حل شوند، اسیدی که تیدروژن آن از قطبیت بیشتری برخوردار است. بهتر یونیزه شده و قوت اسیدی بیشتری نشان می دهد زیرا هر چه

مقدار تیدروژن اسیدی بار مثبت بیشتری داشته باشد، اربیتال دو- الکترونی (غیر پیوندی) آب بهتر و آسانتر می تواند متوجه آن شده و با تشکیل پیوند داتیو با آن، موجب جدا شدن  $\text{H}^+$  و تشکیل  $\text{H}_3\text{O}^+$  شود.

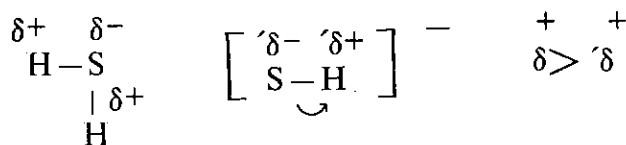
اکنون باید این نکته را یادآور شویم که در اسیدهای چند پروتونی، با جدا شدن هر پروتون به علت انتقال الکترون آن به لایه والانس غیر فلز تشکیل دهنده اسید، و غنی شدن آن از- الکترون، نیروی جاذبه آن بر الکترونهايي که با تیدروژنهای باقیمانده پیوند تشکیل داده اند کمتر می شود، و الکترونهايي پیوندی نیز به سمت تیدروژنهای جا به جا می شوند. و به این ترتیب از بار مثبت تیدروژنهای (و در نتیجه از قطبیت آنها) به طور قابل توجهی کاسته شده و با کم شدن قطبیت پیوند، یونیزاسیون آن نیز مشکل تر می شود.

آنچه که در مورد اسیدها به طور کلی گفته شد در مورد ترکیب مورد بحث ( $\text{H}_2\text{S}$ ) می توان به صورت فرمول زیر بیان کرد:



در این فرمول (فلش)ها جهت گرایش و جا به جایی الکترونها را نشان می دهند در شکل زیر تفاوت قطبیت پیوندها در

$\text{H}_2\text{S}$  و  $\text{HS}^-$  نشان داده شده است:



به طوری که ملاحظه می شود جدا شدن هر تیدروژن موجب جا به جایی الکترونهاي سایر پیوندها در جهت مقابل می گردد. این پدیده را می توان نتیجه اثر القایی نام نهاد.

اثر القایی با تعمیم بیشتر به مواردی که يك اتم یا گروهی از اتمها به مولکولسی افزوده و یا جانشین اتم دیگر شده نیز شامل می گردد به بیان دیگر ورود و یا جانشین شدن يك اتم (یا گروهی از اتمها) در يك مولکول نیز موجب جا به جایی

در صورتی که غلظت یون  $H^+$  را در حالت تعادل برابر  $x$  در نظر بگیریم با توجه به معادله فوق غلظت مواد در حالت تعادل برابر است با :

$$[HSO_4^-] = 0.1 - x \quad \text{مول در لیتر}$$

$$[H^+] = x \quad \text{«}$$

$$[SO_4^{2-}] = x \quad \text{«}$$

با توجه به رابطه قانون تعادل می توان نوشت :

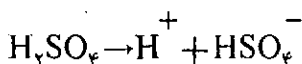
$$K_1 = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} \rightarrow 1/2 \times 10^{-2} = \frac{x^2}{0.1 - x}$$

$$x = [H^+] = 0.03 M$$

**مثال ۲ -** غلظت یون  $H^+$  در محلول ۰/۱ مولار  $H_2SO_4$  در دمای  $25^\circ C$  چقدر است ؟

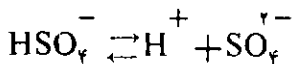
$$K_{HSO_4^-} = 1/2 \times 10^{-2}$$

**حل :** مرحله اول یونیزاسیون  $H_2SO_4$  را می توان کامل فرض کرد :



و به این ترتیب از یونیزاسیون ۰/۱ مول  $H_2SO_4$  به همان مقداری یعنی ۰/۱ مول  $HSO_4^-$  تولید شده است (توجه شود که در مثال قبل نیز غلظت  $HSO_4^-$  برابر ۰/۱ مول در لیتر بوده است).

یونیزاسیون  $HSO_4^-$  تولید شده را به صورت تعادلی زیر می توان در نظر گرفت :



در صورتی که  $x$  مول  $HSO_4^-$  یونیزه شده باشد غلظت اجزاء در حال تعادل به این ترتیب است .

$$[HSO_4^-] = 0.1 - x \quad M$$

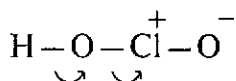
$$[SO_4^{2-}] = x \quad \text{«}$$

$$[H^+] = 0.1 + x \quad \text{«}$$

توجه شود که غلظت  $H^+$  برابر مقدار تولید شده در مرحله اول یونیزاسیون (۰/۱ مول در لیتر) و مقدار تولید شده در

الکترونهاى ساير بيوندها مى شود (در صورتى كه جابه جايى الکترونهاى پيوندى به سمت اتم افزوده شده و يا جانشين شده باشد آنرا اثر القابى منفى، و در صورتى كه جابه جايى الکترونهاى پيوندى در سمت مقابل اتم مورد نظر باشد آنرا اثر القابى مثبت مى نامند).

به عنوان مثال مى توان گفت كه اسيد هيپو كلروا  $H-O-Cl$  قوت اسيدى ضعيفى دارد و با ورود يك اتم اكسيژن به مولكول آن (با پيوند داتيو) و تشكيل اسيد كلرو به علت اثر القابى منفى اكسيژن، قطبيت پيوند  $H-O$  بيشتر شده و قدرت اسيدى افزايش مى يابد. جهت جابه جايى الکترونها را مى توان به ترتيب زير نشان داد :



ب- اثر يون مشترك - تفاوت زياد ثابتهای یونیزاسیون مراحل متوالی اسیدهای چند پروتونی نشان می دهد که عامل مؤثر بد آنچه گفته شد محدود نمی شود بلکه باید عامل دیگری نیز در آن دخالت داشته باشد. این عامل را می توان در پدیده تأثیر یون مشترك جستجو کرد.

به این ترتیب که چون در هر مرحله از یونیزاسیون مقداری  $H^+$  (و یا  $H_3O^+$ ) تولید می شود وجود این  $H^+$  های مثبت طبق اصل لوشاتلیه در مقابل تولید  $H^+$  در مراحل بعد، تا حدود زیادی ممانعت به عمل می آورد .  
برای روشن شدن بیشتر موضوع، به حل دو مثال عددی می پردازیم :

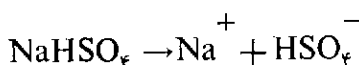
**مثال ۱ -** غلظت یون  $H^+$  در محلول ۰/۱ مولار سولفات

نیدروژن سدیم در دمای  $25^\circ C$  چقدر است ؟

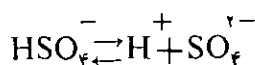
$$K_{HSO_4^-} = 1/2 \times 10^{-2}$$

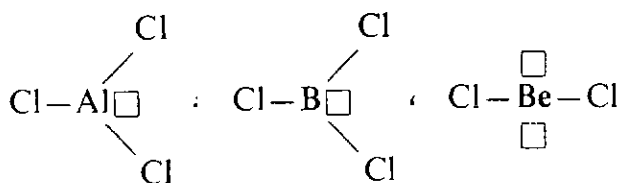
**حل :** از یونیزاسیون ۰/۱ مول  $NaHSO_4$  به همان

مقداری یعنی ۰/۱ مول یون  $HSO_4^-$  تولید می شود . چون می توان یونیزاسیون آن را کامل فرض کرد :

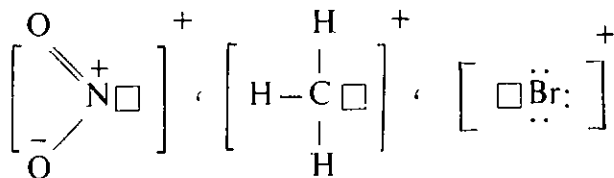


از طرف دیگر یون  $HSO_4^-$  طبق معادله تعادلی زیر یونیزه می شود :



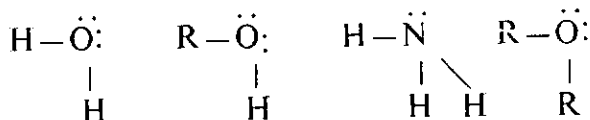
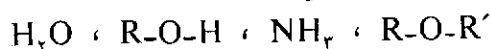


ب- یونهای مثبت مانند  $\text{H}^+$  ،  $\text{Br}^+$  ،  $\text{CH}_3^+$  ،  $\text{NO}_2^+$  که می‌توان آنها را به صورت‌های زیر نیز نشان داد:

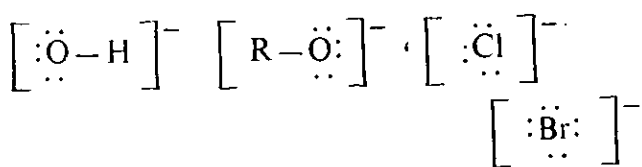
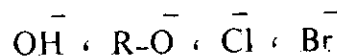


۲- معرف‌های نوکلئوفیل<sup>۱</sup> (آنیونوئید) آنهایی هستند که دارای جفت‌الکترون غیرپیوندی (اوربیتال دو الکترونی) بوده و ضمن شرکت در پیوند داتیو می‌توانند واگذار کننده جفت الکترون باشند. از اینرو این نوع معرفها، در واکنشهای نوکلئوفیلی، ضمن اثر بزرگ مولکول، محلی از آنرا که دچار کمبود الکترون است (بخشهای مثبت مولکول) مورد حمله قرار می‌دهند و عبارتند از:

الف - مولکول‌های خنثی مانند:



ب- یونهای منفی مانند:



۳- معرف‌های آمفوتر- آنهایی هستند که در بعضی موارد الکتروفیل و در برخی شرایط نوکلئوفیلند

این نوع معرفها علاوه بردارای بودن اوربیتال دو الکترونی بر غیرپیوندی به‌عنوان نوکلئوفیل، از نظر داشتن پیوند قطبی که توانایی جذب جفت‌الکترون اوربیتال دو الکترونی را دارند به‌عنوان الکتروفیل، عمل می‌کنند.

۲- نوکلئوفیل به یونانی به معنی هسته دوست یا هسته - خواد است.

مرحله دوم (X مول در لیتر) است.

با در نظر گرفتن رابطه قانون تعادل می‌توان نوشت:

$$\frac{1}{2} \times 10^{-2} = \frac{(0.1+x)x}{(0.1-x)} \rightarrow x = 0.1 \rightarrow [\text{H}^+] = 0.1 \text{ M}$$

به‌طوریکه از مقایسه جوابهای دو مثال بر می‌آید. در

مثال اول ۰/۱ یونیزاسیون ۰/۱ مول  $\text{HSO}_4^-$  (بدون وجود

یون مشترک) مقدار یون  $\text{H}^+$  تولید شده برابر ۳٪ مول است.

در صورتیکه در مثال دوم از یونیزاسیون ۰/۱ مول

$\text{HSO}_4^-$  مقدار یون  $\text{H}^+$  تولید شده برابر ۱٪ مول می‌باشد علت

این تفاوت را می‌توان در وجود یون  $\text{H}^+$  حاصل از مرحله اول

یونیزاسیون اسید سولفوریک دانست.

س ۳- معرف‌های الکتروفیل، نوکلئوفیل و رادیکالهای

آزاد کدامند؟

پاسخ - در مبحث مکانیسم واکنشهای مواد آلی، معرف

به‌موادی اطلاق می‌شود که فعال بوده و با مورد حمله قرار دادن ماده شیمیایی مورد نظر، موجب انجام و پیشرفت واکنشها می‌شوند.

(معرفها را واکنشگر و ماده شیمیایی را واکنش پذیر نیز

می‌نامند.)

معرفها را می‌توان به چند دسته تقسیم کرد که عبارتند از:

معرف‌های الکتروفیل، نوکلئوفیل، آمفوتر و رادیکالهای

آزاد.

۱- معرف‌های الکتروفیل<sup>۱</sup> (کاتیونوئید) - آنهایی هستند

که دارای اوربیتال خالی بوده و ضمن شرکت در پیوند داتیو

می‌توانند یک جفت الکترون (اوربیتال دو الکترونی) را جذب

کنند. از اینرو این معرفها در واکنشهای الکتروفیلی، ضمن اثر

بزرگ مولکول، محلهای غنی از الکترون آنرا مورد حمله قرار

می‌دهند. این معرفها شامل انواع زیر می‌باشند:

الف - مولکول‌های خنثی مانند:



در این مولکولها Be و B و Al دارای اوربیتال خالی

می‌باشند که با علامت (□) به ترتیب زیر نشان داده شده

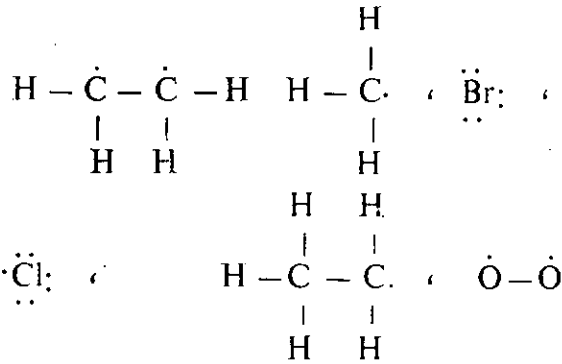
است:

۱- الکتروفیل به یونانی به معنی الکترون دوست یا الکترون

خواه است.

در شیمی معدنی اصطلاح بنیان برای نشان دادن گروهی از اتمها که در بعضی واکنشها مانند يك مجموعه عمل می کنند به کار می رود مثلاً اگر از مولکول اسیدها ، نیدروژن یا نیدروژنهای اسیدی را جدا کنیم مجموعه باقیمانده، بنیان آن اسید نامیده می شود مانند بنیان سولفات، نترات، کربنات و ...)

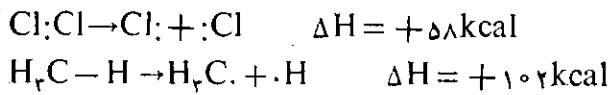
چند مثال برای نشان دادن رادیکال های آزاد



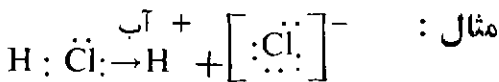
رادیکال های آزاد چگونه تشکیل می شوند؟

پیوندهای کووالانسی در صورتی که تحت اثر انرژی نورانی و یا گرمایی کافی قرار گیرند گسسته شده و رادیکال آزاد تشکیل می شود .

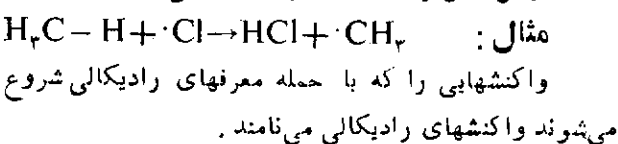
مثال :



این نوع گسستگی پیوند را گسستگی یکنواخت یا همولیتیک نیز می نامند (در صورتی که پیوند کووالانسی قطبی در محیط مایع قطبی (مانند آب) قرار گیرد به صورت غیر یکنواخت (هترولیتیک) گسسته می شود. به این ترتیب که ضمن گسستن پیوند ، الکترونهای پیوندی به تراز الکترونی اتمی که عدد الکترونگاتیوی بیشتر دارد منتقل می شود. در این عمل يك جزء تشکیل شده الکتروفیل (یون مثبت) و جزء دیگر نوکلئوفیل (یون منفی) خواهد بود.)

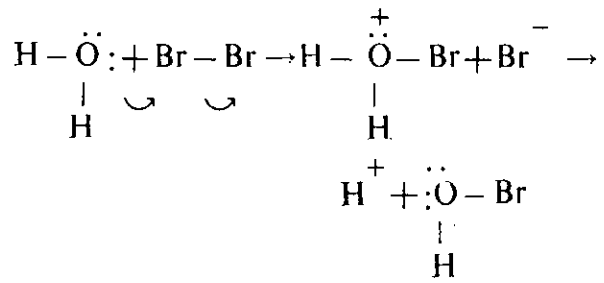


مورد دیگر تشکیل رادیکال های آزاد ، ضمن حمله يك رادیکال به يك پیوند و گسستن آن پیوند به صورت رادیکالی است. در این عمل رادیکال های جدید آزاد می شوند.



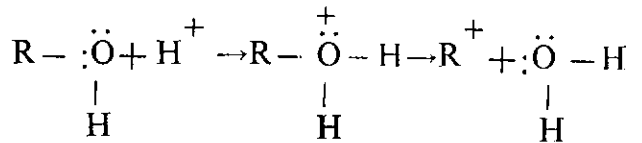
س ۴- اثر گروه های استخلافی بر هسته بنزنی در واکنش-کنای جانیشینی الکتروفیلی چگونه است؟ با استفاده از چه قواعدی

مولکولهای غیر قطبی (یا قطبی لحظه ای) مانند Cl-Cl و Br-Br که خاصیت قطبیت پذیری دارند نیز می توانند معرف آموتر باشند .  
مثال :



اکنون به منظور تکمیل بحث ، به بیان دو مثال ساده می پردازیم .

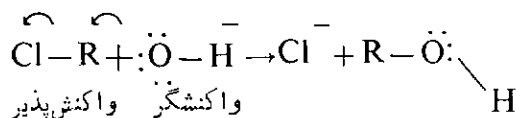
الف- مثال برای واکنشهای الکتروفیلی - اثر H<sup>+</sup> بر الکل و تشکیل یون کربنیم



یون کربنیم یون اکسونیم واکنشگر واکنش پذیر

در این واکنش، H<sup>+</sup> به عنوان معرف الکتروفیل عمل کرده است. در یون اکسونیم به علت گرانش الکترونهای پیوندی H-O به سوی اکسیژن (که دارای بار مثبت است) یون کربنیم آزاد می شود.

ب- مثال برای واکنشهای نوکلئوفیلی اثر OH<sup>-</sup> بر هالید الکلیل و تشکیل یون کلرید:

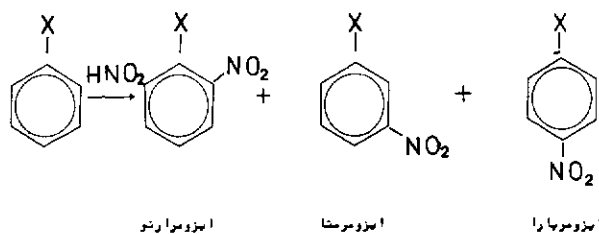


در این واکنش، OH<sup>-</sup> به عنوان معرف نوکلئوفیل، عمل کرده است .

۴- رادیکال های آزاد. دسته دیگر از معرفها وجود دارند که آنها را بنیان یا رادیکال های آزاد می خوانند رادیکال آزاد اتم یا گروهی از اتمهاست که دارای يك یا چند اوربیتال تک الکترونی می باشند رادیکال های آزاد بسیار فعالند زیرا با شرکت دادن اوربیتال یا اوربیتالهای تک الکترونی خود در تشکیل پیوند که با آزاد ساختن انرژی همراه است به حالت پایدار می رسند. از این نظر اغلب به طور موقت و در زمانی بسیار کوتاه به حالت آزاد باقی می مانند .

-CHCl <sub>2</sub>	۲۳	۳۵	۴۲
-SO <sub>3</sub> H	۲۱	۷۲	۷

نسبت محصولات در جدول فوق با توجه به واکنش کلی زیر مورد نظر بوده است:



این نکته را نیز باید در نظر داشت که نسبت در صد مقدار ایزومرها علاوه بر نوع اولین گروه استخلافی نا حدی به عوامل دیگری از قبیل نوع اثرکننده دوم و غلظت آن، نوع حلال، کاتالیزور و دما نیز بستگی دارد.

آیا عوامل استخلافی در میزان فعالیت هسته بنزنی نیز موثرند؟

نکته بسیار مهمی که در مورد تأثیر گروههای استخلافی بر خواص هسته بنزنی باید در نظر گرفت این است که فعالیت شیمیایی هسته بنزنی به شدت تحت اثر گروههای استخلافی قرار میگیرد.

گروههای استخلافی را از نظر تأثیر بر میزان فعالیت شیمیایی هسته بنزنی می توان به سه دسته تقسیم کرد:

### ۱- گروههای فعال کننده هسته بنزنی

این نوع گروهها هر گاه به جای نیدروژن هسته بنزنی قرار گیرند بر شدت فعالیت هسته بنزنی می افزایند. نکته قابل توجه اینکه این گروهها تمام موقعیتها را فعال می کنند ولی اثر آنها بر موقعیت های ارتو و پارا بیش تر از متا است از این نظر جزو گروههای نوع اول یعنی هدایت کننده سایر گروههای استخلافی (به طور عمده) به محل های ارتو و پارا می باشند. مانند: -CH<sub>2</sub>R، -CH<sub>3</sub>، -NH<sub>2</sub>، -OH، -OCH<sub>3</sub>، ... و -CR<sub>3</sub>، -CHR<sub>2</sub>

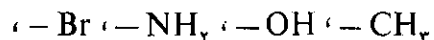
### ۲- گروههای کاهنده فعالیت شیمیایی هسته بنزنی

این نوع گروهها، هر گاه به جای نیدروژن هسته بنزنی قرار گیرند فعالیت شیمیایی هسته بنزنی در ماده حاصل را نسبت به میزان فعالیت مولکول بنزن کاهش می دهند این نوع گروهها خود به دودسته تقسیم می شوند:

می توان دانست که چه عاملی هدایت کند، گروههای استخلافی دیگر به موقعیت های ارتو، پارا و یا به موقعیت های متامی باشد. پاسخ- می دانیم که در مولکول بنزن ابر π غیر مستقر در بالا و پایین سطح حلقه بنزنی به طور متقارن و یکنواخت گسترش دارد ولی با قرار گرفتن یک عامل استخلافی به جای نیدروژن بنزن گسترش ابر π غیر مستقر از حالت متقارن خارج شده و متقارن ابر الکترونی در بعضی نقاط هسته بنزنی بیشتر از نقاط دیگر می شود. با توجه به اینکه گروههای الکتروفیل به نقاطی که از الکترون غنی است حمله می کنند به خوبی می توان دانست که موقعیت دومین عامل استخلافی کاملاً تحت تأثیر خاصیت اولین عامل استخلافی قرار دارد.

عوامل استخلافی با توجه به کیفیت اثر آنها به هسته بنزنی به دودسته تقسیم می شوند:

**الف - عوامل استخلافی نوع اول** the first kind که هدایت کننده استخلافی های الکتروفیلی بعدی (به طور عمده) به موقعیت های ارتو و پارا می باشند. مانند:



**ب- عوامل استخلافی نوع دوم** the second-kind که هدایت کننده استخلافی های بعدی (به طور عمده) به موقعیت متا meta می باشند. مانند: -SO<sub>3</sub>H، -COOH، -C=N، -NO<sub>2</sub>، ... و -CF<sub>3</sub>، -CHO

جدول زیر نسبت در صد محصولات واکنش نیتراسیون مشتقات یک استخلافی بنزن را نشان می دهد:

نسبت در صد مقدار ایزومرهای به دست آمده اولین گروه استخلافی (X)

	o	m	p
-CH <sub>3</sub>	۵۶	۴	۴۰
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	۱۲	۸	۸۰
-F	۱۲	-	۸۸
-Cl	۳۰	۱	۶۹
-Br	۳۷	۱	۶۲
-I	۳۸	۲	۶۰
-OH	۴۰	-	۶۰
-NO <sub>2</sub>	۶/۵	۹۳/۲	۰/۳
-CF <sub>3</sub>	-	۱۰۰	-
-CN	۱۷	۸۱	۲
-COOH	۱۸/۵	۸۰	۱/۵



## توجیه پدیده‌های فوق چگونه است؟

اکنون باید با توجه به تئوری الکترونی، به توجیه مطالب

فوق بپردازیم

و به بینیم چرا بعضی از گروهها هسته بنزنی را فعال می‌کنند و برخی دیگر از فعالیت آن می‌کاهند، چرا بعضی از گروهها کشاننده استخلاف بعدی به موقعیت‌های ارتو و پارا و برخی دیگر کشاننده به موقعیت‌های متا می‌باشند.

برای اینکه این مطلب با دقت بیشتر مورد بحث قرار گیرد باید دو مطلب مقدماتی زیر را نیز مورد بررسی قرار دهیم.

۱- مکانیسم واکنش‌های جانشینی الکتروفیلی در هسته بنزنی

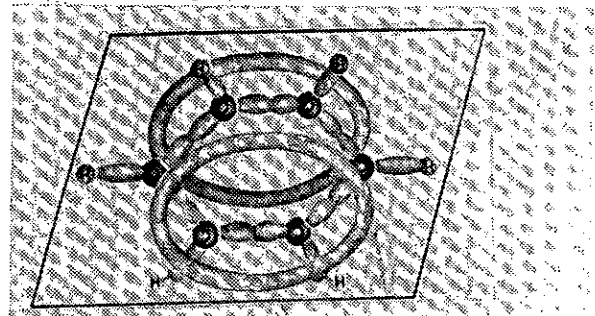
۲- اثر القائی و اثر مزومری گروههای استخلافی بر هسته

بنزنی

مکانیسم واکنش جانشینی الکتروفیلی در هسته بنزنی

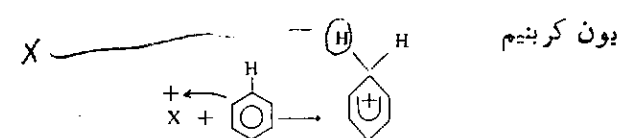
چگونه است؟

با توجه به اینکه ابر الکترونی  $\pi$  غیر مستقر حاصل از همپوشانی جانبی اوربیتالهای غیر هیبریدی p، هسته بنزنی را از بالا و پایین فرا گرفته و آنرا به صورت منبع الکترون در آورده است، گروههای الکتروفیل می‌توانند به خوبی هسته بنزنی را مورد حمله قرار دهند از این نظر واکنشهای جانشینی الکتروفیلی (S.E) در بنزن به بنزن به سهولت انجام می‌گیرد.



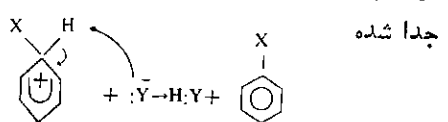
واکنش جانشینی الکتروفیلی شامل دو مرحله زیر است:

الف- حمله گروه الکتروفیل (X) به هسته بنزنی و تشکیل



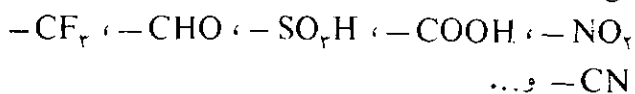
ب- جدا شدن  $H^+$  از یون کربنیم<sup>+</sup> به وسیله یک گروه

نوکلئوفیل و جانشین شدن عامل استخلافی به جای هیدروژن



الف- گروههایی که شدت تأثیر آنها بر موقعیت متا بیشتر است. به عبارت دیگر میزان فعالیت شیمیایی در موقعیت متا را بیشتر از موقعیت ارتو و پارا را کاهش می‌دهند. بنا بر این این گروهها نیز جزو گروههای هدایت کننده به موقعیت‌های ارتو و پارا به شمار می‌روند. مهمترین مثال برای این دسته هالوژنها (F-، Cl-، Br-، I-) می‌باشند.

ب- گروههایی که شدت تأثیر آنها بر موقعیت‌های ارتو و پارا بیشتر است. یعنی امکان استخلاف روی موقعیت‌های ارتو و پارا را بیشتر از متا کاهش می‌دهند. بنا بر این جزو گروههای نوع دوم یعنی هدایت کننده عوامل استخلافی به موقعیت‌های متا می‌باشند مانند:



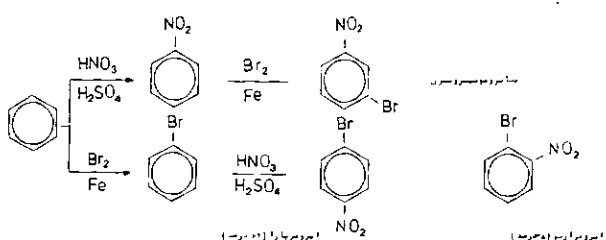
اکنون به منظور توجه بیشتر به مطالب فوق به بیان چند

مثال می‌پردازیم:

مثال ۱- واکنش نیتراسیون فنل معمولی و تولوئن سریعتر و آسانتر از نیتراسیون بنزن صورت می‌گیرد و محصول اصلی نیز ایزومرهای ارتو و پارا است. از اینجا می‌توان دانست که گروههای OH- و CH<sub>3</sub>- بر میزان فعالیت هسته بنزنی افزوده و در واکنش نیتراسیون، گروه NO<sub>2</sub>- را به موقعیت‌های ارتو و پارا می‌کشاند (از کتاب سال چهارم دبیرستان به یاد داریم که در واکنش نیتراسیون فنل معمولی، نیازی به کاتالیزور اسید سولفوریک نیست)

مثال ۲- واکنش کلراسیون نیترو بنزن خیلی کندتر از کلراسیون بنزن انجام می‌گیرد و محصول اصلی نیز ایزومر متا است. از اینجا می‌توان دانست که گروه NO<sub>2</sub>- جزو گروههای کاهش دهنده فعالیت هسته بنزنی بوده و ضمن تشکیل کربو نیترو بنزن، کلر را به موقعیت متا می‌کشاند.

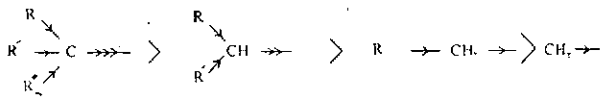
مثال ۳- در مورد تهیه ایزومرهای برمونیتر و بنزن، این نکته روشن است که اگر ابتدا واکنش نیتراسیون و سپس بروماسیون انجام گیرد. ایزومر متا به دست می‌آید. در صورتی که اگر ابتدا واکنش بروماسیون و سپس نیتراسیون صورت گیرد مخلوطی از ایزومرهای ارتو و پارا را به دست می‌آید. یعنی:



گروههای الکتروفیل با شدت بیشتری می‌توانند آنرا مورد حمله قرار دهند.

از آنچه گفته شد برمی‌آید که گروه  $\text{CH}_3$  - برهسته بنزنی اثر القائی مثبت (+I) داشته و موجب افزایش فعالیت هسته بنزنی در واکنشهای جانشینی الکتروفیلی می‌شود.

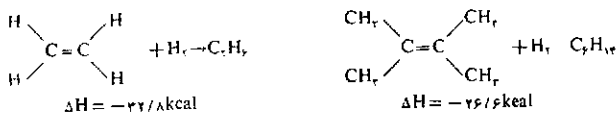
(مقایسه شدت اثر القائی مثبت انواع گروههای آلکیل به ترتیب زیر است :



به عبارت دیگر قدرت الکترون دهندگی کربن نوع سوم بیش‌تر از کربن نوع دوم و آنهم بیش‌تر از کربن نوع اول است. ب- اثر مزومری (رزونانس)

پدیده رزونانس به‌طور عمده در مواردی روی می‌دهد که پیوند  $\pi$  غیر مستقر تشکیل شود. علاوه بر اوربیتال‌های غیر هیبریدی p که با هم پوشانی جانبی خود در چند جهت پیوند  $\pi$  غیر مستقر به وجود می‌آورند، الکترونهای بعضی از پیوندهای  $\delta$  که استقرار کمی دارند نیز می‌توانند موجب پیدایی پدیده رزونانس شوند. در حالتی که کربن دارای پیوند  $\text{C}-\text{H}$  به اتم کربن دارای پیوند دو گانه یا سه گانه متصل باشد، به علت تحرکی که جفت الکترونهای پیوند  $\text{C}-\text{H}$  (به علت هیبریداسیون  $\text{sp}^2$  و بیشتر بودن سهم اوربیتال p در اوربیتالهای هیبریدی) دارند، می‌توانند با الکترونهای  $\pi$  وجود در پیوند دو گانه یا سه گانه، تاحدی همپوشانی کرده و اثر  $\pi$  غیر مستقر تشکیل دهند. (این نوع رزونانس خفیف که هیبرید کنژوگیشن Hyperconjugation نامیده می‌شود توسط Nathan و Baker مورد تحقیق قرار گرفته است) این پدیده برای گروه  $\text{CH}_3$  - از شدت بیشتری برخوردار است. زیرا تعداد پیوندهای  $\text{C}-\text{H}$  در آن بیشتر از سایر رادیکال‌ها است. مسلم است که حدوث این نوع رزونانس موجب پایداری بیشتر مولکول می‌شود. ۴-

اندازه‌گیری گرمای هیبریداسیون، هیبریداسیونهای اتیلنی نشان می‌دهد که هرچه تعداد گروههای آلکیل متصل به کربن دارای پیوند دو گانه شامل پیوندهای  $\text{C}-\text{H}$  بیشتری باشد، پیوند دو گانه مزبور پایدارتر است. دواکنش زیر را در نظر می‌گیریم.



تأثیر گروه استخلافی برهسته بنزنی چگونه است؟ چون درهسته بنزنی اثر  $\pi$  غیر مستقر، به‌طور یکنواخت


گسترش دارد. گروه الکتروفیل ( $\text{X}^+$ ) به هر قسمت هسته بنزنی حمله کند محصول یکسان و با سرعت برابر تولید خواهد شد. ولی با قرار گرفتن گروه استخلافی X به جای ئیدروژن هسته بنزنی، حالت تقارن در گسترش اثر الکترونی پیوندی  $\pi$  برهم می‌خورد و در هر نقطه که تراکم  $\pi$  بیشتر باشد موقعیت مناسب‌تری برای حمله گروه الکتروفیل ثانوی خواهد بود زیرا پیوند حاصل استحکام بیشتر داشته و در نتیجه یون کربنیم تولید شده پایدارتر است.

بنا بر این موقعیت استخلافی ثانوی بستگی زیادی به - خاصیت و ماهیت اولین عامل استخلافی دارد. عامل استخلافی (X) می‌تواند به دو طریق هسته بنزنی را مورد تأثیر قرار دهد:

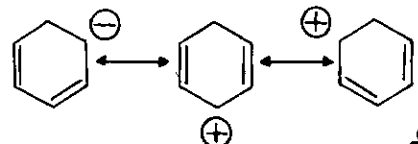
الف - اثر القائی ب- اثر مزومری (یا رزونانس) برای پی بردن به چگونگی تأثیر عامل استخلافی با توجه به اثر القائی یا مزومری چند عامل را به عنوان نمونه در نظر گرفته به بحث درباره آنها می‌داریم.

اثر گروه  $\text{CH}_3$  - برهسته بنزنی چگونه است؟  
اثر گروه  $\text{CH}_3$  - برهسته بنزنی مربوط به دو خاصیت اثر القائی و اثر مزومری به شرح زیر است:

الف - اثر القائی (I) - همانطور که در شماره قبل گفته شد الکترون‌نگاتیوی اتم کربن در حالت هیبریدی  $\text{sp}^2$  کمتر از الکترون‌نگاتیوی آن در حالت هیبریدی  $\text{sp}^3$  است. (الکترون‌نگاتیوی کربن در هیبریداسیون  $\text{sp}^2$  برابر ۲/۵۰ و در هیبریداسیون  $\text{sp}^3$  برابر ۲/۶۲ است) به عبارت دیگر رادیکال فنیل  $\text{C}_6\text{H}_5$  - نسبت به گروه متیل  $\text{CH}_3$  - الکترون گیرنده تر است. بنابراین الکترونهای پیوندی بین دو گروه فوق از سمت

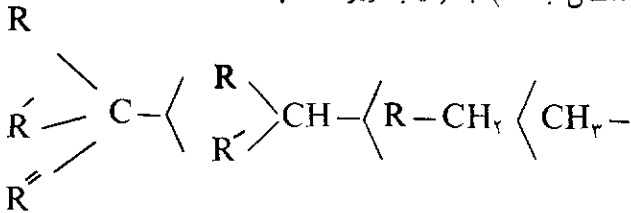
$\text{CH}_3$  - به طرف هسته بنزنی رانده می‌شوند  $\text{CH}_3$  ←  این عمل موجب افزایش بار منفی درهسته بنزنی شده، در نتیجه

۳- شکل‌های رزونانسی یون کربنیم حاصل به صورت‌های زیر است،



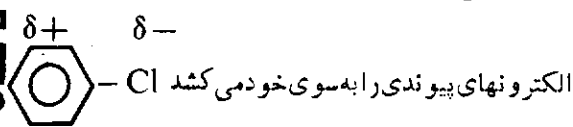
و همچنین از قدرت الکترون دهنده گی ناشی از رزونانس آن (به علت کم شدن تعداد پیوندهای C-H) کاسته می شود و با کاهش بار منفی هسته بنزنی، فعالیت آن نیز تقلیل می یابد. تجربه نشان می دهد که در واکنش نیتراسیون، فعالیت تولوئن ۲۵ مرتبه از بنزن بیشتر است در حالیکه فعالیت کلرید بنزیل  $\frac{1}{3}$  فعالیت بنزن است.

۲- مقایسه شدت الکترون دهنده گی گروه های آلکیل در شرایط رزونانس (در حالیکه مستقیماً به کربن دارای پیوند  $\pi$  متصل باشند) به ترتیب زیر است:



### اثر هالوژنها بر هسته بنزنی چگونه است؟

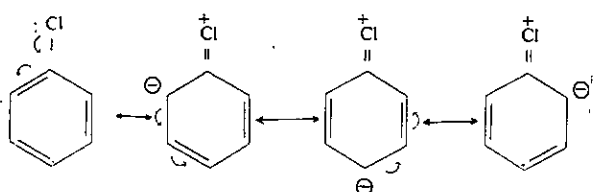
به همان گونه که در مورد گروه متیل گفته شد هالوژنها نیز می توانند هسته بنزنی را با اثر القایی یا اثر مزومری مورد تأثیر قرار دهند به عنوان نمونه کلر را مورد بحث قرار می دهیم. الف- اثر القایی کلر بر هسته بنزنی - کلر به علت داشتن الکتروننگاتیوی زیاد، نسبت به هیدروژن، الکترون گیرنده تر بوده و در صورتی که به جای هیدروژن هسته بنزنی قرار گیرد.



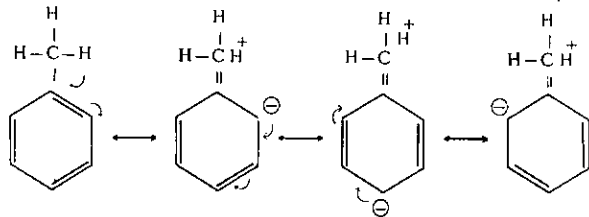
و به عبارت دیگر بر هسته بنزنی اثر القایی منفی دارد. با این اثر از تراکم الکترونیهای پیوند  $\pi$  غیر مستقر روی هسته بنزنی کاسته شده و فعالیت هسته بنزنی در مقابل گروه های الکتروفیل تقلیل می یابد.

ب- اثر مزومری کلر بر هسته بنزنی - یکی از شرایط ایجاد پدیده رزونانس، اتصال اتم دارای اوربیتال دو الکترونی غیر پیوندی به اتم دارای پیوند  $\pi$  است. کلر دارای اوربیتال دو الکترونی و کربن بنزن دارای اوربیتال الکترونی  $\pi$  (غیر مستقر) می باشد. این اوربیتالها تا حدی همپوشانی کرده و ابر  $\pi$  غیر مستقر که گسترش بیشتری دارد حاصل می شود.

فرمول های رزونانسی موبو کلرو بنزن به صورت های زیر است:



از آنچه گفته شد نتیجه می شود که در مولکول  $C_6H_5-CH_3$  به علت اثر رزونانس، الکترونیهای پیوندی C-H در گروه  $-CH_3$  به طرف هسته بنزنی کشیده می شوند. شکل های رزونانسی زیر را می توان برای مولکول  $C_6H_5CH_3$  رسم کرد.



به طوری که ملاحظه می شود گرمای نیدروژناسیون اتیلن بر ابر ۳۲/۸ کیلو کالری بر مول و گرمای نیدروژناسیون تترامتیل اتیلن (۳،۲ - دی متیل - ۲ - بوتن) برابر ۲۶/۶ کیلو کالری بر مول است. به عبارت دیگر تترامتیل اتیلن به علت پدیده هیپر کنژوگیشن ۲/۶ کیلو کالری بر مول از اتیلن پایدارتر است.

هیچکدام از فرمول های رسم شده به تنهایی نشان دهنده فرمول واقعی تولوئن نبوده بلکه مجموعاً نشان دهنده خواص مولکول تولوئن می باشند. به عبارت دیگر فرمول واقعی تولوئن حد واسط و مزومر فرمول های فرضی فوق است (چون مزو به معنی «مابین» است. این نوع پدیده ها را مزومری نامیده اند). از این موضوع برمی آید که در فرمول واقعی تولوئن وضعیت های ارتو و پارا نسبت به وضعیت متا از بار الکتریکی منفی غنی تر بوده و برای حمله گروه های الکتروفیل موقعیت های مناسب تری هستند.

گروه های مانند  $-CH_3$  که هم به علت اثر القایی و هم به علت اثر مزومری الکترون دهنده هستند وقتی به جای هیدروژن بنزن قرار گیرند تمام موقعیت ها حتی متا را نیز از بار الکتریکی منفی عنی کرده و در مقابل معرف های الکتروفیل فعالیت می سازند ولی چون اثر آنها بر موقعیت های ارتو و پارا بیشتر است جزو گروه های هدایت کننده به موقعیت های ارتو و پارا به شمار می روند.

بی مناسب نیست که در این مورد دو نکته زیر را نیز یادآور شویم:

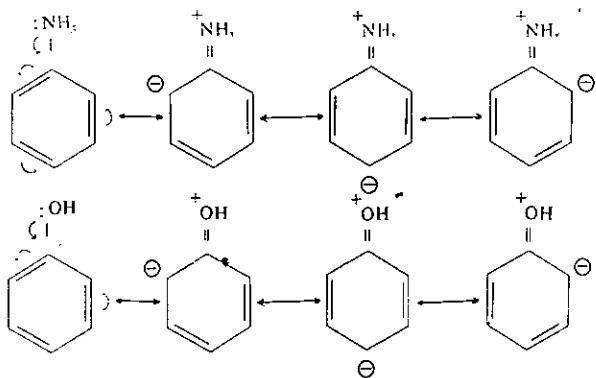
۱- اگر در مولکول تولوئن نیدروژنهای  $-CH_3$  را توسط اتم های کلر جایگزین کنیم از فعالیت هسته بنزنی کاسته می شود. با توجه به آنچه گفته شد توجیه این امر را می توان به آسانی دریافت.

به علت الکتروننگاتیوی شدید کلر، از اثر القایی مثبت (قدرت الکترون دهنده گی ناشی از اثر القایی) بنیان باقی مانده

که تراست به طوریکه گروه  $\text{NO}_2$  - جزو گروههای هدایت کننده استخلاف بعدی در موقعیت متا خواهد بود.

**اثر گروههای  $\text{OH}$  - و  $\text{NH}_2$  - بر هسته بنزنی**  
**الف- گروههای  $\text{OH}$  - و  $\text{NH}_2$  -** از نظر اثر القایی الکترون گیرنده هستند (نسبت به نیدروژن) و با توجه به آنچه در مورد سایر گروهها گفته شد هنگام قرار گرفتن به جای نیدروژن هسته بنزنی باید فعالیت آنها در برابر معرفهای الکتروفیل کاهش دهند. ولی چون در این گروهها به علت وجود نیدروژن و گرایش الکترونهاي مشترک در پیوند  $\text{O}-\text{H}$  و  $\text{N}-\text{H}$  به طرف اکسیژن و یا نیتروژن، ( $\text{H} \rightarrow \text{N} \leftarrow \text{H}$  و  $\text{O} \leftarrow \text{H}$ ) الکترونگاتیوی این دو اتم کاهش یافته و اثر القایی منفی زیادی بر هسته بنزنی اعمال نمی کنند و در نتیجه برخلاف کلر، فعالیت هسته بنزنی را به طور قابل توجهی کاهش نمی دهند.

**ب- اثر مزومری** - به علت وجود الکترونهاي غیر پیوندی در تراز الکترونی اکسیژن و نیتروژن شرکت آنها در پدیده رزونانس، دو گروه  $\text{OH}$  - و  $\text{NH}_2$  -، از نظر مزومری الکترون دهنده بوده و فعالیت هسته بنزنی را به شدت افزایش می دهند فرمولهای رزونانسی آنیلین و فنل معمولی به صورتهای زیر است:



طبق شکل های رزونانسی فوق در فرمولهای واقعی آنیلین و فنل، موقعیت های ارتو و پارا در مقایسه با متا، غنی تر از الکترون است.

از آنچه گفته شد نتیجه می شود که در مورد گروههای  $\text{OH}$  - و  $\text{NH}_2$  -، اثر فعال کنندگی مزومری قوی تر از اثر کاهش دگی القایی منفی بوده و در مجموع این دو گروه فعال کننده هسته بنزنی (برخلاف کلر)، و هدایت کننده به موقعیت های ارتو و پارا (مانند کلر) می باشند.

آنچه را که در مورد تأثیر گروههای مختلف بر هسته بنزنی در مقابل معرفهای الکتروفیل گفته شد می توان به صورت زیر خلاصه کرد:

به طوریکه از این فرمولهای حد، نتیجه می شود در فرمول واقعی کلروبنزن محلهای ارتو و پارا از بار منفی غنی تر بوده و در مقابل معرفهای الکتروفیل فعالتر است.

از آنچه درباره کلر گفته شد چنین برمی آید که کلر به علت اثر القایی، الکترون گیرنده بوده و از فعالیت هسته بنزنی می کاهد ولی در مقابل به علت اثر مزومری الکترون دهنده بوده و کاهش اثر فوق در محلهای ارتو و پارا نسبت به متا تا حدی جبران می شود و بنابراین در مجموع کلر (وسایر هالوژنها) هدایت کننده استخلاف بعدی به موقعیت های ارتو و پارا می باشند.

**اثر عامل  $\text{NO}_2$  - بر هسته بنزنی چگونه است؟**

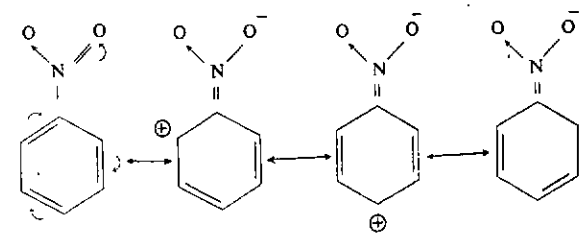
در مورد عامل  $\text{NO}_2$  - نیز باید دو اثر القایی و مزومری را به ترتیب مورد توجه قرار داد.

**الف - اثر القایی گروه  $\text{NO}_2$  -** بر هسته بنزنی - علاوه بر الکترونگاتیوی بودن نیتروژن، اتصال دو اتم اکسیژن و القاء قدرت الکترونگیری آنها به این اتم، موجب می شود که گروه  $\text{NO}_2$  - به شدت الکترون گیر بوده و اثر القایی منفی زیادی بر هسته بنزنی اعمال کند. یعنی الکترونهاي مشترک در پیوند به شدت به طرف  $\text{NO}_2$  کشیده شوند.



بدین ترتیب از تراکم بار منفی هسته بنزنی و در نتیجه از فعالیت آن در برابر گروههای الکتروفیل کاسته می شود.

**ب- اثر مزومری گروه  $\text{NO}_2$  -** بر هسته بنزنی - به علت وجود اوربیتال دو الکترونی در لایه الکترونی اکسیژن، و اتصال آن به پیوند دو گانه و پدید آمدن حالت رزونانس، می توان فرمولهای حد زیر را برای نیتروبنزن رسم کرد.



طبق فرمولهای فرضی بالا اثر مزومری موجب می شود که کاهش تراکم ابر الکترونی در فرمول واقعی نیتروبنزن در موقعیت های ارتو و پارا را محسوس تر باشد.

از آنچه گفته شد نتیجه می شود که گروه  $\text{NO}_2$  - هم به علت اثر القایی و هم به علت اثر مزومری در مقابل هسته بنزنی الکترون گیرنده است و با کم کردن بار منفی در هسته بنزنی فعالیت آنها در تمام موقعیت ها به شدت کاهش می دهد ولی اثر کاهش دهنده آن در موقعیت های ارتو و پارا بیشتر و در موقعیت متا



بقیه رازی : جالینوس جهان اسلام

مسائل گوناگون از او مانده است که به فرمان ابن عمید وزیر دیلمان، شاگردان و استادان یادداشتها را مرتب کردند و به کتابهایی که رازی درباره مسائل گوناگون نوشته بود، افزودند. از این ۵۰ هزار برگ، ۲۵ هزار آن درباره تجربه های پزشکی بود که به الحاقی افزوده شد. رازی از نام آورترین دانشمندان و اندیشمندان سرزمین ایران است. حوزه درسش بلندآوازه بود رازی نزد شاگردانش بسیار محبوب بود و عموماً شاگردانش او را تا خانه مشایعت می کردند. رازی انسانی فداکار بود زیرا هر چه به دست می آورد به تنگدستان و ناتوانان می داد. یا به جوانان و دوستدارانش کمک می کرد. به بسیاری از بیماران که استطاعت و بضاعت مالی نداشتند دارو می داد و برخی اوقات خوراک آنها را شخصاً تقبل می کرد.

ابوریحان بیرونی تاریخ زندگی او را نوشته است به گفته بیرونی رازی در پنجم شعبان سال ۳۱۳ ه. ق در گذشت.

#### منابع :

۱ - شرح حال و مقام محمد زکریای رازی

تألیف دکتر محمود نجم آبادی.

۲ - کتاب الاسرار یا رازهای صنعت کیمیا

تألیف محمد زکریای رازی، ترجمه دکتر حسنعلی شیانی.

۳ - فیلسوف ری محمد بن زکریای رازی

نگارش دکتر محقق.

۴ - Grand Larousse encyclopédique (9)



#### ۱ - گروههایی مانند $CH_3$ - که هم از نظر اثر

الفائی و هم از نظر اثر مزومری (نسبت به ئیدروژن) الکترون دهنده تر هستند هر گاه به جای ئیدروژن هسته بنزنی قرار گیرند هسته بنزنی را در تمام موقعیتها ( ارتو، متا و پارا ) فعال می کنند ولی اثر فعال کنندگی آنها بر موقعیت های ارتو و متا بیشتر است. این نوع گروهها جزو هدایت کنندگان استخلاف ثانوی به موقعیت های ارتو و پارا هستند.

#### ۲ - عواملی مانند $Cl$ - که از نظر اثر الفائی الکترون

گیرنده و از نظر مزومری الکترون دهنده هستند به طور کلی از میزان فعالیت هسته بنزنی می کاهند ولی اثر کاهندگی آنها بر موقعیت های متا بیشتر است. بنابراین جزو هدایت کنندگان ارتو و پارا می باشند.

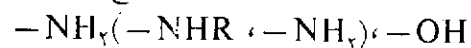
#### ۳ - گروههایی مانند $NO_2$ - که چه از نظر الفائی

و چه از نظر اثر مزومری الکترون گیر هستند از میزان فعالیت هسته بنزنی به شدت می کاهند ولی شدت کاهندگی آنها بر موقعیت متا کمتر است. از این نظر جزو گروههای هدایت کننده متا می باشند.

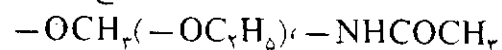
مقایسه شدت اثر گروهها بر هسته بنزنی به صورت زیر

است :

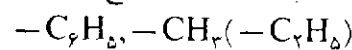
(۱) فعال کننده های قوی و هدایت کننده از نوع اول



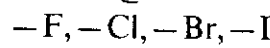
(۲) فعال کننده های متوسط و هدایت کننده از نوع اول



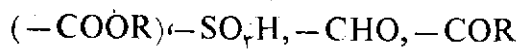
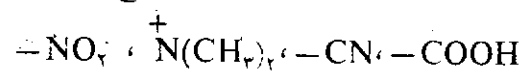
(۳) فعال کننده های ضعیف و هدایت کننده از نوع اول



(۴) کاهش دهنده فعالیت و هدایت کننده از نوع اول



(۵) کاهش دهنده فعالیت و هدایت کننده از نوع دوم



به این ترتیب گروهی که فعال کننده هسته بنزنی بوده ولی

هدایت کننده به موقعیت متا باشد وجود ندارد.



این مقاله در ارتباط با کتابهای شیمی سال اول و چهارم علوم تجربی-ریاضی و فیزیک و سال سوم علوم تجربی دوره راهنمایی

تهیه شده است.

## بیوگاز چیست و دارای چه خصوصیات است.

دکتر مسعود دوحی لاریجانی

دارد. لذا دانشمندان در این شرایط قسمتی از مطالعات خود را معطوف به مسئله تأمین انرژی لازم از طریق تخمیر بیوگاز نمودند و مقاله حاضر با استفاده از مطالب منتشره توسط بخش فرهنگی سازمان ملل «یونسکو» بوده که بر پایه مطالعات و تجربیات دانشمندان چینی مبتنی است: امید به اینکه با توجه به موقعیت توزیع جمعیت در کشور ما استفاده از این روش به

تعریف بیوگاز

بیوگاز، مخلوطی است قابل اشتعال که در اثر تخمیر مواد آلی در یک حدود گرمایی و PH مشخصی در شرایط غیرهوازی توسط میکروبیها به وجود می آید. ترکیب اصلی آن متان است. این گاز در اثر ماندن مواد آلی در داخل چاه آب، مردابها یا چاه فاضلاب تشکیل می شود و گاهی به صورت حبابهایی در سطح مرداب یا چاه مشاهده می شود، به همین علت به آن گاز مرداب هم می گویند، اگر آن را بسوزانید با شعله آبی می سوزد، در طبیعت مواد اولیه بسیاری هستند که می توان از آنها بیوگاز به دست آورد مانند فضولات دامی و انسانی، برگ، ساقه، چربیها و غیره از نظر خصوصیات فیزیکی، مخلوطی است از ۶۰ تا ۷۰ درصد متان و گازهایی دیگر مانند دی اکسید کربن  $CO_2$  و به مقدار کم از سولفید هیدروژن ( $H_2S$ ) و نیتروژن  $N_2$  و بالاخره هیدروژن  $H_2$  و مونوکسید کربن  $CO$  و پاره ای از هیدروکربنها. متان خود بدون بو و رنگ است اما گازهای دیگر موجود در بیوگاز سبب شده است که به آن بوی سیر یا تخم مرغ گندیده داده شود.

فعالیت متان در آب کم است به طوری که در یک جو فشار و

## تکنولوژی و کاربرد بیوگاز

مقدمه: نیاز به انرژی در جوامع انسانی با پیشرفت تمدن و تمایل به رفاه هر روز بیش از پیش احساس می شود. مصرف انرژی که همراه با گسترش صنعتی در نیمه دوم قرن بیستم به طور فوق العاده افزایش یافت سبب شد تا دولت ها به چاره اندیشی بپردازند. زیرا تأمین انرژی لازم در حد نیاز تمدن امروزی به وسیله منابع فسیلی نه تنها گران می تواند باشد بلکه به علت محدودیت این منابع از یک طرف و کار برد ارزنده تری که در صنایع پتروشیمی برای این محصولات وجود دارد ضرورت انرژی جایگزین به شدت احساس شد. لذا مراکز علمی و تحقیقاتی کشورها با توجه به امکانات و شرایط اقلیمی در جهات مختلف به بررسی و مطالعه پرداخته است. چنانکه در کشورهای صنعتی و پیشرفته این جهت گیری به سوی انرژی هسته ای (نیروگاه های برق اتمی) بوده و در پاره ای نقاط متوجه استفاده از نیروگاه های هیدرو الکتریک و به کار گیری جذر و مد اقیانوس ها و در نقاطی دیگر استفاده از انرژی خورشیدی مورد بررسی قرار می گیرد. جایگزین این روش ها هر کدام مزایا و مشکلاتی هم در بر دارند و علاوه بر مشکلات فنی و تکنولوژی مسئله انتقال انرژی از نیروگاه های بزرگ به نقاط دور دست در اثر افت انرژی و هزینه انتقال سبب گرانی نیروی الکتریکی می شود لذا در کشورهای «در حال پیشرفت» که معمولاً از تراکم کمتر جمعیت در سطح برخوردارند این مسئله اهمیت بیشتری تواند خدمتی به تأمین انرژی در نقاط روستایی دور افتاده بنماید.

۲۰ درجه سانتیگراد فقط سه حجم از متان در ۲۰۰ حجم آب حل می‌شود و گرمای حاصل از سوختن يك مولکول متان عبارت است از:



در اثر سوختن کامل يك مترمکعب از متان می‌توان به ۱۴۰۰ سانتیگراد رسید و گرمای حاصل ۸۵۶۲ تا ۹۵۰۰ کیلوکالری است.

### بخش اول: فرآیند و مکانیسم تخمیر بیوگاز

مسئله تخمیر بیوگاز برای نخستین بار در سال ۱۸۷۵ توسط پوپوف (Popoff) مورد بررسی قرار گرفت و نامبرده اعلام نمود که این امریک فرآیند میکروبی است و از آن به بعد عده زیادی از میکروبیولوژیست‌ها به این مطلب توجه نموده و در این زمینه به تحقیق پرداختند از آنجمله در ۱۸۸۳ گایون (Gayon) یکی از شاگردان پاستور به‌طور موفقیت‌آمیزی نتایج تجربی تولید بیوگاز از فضولات حیوانی را اعلام نمود اظهار نظر پاستور که معتقد بود حداکثر مقدار بیوگاز در دمای ۳۶ درجه سانتیگراد می‌تواند تولید شود، نقطه آغازی بود برای توسعه تکنولوژی بیوگاز.

میکروبیولوژی و زیست‌شیمی تخمیر - این مطایعه از آغاز این قرن مورد بررسی بوده است. در ۱۹۰۱ سونگن (Sohngen) توصیف روشنی از مورفولوژی و مشخصات باکتریهای بیوگاز و همچنین از فعالیت آنها در تغییرات بیوشیمیایی ارائه نموده است. نامبرده مشاهده نمود که پاره‌ای از اسیدهای چرب با وزن مولکولی پایین می‌توانند در این تخمیر به  $\text{CO}_2$  و  $\text{CH}_4$  متابولیزه شوند. مشاهدات او بعدها توسط دانشمندان دیگر تأیید شده و هنوز هم در حال حاضر دارای مفهوم علمی و عملی می‌باشد. دانشمندان دیگری که در مطالعه تخمیر بیوگاز مشارکت فعال و ارزنده داشته‌اند عبارتند از:

Omelianskü و Von Niel، Backer، Buswell به کارگیری روش Hungate در ۱۹۵۰ و روشهای دیگر در زمینه میکروبیولوژی و زیست‌شیمی هضم (digestion) بیوگاز پیشرفت فوق‌العاده‌ای حاصل شد.

فرآیند هضم گاز - به‌طور کلی هضم بیوگاز به سه طریق عملی می‌شود طبقه تخمیر پیوسته، نیمه پیوسته و بالاخره منقطع یا تک‌پختی. روش تخمیر پیوسته معمولاً جزء برنامه تأسیسات فاضلاب شهرهای بزرگ قرار دارد چه‌نیاز به پیر کردن مداوم مواد قابل تخمیر و خالی کردن مرتب مواد هضم شده

دارد تا بتواند يك تولید ثابت گاز را تأمین کند. اما روش نیمه پیوسته که بیشتر مورد نظر این مقاله است و در مناطق روستایی از آن بهره‌برداری می‌شود از يك هضم کننده كوچك تشکیل شده که در عین حال سه عمل متوالی انجام می‌دهد:

۱- تولید کود برای مزارع.

۲- تأمین بیوگاز برای پخت‌وپز و روشنایی خانوادگی‌های روستایی.

۳- از بین بردن تخم و لارو انگل‌ها در فضولات انسانی به منظور تأمین بهداشت لارم برای محیط زیست.

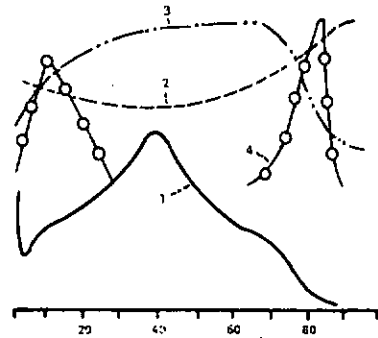
چون در فصل کشت به کود زیادی نیاز است معمولاً همه محتوای دستگاه هضم بیوگاز به‌طور متناوب تخلیه می‌شود. تنظیم زمان بندی این عمل نه به وسیله فرآیند تخمیر و نه به خاطر دسترسی به مواد اولیه می‌باشد، بلکه بستگی به نیاز تولیدات کشاورزی دارد و مثلاً در منطقه‌ی سی‌چوان (Sichuan) واقع در چین هضم کننده روستایی تولید بیوگاز با بستی مقادیر نسبتاً زیادی کود سالانه در دو نوبت تهیه نمایند، یکی در فصل بهار برای کشت برنج و دیگری در پاییز برای کشت گندم و دانه‌های روغنی. در نتیجه، يك دوره تخمیر در حدود نیمی از سال را شامل می‌شود. هنگامی که هضم کننده را تخلیه می‌کنند.

قسمتی از لجن باقی مانده در ته دستگاه را برای عملیات بعدی به عنوان «آغاز کننده» نگهداری می‌نمایند. به این ترتیب می‌توان اطمینان داشت که دیجستر (هضم کننده) بعد از بارگیری مجدد سریعاً شروع به تخمیر و تولید بیوگاز می‌نماید.

شرایط عملیاتی هضم بیوگاز در مناطق روستایی - همانطور که اشاره شد تولید بیوگاز يك فرآیند میکروبی است و لذا نیاز به برقراری شرایط مناسب برای رشد باکتری‌های مولد بیوگاز دارد. پس پیش‌بینی مواد غذایی، اکسیژن و گرمای متناسب، PH و عوامل دیگر محیطی برای فعالیت این باکتریهای زنده ضروری است فقط اگر مجموع این شرایط فراهم شود، فعالیت معمولی باکتری و در نتیجه تولید گاز انجام پذیر است. شرایط اساسی برای فعالیت مخلوط باکتریهای مولد متان به‌ترتیب زیر است:

محیط کاملاً غیر هوازی - تمام میکروبی‌هایی که نقش مهمی در هضم بیوگاز دارند کاملاً غیر هوازی هستند که شامل باکتریهای مولد اسید و باکتریهای تولیدکننده متان می‌باشند. باکتریهای تولیدکننده اسید، شدیداً به اکسیژن حساسیت دارند، به طوری که حتی مقدار ناچیزی از اکسیژن مانع از انجام هضم می‌شود. اما یادآوری می‌شود که تمایز بین هوازی و

غیرهوازی بودن امری نسبی است. از اصطلاح ORP (پتانسیل اکسیداسیون واحیاء) برای نشان دادن غلظت یا تراکم الکترون در سیستم هوازی و غیرهوازی استفاده می‌شود. مثلاً ORP متناسب برای باکتریهای مولد متان ۳۳۰ میلی ولت است. مشاهده شده است که بین ORP و غلظت اسیدهای فرار و نیتروژن آمونیاکی حاصل از تخمیر و میزان تولید بیوگاز رابطه‌ای مستقیم وجود دارد، به طوری که با افزایش غلظت نیتروژن آمونیاکی، غلظت اسیدهای فرار و ORP کاهش می‌یابد، اما محتوای متانسی در بیوگاز بالا می‌رود. Pachohova ارتباط روشنی بین ORP، PH و غلظت اسیدهای فرار و میزان تولید بیوگاز مشاهده نمود که در نمودار زیر نشان داده شده است:



ارتباط بین ORP (۱) مقدار PH (۲)، تراکم اسید فرار (۳)، تولید گاز (۴). در تخمیر حرارتی بالا نشاسته سیب‌زمینی

۴- هنگام پر کردن هضم کننده از مواد اولیه، مقداری هم اکسیژن همراه آن وارد می‌شود که سبب بالا رفتن ORP می‌شود. ولی در طول مرحله اول، که مرحله‌ای است هوازی، اکسیژن به سرعت به وسیله باکتریهای هوازی یا اکسیژن دوست مصرف می‌شود. نتیجه این عمل، ایجاد محیط مناسب برای باکتریهای غیرهوازی است. باکتریهای غیر هوازی نیز خود دئوئوس می‌باشند. دسته‌ای که باید آنها را باکتریهای غیر-هوازی اسمی یا مجازی نامید دسته دیگر باکتریهای کاملاً غیرهوازی، باکتریهای دسته اول، یعنی غیرهوازی مجازی، نیز می‌توانند با مصرف قسمتی از اکسیژن، نقشی فعال در ایجاد محیط غیرهوازی ایفا نمایند.

هر قدر عمل مسدود کردن هضم کننده طولانی‌تر باشد، باز هم یک عمل هم‌آهنگ بین انواع باکتریها سبب تثبیت ORP و انجام تخمیر بیوگاز در سطحی مناسب می‌شود. البته افزودن احیا کننده و یا مقادیر زیادی از ماده آغاز کننده تخمیر، کمک

بیشتری در برقراری محیط غیرهوازی در هضم کننده می‌نمایند. ترکیب ماده مناسب تخمیر - همه مواد آلی به‌استثنای روغنهای معدنی و لینین (lignin) برای تخمیر بیوگاز ماده مناسبی هستند. پاره‌ای از مواد آلی مانند فضولات حیوانی، فاضلاب کارخانجات تخمیری و یا کارگاههای چرمسازی و لجن‌ها راحت‌تر هضم می‌شوند. چینی‌ها از فاضلاب کارگاههای ابریشم - کشی هم استفاده می‌کنند که سبب تسریع در تهیه بیوگاز می‌شود. برخی از مواد آلی که فراوان در دسترس می‌باشند، نظیر مشتقات چوبی، شامل مقداری لینین است. وجود لینین، اگرچه به مقدار کم، سبب کاهش سرعت هضم کربوئیدرات‌ها (مثل سلولز، همی سلولز) می‌شود. از مشتقات چوبی، سرشاخه‌ها و برگ‌ها غنی از سلولز می‌باشند. سلولز که نتیجه پلیمریزاسیون با درجه بالای مولکولهای گلوکز است، با پیوند ۱ - ۴ بتا به هم مرتبط شده‌اند. این مولکول‌ها به شکل رشته‌های خطی به هم متصل بوده و سطح آنها از یک لایه موم پوشانده شده است و این پوشش مومی سبب دشواری کار باکتری‌ها می‌شود. لذا بهتر آنست که این نوع مواد را قبلاً آماده و بعد در هضم کننده وارد نمایند. عملیات مقدماتی که برای آماده نمودن این نوع مواد انجام می‌شود شامل دوروش می‌باشد. یکی آنکه علف‌های هرز (وچین)، سرشاخه‌ها و برگ‌ها را خرد نموده و آنکه آنها را به عنوان علوفه به دام می‌دهند، این مواد در دستگاه گوارش حیوانات اهلی، مخصوصاً در معده قابل هضم در تخمیر بیوگاز می‌شود و باعث افزایش تولید بیوگاز می‌گردد. این روش به نام کاربرد متعدد ماده اولیه نامیده می‌شود. اگر ماده اولیه بدون این عمل مقدماتی مستقیماً در هضم کننده قرار گیرد سرعت تخمیر و تولید مقدار بیوگاز کاهش می‌یابد.

۵- در روش دوم سرشاخه‌ها را به قطعات کوچک بریده و همراه با کمی قلیا و پیشاب مخلوط نموده و در جایی توده می‌نمایند تا بپوسد. پس از مدتی نسبتاً کوتاه موم پوشاننده سطحی سلولها تجزیه شده و سلولز نرم و ملایم می‌شود. در پوشاندن علاوه بر نرم شدن سلولز مواد مرطوب می‌شوند و افزایش وزن پیدا می‌کنند این عمل مانع شناور شدن مواد هضم کننده به صورت کف در سطح می‌شود. پوشاندن مقدماتی سبب افزایش دما در توده انباشته تا حدود ۶۰ تا ۷۰ درجه سانتیگراد می‌شود و در اثر این افزایش گرما، حشرات و انگل‌ها و میکروبیهای نامطلوب از بین می‌روند. اگر از این کمپوست (compost) به عنوان ماده اولیه برای تخمیر بیوگاز استفاده شود، سرعت هضم و در صد مواد هضم شده بالا می‌رود. آزمایشات نمونه نشان داده که تولید بیوگاز از ماده اولیه‌ای که قبلاً کمپوست شده باشد،



حاوی نیتروژن زیاد و کربن کم باشند، به نام ترکیبات «غنی از نیتروژن» و برعکس مواد کم نیتروژن به نام «فقیر از نیتروژن» نامیده می‌شوند.

برای انواع مختلف مواد اولیه، محصول بیوگاز به دست آمده کاملاً متفاوت است که در جدول شماره (۱) نشان داده شده. یادآوری می‌شود که در مناطق روستایی، بهتر آن است که نصف حجم هضم کننده از فضولات حیوانی و نصف دیگر از مواد گیاهی پر شود.

### جدول شماره (۱)

نسبت C/N در مواد اولیه‌ای که بیشتر در مناطق روستایی برای تخمیر بیوگاز می‌تواند به کار رود.

ماده اولیه	C (درصد وزن خشک)	N (درصد وزن خشک)	C/N
سرشاخه	۴۶	۰/۵۳	۸۷/۱
کاه گندم و جو	۴۲	۰/۶۳	۶۷/۱
کاه برنج	۴۲	۰/۶۳	۶۷/۱
سرشاخه (پوشانده)	۴۰	۰/۷۵	۵۳/۱
برگهای افتاده	۴۱	۱	۴۷/۱
ساقه لوبیا	۴۱	۱/۳۰	۳۲/۱
عاف‌های هرز	۱۴	۰/۵۴	۲۷/۱
ساقه و برگ بادام زمینی	۱۱	۰/۵۹	۱۹/۱
فضولات حیوانی			
گوسفند	۱۶	۰/۵۵	۲۹/۱
گاو	۷/۳	۰/۲۹	۲۵/۱
اسب	۱۰	۰/۴۲	۱/۲۵
انسان	۲۵	۰/۸۵	۲۹/۱

### جدول شماره (۲)

میزان بیوگاز حاصل از مواد اولیه مختلف

ماده اولیه	بیوگاز حاصل (مترمکعب بر تن ماده خشک اولیه)	درصد محتوای متان
فضولات حیوانات اهلی	۲۶۰ تا ۲۸۰	۵۰ تا ۶۰

شدیداً افزایش می‌یابد. روش پوساندن مقدماتی در عین حال دارای نقطه ضعفی است زیرا قسمتی از مواد اولیه در اثر باکتری-های هوازی تجزیه شده و این نوعی اتلاف انرژی موجود در ماده اولیه برای این روش است. در صورتی که اگر ماده اولیه بدون پوساندن قبلی به کار رود، تجزیه به کندی انجام می‌گیرد و تولید بیوگاز آهسته و مقدار آن هم کم خواهد بود و ممکن است که با این روش مولد بیوگاز به اندازه کافی گاز برای پخت پز و روشنایی نداشته باشد.

از اسید و قلیا هم در آماده نمودن مقدماتی ماده اولیه می‌توان استفاده کرد، ولی بالا رفتن قیمت گاز تولید شده مسئله‌ای است که باید به آن اندیشید و در حال حاضر نمی‌توان آنرا به حساب آورد.

لازم به یادآوری است که پس از مرحله هضم بیوگاز قسمت عمده‌ای از سرشاخه‌ها هنوز در لجن باقی مانده و همراه آن به مزرعه بر می‌گردد. و به این ترتیب مشکل نیاز روستایی به انباشته گیاهی compost برای بهبود کیفیت خاک و مصرف آن در هضم کننده به عنوان ماده اولیه حل می‌شود.

برای تضمین تولید مناسب بیوگاز، مخلوط نمودن انواع مواد اولیه بر طبق نسبت کربن و نیتروژن C/N متناسب با میزان لازم برای تخمیر، حائز اهمیت فوق‌العاده است. هم‌چنین کنترل مواد خشک در ماده اولیه‌ای که به عنوان بار در هضم کننده ریخته می‌شود. نسبت C/N منعکس کننده مقادیر نسبی این دو عنصر در ماده اولیه است. کربن به شکل نیتروژن و نیتروژن به صورت پروتئین، نیترات، آمونیاک و غیره، برای باکتریهای غیر هوازی ماده غذایی اصلی می‌باشند. کربن به وسیله باکتری جهت تأمین انرژی و نیتروژن برای ساختن سلول مصرف می‌شود. نیاز این باکتریها به کربن حدوداً بیست تا بیست و پنج مرتبه بیش از نیاز آنها به نیتروژن است. تجارب نشان داده که نسبت C/N اگر حدود ۲۰ تا ۳۰ به یک باشد، عمل هضم با سرعت مناسب انجام می‌گیرد، به شرط آنکه سایر شرایط مناسب باشد، اگر مقدار کربن در ماده اولیه خیلی زیاد باشد نیتروژن ابتدا خارج و با اضافه کربن که باقی می‌ماند، عمل هضم کند خواهد شد.

غلظت مناسب برای ماده خشک در محتوای هضم کننده ۷ تا ۹٪ است. در شرایط روستا، غلظت ماده خشک بر حسب ضرورت با تغییر فصل تغییر می‌کند. مثلاً در تابستان پایین بوده و در زمستان که تولید گاز بالاست، بیشتر خواهد شد.

در جدول شماره (۱)، مواد اولیه مختلف و محتوای C و N آنها و نسبت C/N نشان داده شده است. موادی که

هضم کننده است.

۳- تخمیر طبیعی - یا در دمای محیط که مربوط به هضم کننده کوچک روستایی است. از نظر تئوری هضم کننده در دمای ۳۵ تا ۳۸<sup>oc</sup> به نحوی مؤثر کار می کند. اما عملاً به دلایل ذیل در این دمای بالا به کار گرفته نمی شود:

الف- باکتریهای ترموفیل نسبت به هر نوع تغییری در هضم کننده حساس می باشند.

ب- چون سیستم گرم کننده ای در خارج از دستگاه (برای هضم کننده روستایی) وجود ندارد، لذا دمای دستگاه با تغییر دمای محیط خارج متغیر است و این وضع شرایط لازم برای باکتریهای ترموفیل که نیاز به نگهداری و کنترل دمای ازخارج را دارند فراهم نمی سازد.

ج- دماهای بالا نیاز به مصرف انرژی خارجی دارد که در مناطق روستایی سبب گران شدن گاز تولید شده می گردد.

د- بسیاری از مواد اولیه موجود در مناطق روستایی در دمای پایین به خوبی قابل هضم شدن می باشند.

ه- کیفیت کود حاصل از طریق باکتریهای ترموفیل پایین است.

در تابستان معمولاً دمای هضم کننده روستایی بین ۲۲ تا ۲۶<sup>oc</sup> و تولید روزانه ۵/۳ متر مکعب برای هر متر مکعب حجم هضم کننده (گاهی کمی بالاتر) و در زمستان به طور قابل ملاحظه ای با پایین رفتن دما میزان آن اکت می کند.

بنابراین در ناحیه جنوبی چین که دما معمولاً به حدود ۱۳<sup>oc</sup> تنزل می نماید (در مناطق شمالی هنوز از این حد هم پایین تر است) تولید روزانه گاز فقط ۱/۵ متر مکعب برای هر متر مکعب حجم هضم کننده می شود. این نوع تخمیر را تخمیر در دمای محیط یا تخمیر طبیعی گویند. به منظور تأمین حداقل تغییرات در دمای تخمیر و حذف اثر تغییرات محیط مخصوصاً در زمستان پاره ای اعمال حفاظتی انجام می گیرد. نخست آنکه هضم کننده را در مکانی مقابل آفتاب (آفتاب گیر) و در وضعی که از مسیر باد مصون باشد نصب می نمایند. تجربه نشان داده است که از جمله عمل حفاظتی مناسب بنا کردن هضم کننده در محوطه اصطبل، توالت و در محوطه سر پوشیده قرار دادن است تا در زمستان گرم بماند.

اثر دما محدود به سرعت تخمیر است و نه در گسترش هضم مواد اولیه. تجارب چینی ها تایید کننده این مطلب است.

اسب	۲۰۰ تا ۳۰۰	
ساقه		
علف هرز تازه	۶۳۰	۷۰
ساقه کتان	۳۰۹	
کاه (گندم)	۴۳۲	۵۹
برگ درخت	۲۱۰ تا ۲۹۴	۵۸
فاضلاب	۶۴۰	۵۰
جریان خروجی دستگاههای تقطیر	۳۰۰ تا ۶۰۰	۵۸
نیلر انهای کربن	۷۵۰	۴۹
لیپید	۱۴۴۰	۷۲
پروتئین	۹۸۰	۵۰

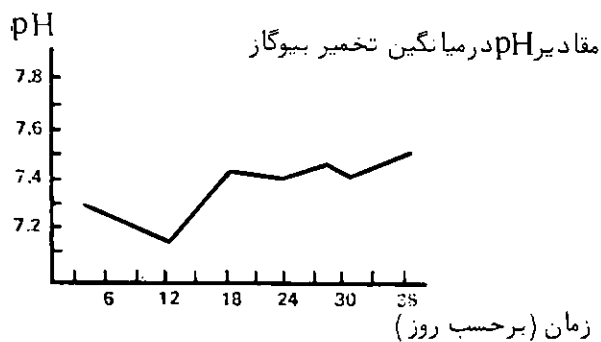
نگهداری حرارت متناسب: برای اینکه باکتریهای تخمیر بتوانند با حد اکثر کارایی فعالیت نمایند دمای مناسبی لازم است. بین تخمیر بیوگاز و دما ارتباط وجود دارد. به طوری که در یک فاصله حرارتی مشخص هر قدر دما بالاتر باشد، میزان تولید گاز بیشتر است. باکتریهایی که مواد آلی را هضم می کنند دو گروه می باشند، آنهایی که در دمای بالا کار می کنند. باکتریهای ترموفیل (حرارت دوست) و آنهایی که به طور نسبی در دمای پایین تری کار می کنند (باکتریهای مزوفیل) و تولید گاز به وسیله آنها در دماهای متفاوت انجام می گیرد. باکتریهای مختلف مولد اسید و مولد متان در دمای متفاوت به خوبی می توانند رشد کنند، لذا سه نوع تخمیر بیوگاز می تواند مورد استفاده قرار گیرد:

۱- تخمیر ترموفیلی (thermophilic) - دمای مناسب در این نوع تخمیر بین ۴۷ تا ۵۵ درجه سانتیگراد و تولید روزانه گاز حدود ۲/۵ متر مکعب برای هر متر مکعب از حجم هضم کننده است.

۲- تخمیر مزوفیلی (mesophilic) - حرارت مناسب در این نوع تخمیر بین ۳۵ تا ۳۸ درجه سانتیگراد و تولید روزانه گاز ۱ تا ۱/۵ متر مکعب برای هر متر مکعب

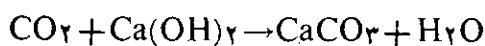
که بین دمای ۱۵ تا ۳۵ درجه سانتیگراد تولید کل گاز برای هر تن ماده اولیه یکسان است. وقتی که دما بالاست فعالیت باکتریها فقط شدیدتر و در نتیجه زمان تخمیر کوتاهتر است. در مواقعی که دما پایین است هضم کندتر و زمان تخمیر طولانیتر می گردد. مثلاً در ۱۵ درجه سانتیگراد یک دوره تخمیر به حدود یکسال می کشد. اما در ۳۵ درجه سانتیگراد فقط در حدود یک ماه است. در مواقعی که متوسط حرارت ۲۵ درجه سانتیگراد باشد، فضولات گاوی برای هضم کامل به ۵۰ روز نیاز دارند، اما اگر دما مصنوعاً بین ۲۸ تا ۳۲ درجه سانتیگراد نگهداری شود، زمان تخمیر فضولات گاوی فقط ۲۸ روز خواهد بود. این مثال معرف آن است که دما اثر شدیدی بر تخمیر و سرعت تولید گاز دارد.

نگهداری pH مناسب - علامت pH بیان کننده خصلت و میزان اسیدی و قلیایی بودن یک محیط آبی است، و اثر عمیقی بر فعالیت بیولوژیکی دارد. نگهداری pH در میزان مناسب برای موجودات زنده مسئله ای اساسی است. تجارب چینیها نشان داده است که pH مناسب برای تخمیر بیوگاز بین ۷ تا ۸ بوده و pH در هضم کننده روستایی دارای حدود ۷/۱۱ تا ۷/۸۰ است. هم چنین آنها مشاهده نمودند که در حین تخمیر pH ابتدا بالا بوده و سپس می افتد و مجدداً بالا می رود تا به تدریج ثابت شود. تصویر ذیل نموداری از این تغییرات است:



زمان لازم برای تخمیر به دما و سایر عوامل بستگی دارد. در تابستان وقتی که دمای تخمیر بالا یعنی بین ۲۲ تا ۲۶ درجه سانتیگراد است، pH در فاصله زمانی شش روز به مقدار ثابت می رسد و در پاییز که دما پایین تر (۲۰ تا ۱۸) است برای ثابت ماندن pH زمانی بین ۱۴ تا ۱۸ روز لازم است. این تغییرات نشان می دهد که pH تخمیر بیوگاز به طور طبیعی کنترل می شود و نیازی به تنظیم ندارد. اما در مواردی که به علت مواد اولیه ناجور یا مراقبت نامناسب

فعالیت معمولی مختل شد مقدار زیادی از اسیدهای فرار جمع شده و pH تنزل می نماید، و مانع از تولید بیوگاز می شود که در نتیجه تنظیم pH ضروری می باشد و برای هضم کننده روستایی این کار فقط با خارج کردن قسمتی از لجن و افزودن همان مقدار ماده اولیه تازه و آب برای رقیق کردن محیط، انجام می شود. افزودن خاکستر نیز مؤثر است، برخی از روشها که مبتنی بر مخلوط نمودن خاکستر و فضولات است در ازدیاد گاز مؤثر می باشد. برای تنظیم pH اگر از قلیا استفاده شود باید این کار به طور صحیح صورت گیرد و هرگز نباید آن را به طور مستقیم به داخل هضم کننده افزود. بلکه باید محلول آنرا به کار برد و ضمناً اطمینان حاصل نمود که مایع قلیایی و ماده تخمیر شونده کاملاً مخلوط شده است زیرا تماس باکتریها با قلیای شدید سبب از بین رفتن فعالیت آنها در منطقه تماس می گردد، اگر غلظت قلیا خیلی زیاد باشد با CO<sub>2</sub> موجود در هضم کننده ترکیب شده و تولید کربنات کلسیم نامحلول در آب می نماید:



از این واقعه باید جلوگیری نمود، زیرا در تخمیر بیوگاز، دی اکسید کربن (CO<sub>2</sub>) به طور متابولیکی گیرنده الکترون است که به این ترتیب تبدیل به متان می شود. اگر دی اکسید کربن کم باشد متابولیسم غیر هوازی متوقف خواهد شد.

غنی نمودن به وسیله باکتریهای « آغاز کننده » - تولید بیوگاز نتیجه عمل متقابل انواع گروههای میکروبی است که تولید متان می کنند، این میکروها در طبیعت وجود دارند و همراه با پر کردن هضم کننده از مواد اولیه در آن داخل می شوند. در بین مسایل دیگر، موضوع پوساندن مواد اولیه سبب غنی شدن آن از میکروها شده و به این ترتیب وجود باکتریهای لازم به اندازه کافی برای تخمیر بیوگاز تأمین می شود. حبابهای گازی که از فضولات انبوه شده در گودال پس از مدتی ماندن بر می خیزد، نشان دهنده غنی شدن محیط از باکتریهای تخمیر بیوگاز است. اگر ماده اولیه تازه فقط با تعدادی میکروب شروع کننده وارد هضم کننده شود، زمان تخمیر بسیار طولانی و تولید بیوگاز کند و ناقص خواهد بود. هنگامی که هضم کننده از مواد اولیه ای که قبلاً آماده نشده پر شود، محتوای متانی آن پس از ۳۳ روز تخمیر صفر می باشد. در صورتی که اگر مواد اولیه ای که قبلاً پوسانده شده باشد، همراه با کمی لجن موجود در هضم کننده به کار رود تولید بیوگاز سریعاً افزایش یافته و بعد از شش روز بالغ بر ۵۰ درصد و درسی و سومین روز به ۷۲

درصد می‌رسد. این موضوع نشان دهنده آن است که تخمیر گاز نیاز به مقدار زیادی باکتریهای آغازکننده دارد.

باکتریهای تخمیر بیوگاز در طبیعت به وفور موجود است، مخصوصاً در فاضلاب‌ها. با مواد آلی و تحت شرایط غیرهوازی این باکتریها به سرعت ازدیاد یافته و در صورتی که فاضلاب کشتارگاهها، لجن ته چاههای فاضلاب یا لجن ته هضم کننده به‌عنوان مولد باکتری با مواد اولیه تازه مخلوط شود، نتایج خوبی به دست می‌آید. لجن‌هایی با فعالیت فوق‌العاده تولید بیوگاز، هم به‌عنوان باکتریهای «آغازکننده» برای ادامه تخمیر به کار می‌رود. این روش‌ها سریعاً زمان باز داری را کوتاه و تولید گاز و محتوای متانی آنرا افزایش می‌دهد.

هم زدن متناوب محتوی هضم کننده - به هم زدن متناوب محتوی هضم کننده بسیار ضروری است و نباید گذاشت که سطح آن غلیظ و سفت شود. زیرا بر اثر این عمل ممانعتی برای خروج گاز از هضم کننده به درون مخزن گاز فراهم می‌شود. برای هضم کننده‌ی بزرگ معمولاً هم‌زن مکانیکی به کار می‌رود. در سطح روستا که ساقه‌های نباتات مخلوط با فضولات به‌عنوان ماده اولیه اصلی مصرف می‌شود، فقط با به هم زدن گاهگاه مخلوط در هضم کننده کافی است تا مانع از ته نشین شدن ماده اولیه در ته ظرف شود. عمل به هم زدن علاوه بر این سبب توزیع هرچه گسترده‌تر ماده اولیه و تماس بین آن با باکتریها شده و در نتیجه سبب تسریع عمل تخمیر و افزایش مقدار گاز خواهد شد. تجارب چینی نشان دهنده آن است که در هضم - کننده‌هایی که به هم زده می‌شوند، تولید گاز حدود ۱۵ تا ۲۰ درصد بیش از هضم کننده‌ای است که به هم زده نشده باشد.

کاهش فشار درونی هضم کننده - مشاهده شده است که اگر فشار درونی هضم کننده خیلی بالا باشد، تولید گاز پایین می‌افتد xu-xi-zhong در سال ۱۹۷۸ روی این مطلب مطالعه کرد و دریافت که وقتی فشار درونی حدود ۴۰ تا ۵۰ سانتیمتر (ستون آبی) باشد، اثری روی تولید گاز ندارد. اما اگر این فشار حدود ۶۰ تا ۹۰ سانتیمتر (ستون آبی) باشد، تولید گاز کاهش می‌یابد. بهتر است که برای جلوگیری از بالا رفتن فشار داخلی، از مخزن نگهداری گاز مجهز به فشارسنج آبی یا کوزه شناور که بتواند با افزایش طول ستون در مخزن هنگام بالا رفتن فشار از زیاد آن در داخل جلوگیری کند استفاده شود.

**بازدارنده‌های تخمیر** - هضم بیوگاز یک فرآیند میکروبیولوژیکی است و بالتجربه در اثر عواملی که مانع فعالیت

میکروباها بشوند، باز داشته می‌شود. مثلاً هنگامیکه غلظت اسیدهای فرار به ۴۰۰ PPM افزایش یابد، تخمیر متوقف می‌گردد و هنگامیکه غلظت نیتروژن آمونیاکی از ۱۵۰۰ ppm بگذرد باکتریهای تخمیر کشته می‌شوند. پاره‌ای از مواد آلی شیمیایی مورد استفاده در کشاورزی به خصوص سموم دفع آفات باکتریها را می‌کشند و مقادیر جزئی آنهم سبب قطع تخمیر معمولی بیوگاز می‌شود. پس بایستی موقعی که مواد اولیه را برای تخمیر جور می‌کنند، به این موضوع توجه نمود. در جدول زیر، اسامی نگهدارنده‌ها و غلظت آنها نشان داده شده است.

Table 4-3 The inhibiting concentration of some inhibitors

Inhibitors	غلظت با زدا رندگی
SO	5,000 ppm
NaCl	40,000 ppm
Nitrate	0,05 mg/l
Cu	100 mg/l
Cr	200 mg/l
Ni	200-500mg/l
CN (after the biogas fermentation bacteria had been cultured)	25mg/l
ABS (syothetic washing agent)	20-40ppm
Na	3,500-5,500mg/l
K	2,500-4,500mg/l
Ca	2,500-4,500mg/l
Mg	1,000-1,500mg/l

تشخیص و رفع نقص هضم کننده - دونوع نقص در هضم کننده می‌توان مورد امتحان واقع شود: یکی نشت آب و هوا، دیگری توقف تخمیر، نشت یک پدیده ماکروسکوپی است و می‌توان هضم کننده را با انجام تعمیرات به جریان عادی برگرداند. اما موضوع توقف تخمیر پدیده‌ای میکروسکوپی است و نمی‌توان آنرا با چشم دید، فقط از طریق تجزیه شیمیایی می‌توان به آن پی برد.

در هضم کننده معیوب تولید گاز و محتوای متانی آن پایین است درحالی‌که  $CO_2$ ،  $O_2$ ،  $N_2$  میزان کل اسیدهای فرار و محتوای اسیداستیک کاملاً بالاست که در جدول زیر نشان داده شده است:

بدون شك اشکال ناشی از تجمع اسیدهای فرار به دلایل ذیل است:

الف) غلظت انباشتگی مواد اولیه بسیار زیاد است.  
ب) فقدان باکتریهای مولد متان (ج) زیادی ماده اسیدی در مواد اولیه. (د) عدم تغذیه هضم کننده به وسیله ماده اولیه تازه در مدت زمان طولانی.

CASCOMPONENTS ترکیب دهنده گازها

PH	استون	نیتروزن	اسیدپروپنیک	اسیدپروپنیک	اسیدپروپنیک	اسیدفرار				همکننده Digester		
						استون	استون	استون	استون			
CH4	CO2	N2	O2									
1	50.1	29.8	4.1	0.8	2727.0	441.0	100.0	3268.0	418.6	9.1	74.8	7.48
2	43.6	11.0	26.7	4.4	2640.0	630.4	163.4	3433.8	542.6	52.0	23.9	7.50
3	68.6	13.3	1.7	0.3	3970.0	721.0	106.0	4797.0	612.6	23.0	78.9	7.60
4	60.5	18.8	4.5	1.0	3959.2	304.0	459.0	5722.0	531.6	8.8	29.8	7.30
5	43.6	26.9	12.9	1.1	2871.0	800.4	84.7	3756.1	1018.6	26.0	50.6	7.40

این مسایل با افزایش لجن حاوی تخم باکتری و تنظیم نسبت ترکیب مواد اولیه و تجزیه نمودن قسمتی از مواد قابل تخمیر حل می شود. ایجاد به اندازه کافی تخم باکتری، تناسب ترکیب ماده اولیه و افت مناسب برای اسیدهای فرار جمع شده، سبب رفع نقص شده و تولید بیوگاز به طور محسوسی بالا می رود.

### مراقبت روزانه هضم کننده کوچک

**روستایی -** همانطور که اشاره شد، تخمیر بیوگاز یک فرآیند میکروبی است و ناگزیر تحت شرایط محیط واقع می شود. در مدتی که این فرآیند به طور پیوسته صورت می گیرد، عواملی می توانند مانع انجام تخمیر و در نتیجه سبب عدم تولید یا تولید ناچیز گاز شوند. لذا بایستی در طول انجام این عمل، دقت زیادی در کنترل و تنظیم شرایط تخمیر به کار برد تا تولید گاز ثابت بماند.

در حال حاضر، تدابیر و راهنمایی های علمی برای کنترل هضم کننده های کوچک روستایی توصیه نشده است زیرا اداره آن فقط بر مبنای احتمال و خطا صورت می گیرد و تولید گاز یک علامت عملی برای تشخیص کار مناسب هضم کننده است. با این وجود، دانستن عوامل منفی در کارکرد مفید هضم کننده لازم است.

عوامل منفی روی تخمیر در هضم کننده های کوچک عبارتند از:

- ۱) باکتریها غذا را مصرف می کنند و فقدان غذایی تازه اضافی سبب کاهش فعالیت باکتری می شود.
- ۲) تجمع اسیدهای فرار یا نیتروزن آمونیاکی مانع تخمیر و حتی باعث قطع آن می شود.

۳- تغییر پاره ای شرایط سبب عدم واکنش شده و افزایش یا کاهش ناگهانی دما باعث تغییر PH شده و تعادل بین مرحله میعان و مرحله تبخیر را مختل می کند.

۴- عدم توزیع یکنواخت ماده غذایی و یا بالا رفتن خیلی زیاد فشار داخلی.

۵- فقدان سیستم هدایت گاز سبب بالا رفتن فشار داخلی و تاثیر منفی روی تولید گاز دارد، و گاهی حتی باعث آسیب رساندن به بدنه هضم کننده می شود. به علت عوامل فوق، مراقبت روزانه هضم کننده بسیار مهم است و برای تأمین شرایط کار عادی هضم کننده، تجربه نشان داده است که احتیاطات زیر لازم است:

۱- بار زدن و تخلیه متناوب مواد اولیه و لجن، کلید تولید پیوسته گاز است. معمولاً لجن را ابتدا خارج نموده، سپس معادل همان حجم از لجن خارج شده، ماده اولیه تازه به آن تغذیه می کنند. افزایش ۴٪ ماده اولیه تازه و خارج نمودن ۴٪ از لجن تخمیر شده در هر ۵ روز می تواند سبب اوج تولید گاز شود. البته در زمستان ماده اولیه بیشتری باید افزود. برای افزایش ماده اولیه، راههای مختلفی وجود دارد. عده ای افزایش یک باره و برخی افزایش روزمره را ترجیح می دهند و برای این کار جریان فاضلاب، اصطبل و توالت مستقیماً به هضم کننده مربوط بوده تا جریان بارگیری پیوسته و تخلیه متناوب عملی باشد.

۲- به هم زدن سبب یکنواخت شدن ماده اولیه و افزایش تولید گاز می شود، اما در سطح روستا، تجهیزات خاصی برای هضم کننده های کوچک نصب نمی شود و ریختن فضولات رقیق خود به نحوی سبب به هم زدن می شود.

۳- اگر محیط تخمیر خوب نامپون شده نباشد، PH به شدت اسیدی شده دی اکسید کربن در گاز زیاد و شعله زرد در موقع سوختن گاز ظاهر می گردد که در آن صورت لازم است با خاکستر یا محلول قلیا اسید یته را کاهش داد.

۴- هضم کننده بایستی در مواقعی که دما کم می شود گرم نگهداشته شود. مخصوصاً در فصل زمستان، مثلاً باید داخل و خارج آنرا پوشاند و برای این کار می شود از کاه استفاده کرد. فضولات را هم می شود در بالای هضم کننده توده کرد تا سبب گرم نگهداشتن آن شود و بالاخره می شود آن را در محوطه سرپوشیده اصطبل و توالت بنا نمود.

۵- قسمتی از گاز را می توان به داخل مخزن نگهداری گاز منتقل نمود تا فشار داخلی هضم کننده ثابت بماند و تولید

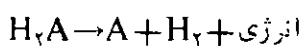
گاز عادی باشد.

باکتریهای هوازی و غیرهوازی مجازی تقریباً ۲۰۰۰۰۰ مرتبه بیشتر است. باکتریهای کاملاً غیرهوازی که نقش کلیدی را در مرحله تولید غیرمتانی به عهده دارند، شامل *Clostridium Iutsricum* و سایر کلونستریدها و باکتریهای تخمیر لاکتیک، میکروکوکوس گرام مثبت و غیره می باشند.

باکتریهای هوازی و غیر هوازی مجازی نظیر: *Escherichia, bacillus* و *Pseudomonas spp* در دوره فرآیند هضم غیرهوازی فعال نیستند.

ارگانیسم گروههای اصلی تولید غیر متانی سه تاست: باکتریها، قارچها و پروتوزوئرها، مقدار باکتریها در دوران هضم غیرهوازی بیشترین اندازه را دارد. با اینکه تعداد آنها مشخص شده، نتایج کاملاً متفاوت است و این تفاوت ناشی از روشهای شمارش و دلایل دیگری است. قارچها (با در نظر گرفتن مخمرها) بیکار نیستند. آنها به خاطر غذا گرفتن در عمل هضم شرکت می کنند. پروتوزوئرها غالباً در هضم غیرهوازی مشاهده می شوند، اما مقدار آنها زیاد نیست، به این ترتیب نقش عمده ای در این فرآیند بازی نمی کنند.

یکی از گروههای بسیار مهم باکتریها در مرحله تولید غیرمتانی باکتریهای مولد ئیدروژن *Mc. carty* می باشند. در سال ۱۹۶۴ یاد آور شد که باکتریهای مولد غیرمتانی اجسامی مثل اسیدهای بوتیریک و پروپیونیک، هگزانوئیک، الکلها (به استثنای متانول) و غیره تولید می کنند. از آنجایی که این اجسام نمی توانند در شرایط تعادلی جمع شوند، می بایستی در هضم کننده ناحیه میکروبی واسطه ای وجود داشته باشد که با متابولیزه کردن این گونه اجسام «دهنده الکترون» مطابق فرمول زیر عمل کنند:



این گروه باکتری می توانند باکتریهای مولد ئیدروژن نامیده شوند. اما آگاهی از نوع تعداد، تغذیه و متابولیسم این باکتریها هنوز درست نیست، در حالی که این اطلاعات برای دینامیسم سیستم تولید غیر متانی و سینتیک هضم غیر هوازی بسیار مهم است.

کارهای تحقیقاتی Bryant در ۱۹۶۷ روی هم زیستی *Methanobacillus Omelianskii* وجود فرضی باکتریهای مولد ئیدروژن را تایید نمود. باکتریهای گیرنده الکترون سبب تنوید و رشد ناحیه (فلور) مولد ئیدروژن از طریق گرفتن ئیدروژن می شوند. Holms و همکارانش در ۱۹۷۸ یک محیط شیمیایی مشخصی برای جدا نمودن باکتریهای مولد ئیدروژن از لجن دیجستر به کار بردند و یاد آور شدند که ۲۰٪ این باکتریها

۶- هضم کننده را باید درست قبل از آغاز زمستان با ماده اولیه تازه پر نمود. چون در زمستان به علت پایین بودن دما تخمیر بیوگاز کند خواهد بود. برای تشدید عمل تخمیر، لازم است ماده غذایی بیشتری به ماده اولیه افزود.

۷- سیستمهای مکمل هضم کننده، مخصوصاً لسوله اتصال گاز، بایستی مرتباً کنترل شود، زیرا در اثر تراکم آب یا مواد دیگر، این لولهها بسته می شوند و یا ممکن است نشت داشته باشند که عمل تعمیر باید فوراً انجام شود.

**میکرو بیولوژی هضم بیوگاز** - اطلاعات در مورد میکرو بیولوژی هضم بیوگاز هنوز کامل نشده است، پاره ای از کارها و نتایج تحقیقاتی گزارش شده، که اکثر آنها بر پایه کارهای تجربی می باشد، چه برای دوره تخمیر عادی و چه برای دوران جنبی آن، داده های کافی برای دانستن آنکه چه تغییری در محتوای باکتری انجام می گیرد وجود ندارد.

دشواریهایی هم درباره انتشار نمونه خاصی از باکتریهای فعال هضم کننده به آزمایشگاه وجود دارد، ترکیب غذایی و مواد قابل هضم شده متفاوت هستند و پاره ای از باکتریها وقتی که مواد اولیه را خرد و یا جدا می کنند آسیب می بینند. لذا فقط اطلاعات محدودی از نوع تغذیه و عوامل رشد انواع مختلف باکتری در دست است. مطالعه فلور میکروارگانیک هضم متان بسیار دشوار و نتایج به دست آمده کاملاً متفاوت است.

### میکرو بیولوژی مرحله تولید غیر متانی -

میکروارگانیسم مرحله تولید غیر متانی با تغییر مواد اولیه تغییر می کند. عده ای از میکرو بیولوژیست ها، میکروارگانیسم این مرحله و کشت خالص آنرا مطالعه نمودند. آنها موفق شدند که گروه اصلی فیزیولوژیکی باکتریها را پیدا کنند. اما اعمال فیزیولوژیکی و رابطه بین آنها هنوز روشن نشده که مثلاً چه عمل متقابل بین باکتریهای هوازی و باکتریهای غیر هوازی مجازی وجود دارد؟ یا باکتریهای هوازی و باکتریهای غیر هوازی، در هضم کاملاً غیرهوازی چه نقشی به عهده دارند؟ سرعت رشد آنها فعالیت متابولیکی نوع و مقدار هر یک از محصولات و غذای مورد نیاز و تاثیر عوامل مختلف محیطی نیز نیاز به مطالعه بیشتری دارد.

انواع متعددی از باکتریها در مرحله تولید غیرمتانی وجود دارند و مقدار آنها هم زیاد است. اما باکتریهایی که فعالیت ئیدرولیتیک دارند فقط جزء کوچکی از کل این ناحیه (فلور) را تشکیل می دهند. میزان باکتریهای کاملاً غیرهوازی در مقابل مجموع

می‌توانند نیدروژن تولید نمایند. این باکتریهای مولد نیدروژن جزء *Escherichiaceae* بوده و مقدار آن  $10^5 \times 1/4$  در میلی لیتر محتوای هضم کننده می‌باشد. گونه اصلی آنها *Citobacter* است.

کارهای انجام شده از ۱۹۷۶ در چین، روی ناحیه این میکربها توانست با موفقیت باکتریهای مولد نیدروژن را از لجن هضم کننده به وسیله کشت ازدیاد نموده و در دوران کشت مقدار زیادی نیدروژن تولید شد که ۵۰٪ گاز تولید شده بود. به عنوان محیط کشت از عصاره گوشت و ژلاتین پروتئین استفاده شد و ۵۱٪ سوش باکتری از محیط کشت استخراج گردید که از ۲۴٪ سوش آن ۴۷٪ باکتریهای مولد نیدروژن بودند. تولید نیدروژن به وسیله سوشها مشخص و تفاوت زیادی بین انواع سوشها مشاهده گردید که جدول (۵) آن را نشان می‌دهد.

با توجه به اختصاصات مورفولوژیکی کشت باکتریهای مولد نیدروژن، آنها را باید به دودسته:

*Bacillaceae* و *Escherichiaceae* وابسته دانست.

به منظور مشخص نمودن عمل باکتریهای مولد نیدروژن در تخمیر بیوگاز، انواع باکتریهای مولد نیدروژن را به محیط کشت غنی شده از باکتریهای مولد متان مخلوط نمودند و مشاهده کردند که محتوای متانی محیط کشت به تدریج رو به افزایش است و پس از نه روز به بیش از ۹۰٪ می‌رسد، در حالی که محتوای  $CO_2$  رو به نقصان نهاد و تا حد صفر تنزل کرد. همانطور که در جدول (۶) نشان داده شده است، مقدار  $CO_2$  در نمونه‌ای که فاقد باکتریهای مولد نیدروژن بوده به تدریج افزایش می‌یابد. اما محتوای متان آن کاهش نشان می‌دهد. این نتایج نشان دهنده آن است که باکتریهای مولد نیدروژن نقش مهمی در هضم بیوگاز به عهده دارند. آنها به طور مداوم تأمین کننده نیدروژن که به عنوان الکترون دهنده برای باکتریهای مولد متان است می‌باشند. و به این ترتیب  $CO_2$  را به متان احیا می‌کنند.

### میکروبیولوژی مرحله تولید متان - باکتریهای

مولد متان یا «متانوژنیک» گروه خاصی از میکروارگانیسم می‌باشند این باکتریها به شدت «غیر عوازی بوده و به اکسیژن بسیار حساس هستند. در نتیجه جدا نمودن و حفظ آنها خیلی به اشکال عملی است. این باکتریها از  $CO_2$  و  $H_2$  تغذیه نموده ایجاد متان به عنوان ماده دفعی حیاتی خود می‌نمایند. به این ترتیب آنها میکروارگانیسمی هستند که به مواد ساده‌ای برای رشد نیاز دارند.

همه باکتریهای متانوژنیک می‌توانند از نیدروژن به عنوان

الکترون دهنده برای نمو و ایجاد متان استفاده نمایند. بعضی از انواع آن یون فرضیات را هم می‌توانند به این منظور به کار برند و برخی دیگر از الکل به عنوان الکترون دهنده استفاده می‌کنند. گروهی از باکتریهای مولد متان به تغذیه ویژه‌ای مثل ویتامین‌ها و آمینو اسیدها نیاز دارند.

زمان تولید مثل باکتریهای مولد متان طولانی و حدود ۴ تا ۶ روز است. در ۱۹۷۰ سه سوش از باکتریهای متانوژنیک با دوره تولید مثل کوتاه را شناسایی و جدا نمودند که عبارتند از: *M. arcophicum* *M. hungatü* و *Methanobacter cumithermoautotrophicum* که در بین آنها ترمو و توتروویسیسم با زمان تولیدی کوتاه‌تر از سه ساعت است. چهار شکل باکتری متانوژنیک وجود دارد که عبارتند از:

*Spiral* و *Sarcina*، *Cocci*، *Bacilli* این باکتریها از دیگر باکتریها و همین‌طور با گیاهان و جانوران عالی از نظر ژن متفاوت می‌باشند.

نیدروژن بدست آمده از انواع باکتریهای مولد نیدروژن

(جدول ۶)

Hydrogen - Producing bacteria ; strain no.	Average hydrogen yield (ml/day.l)	HYDROGEN CONTENT IN BIOGAS (%)	
		Average	Range
6-1 25	270	57.6	52.5-63.9
H-1 R	366	55.6	51.5-69.9
H-1 W	366	46.8	22.1-69.9
6-2 28	250	41.8	11.0-66.1
S-2 27	180	51.8	43.6-65.0
6-2 34	413	53.7	46.0-63.9
6-2 33	321	49.8	36.0-63.8
6-2 32	317	51.5	42.7-63.8
6-2 30	273	47.0	18.3-63.8
1-2 30	(trace)	23.5	0.0-63.0
T3-2 100	94	36.7	10.0-36.0
6-1 50	190	27.7	4.5-61.8
6-2 54	142	51.9	34.5-63.0
6-2 27	240	44.4	38.9-53.9
6-2 29	113	47.9	42.9-53.9
1-2 32	108	49.7	54.4-52.5
6-2 55	330	39.7	30.4-52.0
6-2 49	103	46.6	43.8-52.4
6-2 53	50	30.9	0.0-47.5
6-1 31	174	46.5	43.3-51.5
1-1 4	(trace)	16.3	0.0-49.5
6-2 48	353	46.3	44.0-47.9
1-2 1	(trace)	15.4	0.0-25.1
6-1 20	378	52.9	48.7-75.5

### فرآیند بیوشیمیایی هضم بیوگاز - بنا بر گزارش

منتشره از سوی عده‌ای از میکروبیولوژیست‌ها، در هضم بیوگاز سه فاز مشخص وجود دارد:

۱- فاز اول شامل نیدرولیز مواد آلی است. ماده آلی از خارج به وسیله آنزیم برون سلولی (مثل سلولاز، آمیلاز، پروناز و اینزیم‌ها) نیدرولیز می‌شود. به این ترتیب پلی ساکارید به مونو ساکاریدها تبدیل می‌شوند و پروتئین‌ها به پپتیدو آمینو اسیدها و چربی‌ها به اسیدهای چرب و گلیسرین و بالاخره مواد آلی پلیمر به ترکیبات قابل حل شدن تبدیل می‌گردند.

۲- در فاز دوم که فاز تولید اسید است، ترکیبات حل شده

فوق وارد سلول میکروارگانیزم شده و تبدیل به ترکیبات میکرو مولکولی می‌شوند (مثل اسیدهای چرب با وزن مولکولی کوچک والکلها). این عمل در اثر آنزیم‌های داخلی انجام می‌گیرد. مهم‌ترین اسیدهای فراری که در این فاز به وجود می‌آیند عبارت است از اسید استیک (۷۰٪) و به همین مناسبت آنرا مرحله یا فاز تولید اسید می‌گویند.

دوفاز مذکور در فوق، دوفاز متوالی بیولوژیکی می‌باشند و به آن «فاز تولید غیرمتانی» می‌گویند. در طول این دوره قسمت عمده  $CO_2$  و کمی هم  $H_2$  تولید می‌شود که همه آن ماده اولیه غیرمتانی می‌باشد. لذا می‌توان آنرا به عنوان دوره فرآیند تشکیل ماده اولیه در نظر گرفت که در آن ماده آلی کمپلکس به مواد ساده تبدیل شده است. مخصوصاً اسیدهای آلی فرار با وزن مولکولی کوچک که مهم‌ترین آنها اسید استیک است و می‌توان آنرا محصول فرعی مشترکی برای هضم چربی، نشاسته و پروتئین‌ها دانست. از طرفی ۷۰٪ متان حاصل در دوران تخمیر از اسید استیک حاصل می‌شود. به علاوه، اسید استیک تأمین کننده غذای لازم برای باکتریهای مولد متان و منبعی مهم برای تولید متان است.

**۳- فاز سوم تولید متان است که از یک طرف مواد اولیه به وسیله باکتریهای مولد اسید به شکل ساده‌تری در می‌آیند و از طرف دیگر باکتریهای مولد آمونیاک فعال شده و سبب بالا رفتن غلظت نیتروژن آمونیاکی و در نتیجه افزایش و پیکاکش ORP (O - اکسیداسیون، R - ردوکسیون، P - پتانسیل) می‌شوند، که نتیجه آن ایجاد محیط مناسب برای باکتریهای مولده متان است. تعداد باکتریهای مولده متان افزایش یافته و شروع می‌کنند به تبدیل اسید فرار به گاز متان.**

این سه فاز به طور متوالی انجام شده و تعادل دینامیکی آن ثابت است، به این معنی که تحت پارهای شرایط، نوع و مقدار میکروارگانیزم و فعالیت بیوشیمیایی آنها پایدار بوده و به این ترتیب سرعت هضم ماده آلی، غلظت محصولات واسطه و سرعت تولید متان و تشکیل دهنده‌های بیوگاز نیز ثابت می‌ماند. بنا بر نتایج گرفته شده، غلظت اسید فرار در مدت دوران هضم اولیه، به سرعت افزایش می‌یابد، به طوری که سه روز بعد از پر کردن هضم کننده از ماده اولیه، مقدار اسید فرار به اندازه ۵/۰ تا ۱ برابر فزونی از هنگام آغاز است و پس از شش روز به سطح بالای خود می‌رسد (حدود ۱/۶ تا ۲/۵ برابر). اما بعد از نه روز شروع می‌کند به کاهش تدریجی و به طور مرتب نزول می‌کند تا بعد از ۱۷ روز به سطح اولیه می‌رسد. همانطور که اشاره شد، ۵۰٪ اسیدهای فرار از اسید استیک است و غلظت

اسید پروپیونیک از اسید استیک پایین‌تر است و تغییرات غلظت اسید پروپیونیک در طول تخمیر مانند اسید استیک چندان بارز نیست. اما به محض آنکه غلظت اسید استیک شروع می‌کند به کاهش و میزان آن از اسید پروپیونیک کمتر می‌شود، غلظت اسید پروپیونیک به سرعت کاهش می‌یابد. غلظت اسید بوتیریک هم چنین پایین‌تر از اسید پروپیونیک می‌باشد و در مدت تخمیر معمولی به سرعت ناپدید می‌شود. هم‌زمان با تغییرات غلظت در (اسیدهای فرار) نیتروژن آمونیاکی تغییرات مشخصی مشاهده می‌شود.

غلظت نیتروژن آمونیاکی هم‌زمان با افزایش اسیدهای فرار سریعاً افزایش می‌یابد. چنانکه بعد از پر کردن هضم کننده با مواد اولیه، نیتروژن آمونیاکی پس از سه روز ۲/۳ مرتبه افزایش یافته و در فاصله نه روز، ۳/۳ برابر بیشتر خواهد شد و به اوج خود خواهد رسید و هم‌زمان با اوج غلظت نیتروژن آمونیاکی، غلظت اسیدهای فرار شروع به سقوط می‌کند. البته این یک پدیده تصادفی نیست، بلکه جزئی از تعادل دینامیکی است که علت آن بستگی متقابل با انواع میکروارگانیزم تخمیرمتان می‌باشد. قطعاً نمی‌توان خط مشخصی بین فازها رسم نمود، بلکه باید آنرا مراحل متوالی و تدریجی جانشینی در فرآیند هضم دانست. رابطه نزدیکی بین تغییرات غلظت نیتروژن آمونیاکی و ORP موجود است. ORP در آغاز تخمیر بالا بوده اما در فاصله شش تا نه روز شروع به افتادن می‌کند تا به میزان مناسب ORP (متوسط  $287mV$ ) برای تولید متان برسد. این تغییر هم چنین نشان دهنده انتقال از فاز تولید اسید به فاز تولید متان است.

میزان تولید روزانه بیوگاز و درصد متان آن هم چنین نشان دهنده تغییرات مشخص مطابق با علائم ذکر شده فوق بوده و بعد از ۹ روز به اوج خود می‌رسد.

تخمیر بیوگاز در هضم کننده‌های روستایی به این ترتیب، یک فرآیند پیچیده بیوشیمیایی است. تمام فاکتورهای بیوشیمیایی دارای الگوهای مشخصی هستند، اما در عین حال دارای بستگی متقابل بوده تا تعادل دینامیکی سه فاز نیتروژن، تولید اسید و تولید متان حاصل شود.

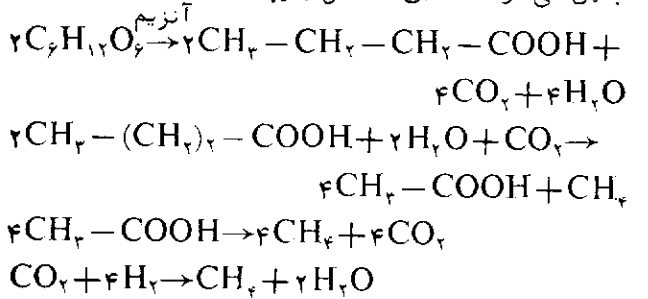
به طور خلاصه در دوره اولیه، مقدار زیادی اسید تولید می‌شود و غلظت اسیدهای فرار به سرعت بالا می‌رود. غلظت نیتروژن آمونیاکی هم به سرعت افزایش می‌یابد. به علت افزایش غلظت نیتروژن آمونیاکی، کاهش غلظت در اسیدهای فرار و در میزان ORP حاصل می‌شود. اما تولید بیوگاز و محتوای متانی آن برای مدت زمانی ثابت می‌ماند، در حالی که غلظت اسیدهای فرار به طور واضحی کاهش می‌یابد.



کاتابولیسیم مواد که پلکس آلی - تخمیر بیوگاز مواد اولیه بسیار پیچیده است. در بین مواد اولیه ئیدراتهای کربن، پروتئینها و چربیها از اهمیت بیشتری برخوردارند. این مواد به اجسام ساده و پیایداری در اثر باکتریهای مختلف در شرایط غیر هوازی تبدیل می شوند و محصول اصلی نهایی عبارتست از متان (۵۵ تا ۷۵٪)، CO<sub>۲</sub> (۳۰ تا ۴۰٪) و به مقدار بسیار ناچیز CO، H<sub>۲</sub>S و NH<sub>۳</sub> می باشد و باقیمانده تخمیر هم چنین ترکیبهای دیگری مثل اسید هومیک (Humic) و بقایای هضم نشده وجود دارد.

کاتابولیسیم ئیدراتهای کربن - ئیدرات کربن مهم ترین ماده اولیه در تخمیر متان است. موادی چون ساقه، علف هرز و برگ درختان همگی دارای ئیدراتهای کربن می باشند که شامل سلولز، همی سلولز، لینین، ساکارز، نشاسته، پکتین، الکلونیدهای گیاهی رزین صمغی و رنگ دانه می باشند. سلولز ماده اولیه اصلی تخمیر است. لذا سرعت تجزیه سلولز شدیداً به سرعت تخمیر بیوگاز مربوط می شود.

سلولز دارای اشکال متفاوت و قابلیت هضم آنها مختلف است و بیش از یکنوع آنزیم قابلیت ئیدرولیز نمودن آنها را دارند. بعضی از این آنزیمها به طور گسترده در گروهی از باکتریهای تجزیه کننده سلولز توزیع شده اند. چون در اثر تحقیقات مشاهده شد که در هضم کننده مقاداری اسید بوتیریک هم وجود دارد، اگر چه اسید اصلی اسید استیک است. اما برای تجزیه متان در شرایط غیر هوازی مسیر ذبل پیشنهاد شده که در آن سلولز به اسید بوتیریک و بعد به اسید استیک و بالاخره متان تبدیل می شود. مطابق واکنش زیر:



$2C_6H_{12}O_6 + 4H_2 \rightarrow 6CH_4 + 6CO_2 + 4H_2O$   
البته نمایش فوق یکی از مسیرهای احتمالی تجزیه سلولز است. در صورتی که احتمال دیگر تجزیه آن با واسطه تشکیل اسید پروپیونیک می باشد. اما هنوز این نظر اخیر احتیاج به تجارب بیشتری دارد.

متابولیسیم غیر هوازی قندها به تفصیل با بهره گیری از روش کاربرد اینزیم توپ (Mc. carto) مورد مطالعه قرار گرفته شد که چرخه قند و فسفو پنتوز در طول تخمیر بیوگاز می تواند

ظاهر شود. در این مطالعه نامبرده به فعالیت شدید اسید مالیک دییدروژناز، بی برد که نشان می دهد قسمتی از چرخه اسیدتری کربوکسیک (T. C. A.) انجام می گیرد. اما بر اثر فقدان اکسیژن به عنوان دریافت کننده الکترون در هضم غیر هوازی ممکن نیست که چرخه کامل (T. C. A.) انجام شود. اسید پروپیونیک مرکز این کاتابولیسیم قرار دارد و چهار مسیر اصلی ممکن برای تبدیل آن چنین است:

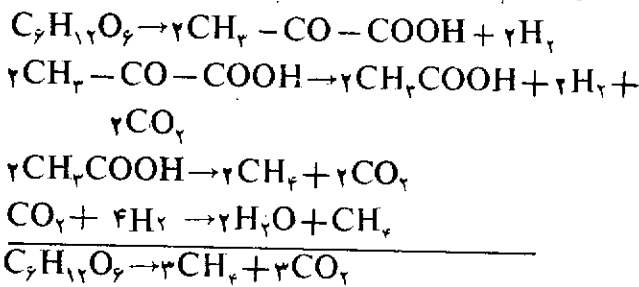
۱- یا به اسید لاکتیک احیا شود.

۲- به ترکیب واسطه ای بادوانم کربن دکربوکسیله شود (احتمالاً این امر مربوط به استیل کوآنزیم A یا اسید استیک فعال شده است) که به اسید استیک، الکل، اسید بوتیریک، بوتانول، پروپانول و غیره متابولیزه می شود.

۳- دکربوکسیله شدن به استالدهید که آنهم بعداً به اتانول متابولیزه می شود.

۴- یا به اسیدهای استیک و فرمیک متابولیزه می شود.

خروج اسید استیک در تخمیر معمولی در دیجستر خیلی به سرعت انجام می گیرد. از روز نهم شروع می شود و تا روز سی و هشتم غلظت آن به شدت کاهش می یابد. به طوری که از ۹۰۱ ppm به ۱۲۲/۸ ppm می رسد. در دوران پسر کردن ماده اولیه، مجدداً افزایش می یابد. خروج اسید پروپیونیک در عوض کند بوده و تجزیه آن فقط در وقتی که اسید استیک خیلی کاهش می یابد، مشاهده می گردد. غلظت اسید بوتیریک بسیار کم است (حدود ۱۰۴ ppm) و خروج آن هم بسیار سریع است به حدی که نمی توان آن را در تخمیر معمولی مشخص نمود. معهذ، با تجمع اسید استیک در حدود (۲۶۴۰ ppm تا ۳۲۷۰ PPn) غلظت اسید بوتیریک نیز افزایش می یابد (متوسط ۱۸۲۶ PPm). به این ترتیب با توجه به اینکه گلوکز می تواند از طریق اسید پیروویک (Pyruvic) ایجاد اسید استیک و گازهای متان و CO<sub>۲</sub> نماید، می توان مسیر اصلی آنزیمولیز قند را ترسیم نمود:



نتیجه اینکه یک مولکول گلوکز می تواند تولید سه مولکول CO<sub>۲</sub> نماید. مشابه تولید متان از تخمیر بوتیریک، مقدار همی سلولز در ماده اولیه از سلولز کمتر است و آن را باید

می‌شود. عده‌ای از میکروبیولوژیست‌ها هم‌غیرهوازی اسیدهای چرب را مطالعه و مشاعده نمودند که تجزیه اسیدهای چرب با زنجیر بلند از شمای بتا اکسیداسیون تبعیت می‌کند. اسیدهای چرب با زنجیر طولی به تدریج به اسیدهای چرب با ۱ و ۲ یا ۳ کربن تجزیه می‌شوند. به‌طور واضح اسید استیک با دو اتم کربن محصول اصلی تجزیه اسیدهای چرب است که بتا اکسیده شده‌اند. تئوری اکسیداسیون Knoop (شمای ۴) توجه کافی از فرآیند تجزیه غیرهوازی اسیدهای چرب است. اما در هضم کننده بیوگاز، باکتریهای غیرهوازی که می‌توانند این عمل را انجام دهند، یافت نشده و پاره‌ای چنین تصور می‌کنند که احتمالاً این یک واکنش Symbiotic است و مکانیسم دقیق واکنش هنوز به‌طور قطعی روشن نشده است.

هضم نیتریدها Nitrides - مهم‌ترین نیتریدها که در اینجا می‌توان نام برد، پروتئین‌گونه‌ها هستند و به نسبت‌های مختلف در مواد اولیه از منابع حیوانی وجود دارند و هم‌چنین گزارش‌های مربوط به فعالیت پروتاز در لجن بیوگاز نشانه باکتریهای تجزیه‌کننده پروتئین و آمیناسیون آنها می‌باشد که توانسته‌اند آنها را جدا کنند. چنین به نظر می‌رسد که پروتئین می‌تواند از مسیرهایی مشابه آنچه که در دستگاه گوارش می‌گذرد، شکسته شوند.

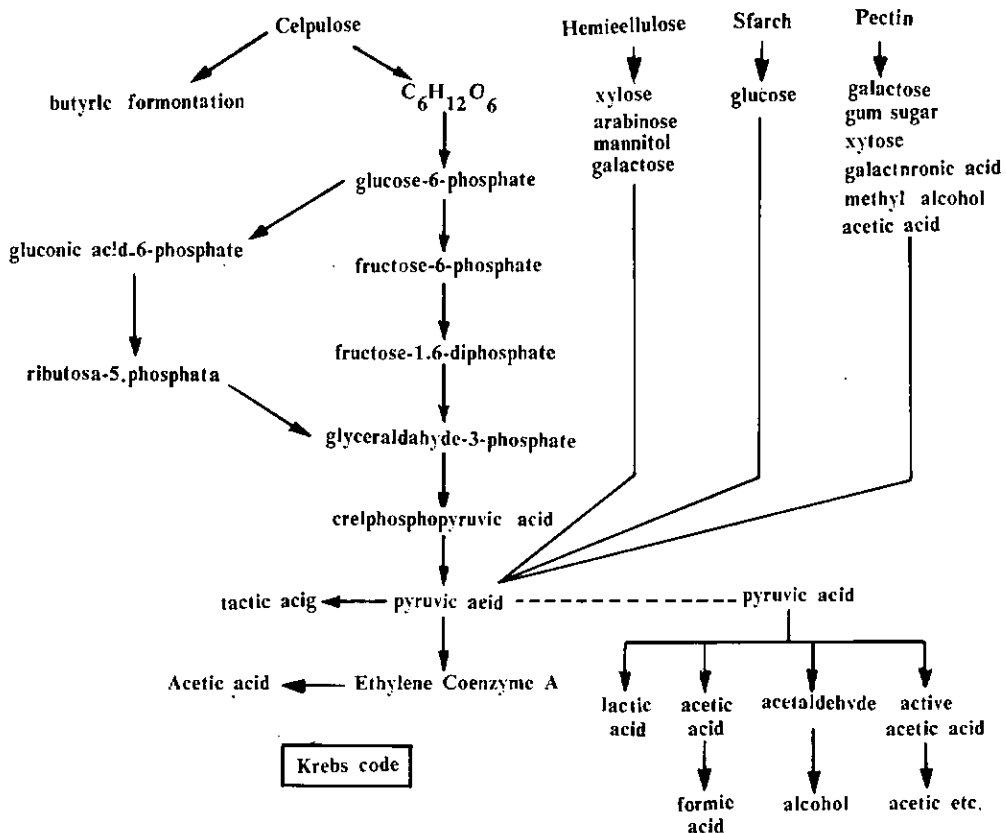
یک محصول تراکمی پنتوز دانست که در اثر نیدرولیز به پنتوز و مقدار جزئی هگزوز (گزیلوز، ارایینوز) مقداری مانیتول، گالاکتوز و اسید الدورونیک (Alduronic) تبدیل می‌شود و به این شکل، در مسیر آنزیمولیز قند قرار می‌گیرد. پکتین نیز نوعی تراکم پنتوز است. مقدار آن در ماده اولیه بسیار کم است و از نیدرولیز آن گالاکتوز، گزیلوز، اسید گالاکتورونیک، متانول، اسید استیک و غیره به دست می‌آید. اسید گالاکتورونیک و متانول محصول اصلی این نیدرولیز هستند.

بدون شک مسیر تخمیر نشاسته، گلوکولیز از طریق گلوکز به اسید پیروویک می‌باشد. فرآیند تخریب غیرهوازی نیدرات‌های کربن در شمای شماره (۳) نشان داده شده است.

لینین نوعی پلیمر است که دارای یک ساختمان حلقوی بی‌شکل است. معمولاً در اثر هضم غیرهوازی تخریب نمی‌شود اما گروهی فکر می‌کنند که اسید هومیک موجود در باقیمانده هضم، بیوگاز ناشی از آن است.

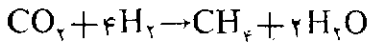
کاتابولیسم ترکیبات چربی - ترکیبات چربی شامل چربیها - فسفاتیدها - اسیدهای چرب آزاد، مومها و غیره می‌باشد. در ماده اولیه برای تخمیر بیوگاز، مقدار آن کم و به راحتی قابل هضم بیوگاز می‌باشد.

اسید چرب و گلیسرول جزء اصلی ترکیبات چرب نیدرولیز شده می‌باشد. ابتدا گلیسرول به فوگلیسر و الدیید نیدرولیز



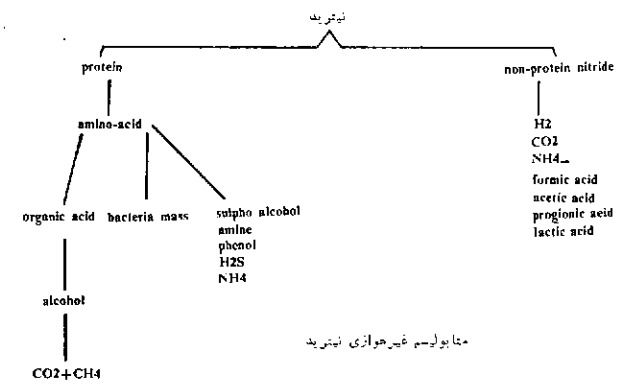
تجزیه کربونیدراتها

در توجیه مسیر تشکیل متان، احیای  $CO_2$  به آن نمونه‌ای می‌باشد برای احیای  $CO_2$  به متان.  $H_2$  می‌بایست به عنوان الکترون دهنده عمل نماید واکنش چنین است:



کلیه باکتریهای متانوژنیک می‌توانند ئیدروژن‌ودی اکسید کربن را به عنوان منبع انرژی به کار برند. در احیاء دی اکسید کربن به متان، یک سیستم انتقال الکترونی لازم است. این سیستم انتقال الکترونی، شامل ئیدروژناز به عنوان حامل الکترون و احتمالاً چهار ردوکتاز (شماره ۵) می‌باشد. تشکیل متان از دی اکسید کربن در عصاره سلولی بستگی به اندوزین تری فسفات (ATP) دارد.

متابولیسم غیر هوازی نیتريد - عصاره سلولی باکتری سوش methanobacterium (MOH) احیاء  $CO_2$  به متان را به وسیله  $H_2$  به عنوان يك الکترون دهنده کاتالیز می‌کند و در عصاره سلولی سوش methanobacterium formicum یون فرمیات می‌تواند به جای آن به کار رود. در عصاره سلولی سوش methanobacterium ruminantion نوعی از ئیدروژناز به اضافه فرمیات ئیدروژناز است.



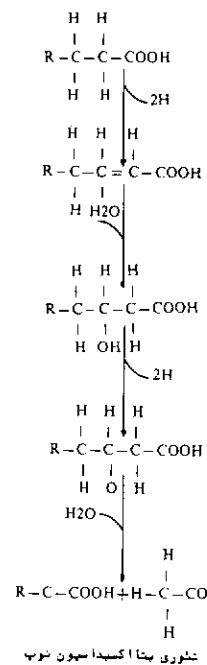
**ردوکتازها - احیاء  $CO_2$  به  $CH_4$  از طریق يك سری واکنش انجام می‌شود که فقط احیاء متیل کوآنزیم M به متان و کوآنزیم M (CoM) آزاد بدون ابهام مشخص شده است. نشانه‌های به کار رفته:**

$F_4_2O$  = حامل الکترون که در اثر ئیدروژن از طریق ئیدروژناز احیاء می‌شود.  
 $X$  = کوفاکتور ناشناخته (اخیراً آن را  $CH_3S-CoM$  می‌دانند)

پروتئین به پلی پپتید و آمینواسیدها ئیدرولیز می‌شود پاره‌ای از آمینواسیدها بنا بر چند مسیر ئیدرولیز شده و تولید تیوالکل، آمین، فنل،  $H_2S$  و آمونیاک می‌نمایند. عده‌ای دیگر از آه‌نو اسیدها به اسیدهای آلی والکل ئیدرولیز شده و بالاخره به دی-اکسید کربن و متان متابولیزه می‌شوند. تعدادی از اسیدهای آلی با شاخه‌های انشعابی که از دامیناسیون آمینواسیدها حاصل شده‌اند، در هضم کننده بیوگاز مشاهده شده‌اند که تایید کننده مسیر مزبور می‌باشند.

نیتريد های غیر پروتئینی نیز تخریب شده در دوره هضم بیوگاز متابولیزه می‌گردند. مطالعات انجام شده در دستگاه گوارش نشان داده است که عده‌ای از باکتریهای غیر هوازی می‌توانند پورین را به اسیدهای پروپیونیک، استیک، فرمیک، لاکتیک و غیره تبدیل نمایند. قطعاً پورین و پیریمیدین برای سنتز اسیدهای نوکلئیک با کتری به کار می‌رود.

گرچه مسیر تشکیل متان در تخمیر بیوگاز مدت هشتاد سال است که مورد تحقیق است، ولی هنوز نتیجه قطعی از آن به دست نیامده، اما به طور کلی این مطلب شناخته شده که باکتریهای مولد متان می‌توانند ئیدروژن را مصرف نموده و دی اکسید کربن را به متان احیا نمایند. با وجود این، پاره‌ای واکنش پذیرهای دیگر نیز می‌توانند در عصاره سلولی تولید متان نمایند، که عبارتند از اسید پیروویک، سرین (Serine)، بنیان ۵، ۱-دی متیل تترائییدرو فولات، ویتامین  $B_{12}$ ، اسید فرمیک متانول، اتانول، ماتیونین، مونو کسید کربن و غیره. عده‌ای از واکنش پذیرهای دیگر هنوز مشخص نشده‌اند.



نشوری بنتا اکسیداسیون نوب

داین مقاله در ارتباط با کتابهای شیمی سال دوم و چهارم دبیرستان تهیه شده است.

دکتر منصور عابدینی از مؤلفان کتابهای شیمی دبیرستانی  
و استاد شیمی معدنی دانشکده علوم دانشگاه تهران

مفهوم زوج الکترون مستقر که نخستین بار توسط ج. ان. لوویس برای درک و پیشگویی شکل مولکولها پیشنهاد شد، هنوز هم با وجود توسعه نظریه اوربیتال مولکولی، مفهومی مفید و سودمند به شمار می آید. منظور از زوج الکترون مستقر، زوج الکترونی است که یک اوربیتال مولکولی مستقر شامل یک یا دو هسته اتمی را اشغال می کند.

### اوربیتالهای مولکولی مستقر و آرایش زوجهای الکترونی

برطبق نظریه زوج الکترون مستقر (یا اثر دافعه زوج الکترونهاي لایه والانس)، آرایش فضایی پیوندها در اطراف یک هسته مرکزی به تعداد زوج الکترونهاي که در لایه والانس اتم مرکزی قرار دارند، بستگی دارد و چون هر زوج الکترون یک اوربیتال مولکولی مستقر را اشغال می کند می توان گفت که آرایش فضایی پیوندها به تعداد اوربیتالهای مولکولی مستقر و اندازه نسبی و شکل این اوربیتالها بستگی دارد. مناسبترین آرایش برای زوج الکترونهاي موجود در لایه والانس اتم مرکزی آرایشی است که بیشترین فاصله را بین این زوجها به وجود آورد. در جدول (۱) آرایشهای فضایی قابل پیشگویی برای ۲ تا ۷ زوج الکترون در لایه والانس داده شده است. به طوری که ملاحظه می شود می توان برای هر مولکولی از نوع  $AX_n$  شکل فضایی آن را صرفاً از روی تعداد زوج الکترونهاي پیوندی و ناپیوندی در لایه والانس اتم A پیشگویی کرد. برای مثال، چهار زوج الکترون (مثلاً در  $CH_4$ ) یک آرایش چهاروجهی اختیار می کنند. چنانچه از این چهار زوج، دو زوج آن پیوندی و دو زوج دیگر ناپیوندی باشند ( $AX_2E_2$ )

$e =$  زنجیر اتصال الکترون.

واکنش  $CO_2$  و  $CoM$  به  $M(CH_2 - CoM)$  هنوز روشن نیست.  $CoM$  یک کسوفاکتور خاص در باکتریهای متانوزیک است که ساختمان شیمیایی آن

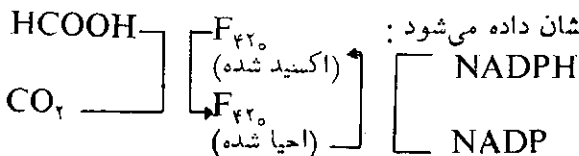
$HS - CH_2 - CH_2 - SO_3^-$  می باشد و یک کوآنزیم جدید تبدیل متیل است که عمل آن کاتالیز کردن متیلاسیون و دمتیلاسیون است.  $CoM$  یک فاکتور رشد برای پاره ای از باکتریهای متانوزیک است. متیل  $CoM$  تیواتر  $CoM$  است و احیاء متیل  $BoM$  به وسیله  $H_2$  توسط آنزیمهای محلول کاتالیز می شود. احیاء بستگی به وجود  $Mg^{2+}$  و  $ATP$  دارد.

**حاملین الکترون** - علاوه بر  $CoM$ ،  $F_{420}$  موجود در باکتریهای متانوزیک را نمی توان در سایر ارگانیزمها یافت و این ترکیبی است آنیونی با وزن مولکولی کوچک در حدود ۶۳۰ در مرحله اکسید فلورسنت بوده و جذب مشخصی با (ماکزیمم جذب) در ۴۲۰ nm دارد. اما در شکل احیاء شده دارای پیک جذبی نیست.

پتانسیل ردوکس  $F_{420}$  مشخص نشده احتمالاً نزدیک  $mv$  ۳۰۰ یا کمتر است. در حالت احیاء  $F_{420}$  به یک پروتئین پیوسته است، در صورتی که در حالت اکسید این پیوستگی وجود ندارد.

به عنوان یک حامل الکترون عمل می کند و احیاء  $NADP$  (نیکوتین آمید آدنین دی نوکلئید فسفات) در- ruminant و methanobacterium به  $F_{420}$  وابسته است.

اکسیداسیون یون فرمات و نیدروژن از طریق  $F_{420}$  با احیاء  $NADP$  به هم متصل شده اند، همانطور که در شمای زیر نشان داده می شود:



اکسیداسیون یون فرمات و احیاء  $NADP$   $F_{420}$

\* \* \*

# پیشگویی شکل فضایی مولکولها بر اساس دفاعه زوج الکترونی لایه والانس

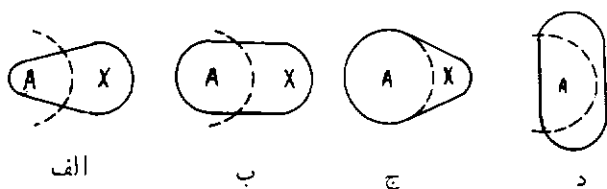
دکتر منصور عابدینی

۳) دوزوج الکترون مربوط به پیوند دوگانه (با سه زوج الکترون مربوط به پیوند سه گانه) نسبت به زوج الکترون پیوند ساده فضای بیشتری را در لایه والانس اتم اشغال می کنند. از آنجا که زوج الکترون ناپیوندی فقط تحت تأثیر یک هسته قرار دارد، اندازه آن بزرگتر و نسبت به زوج پیوندی گسترده تر است (شکل ۱). برای تجسم این مطلب می توان نقصان زاویه پیوند را در سری  $CH_4$ ،  $NH_3$  و  $H_2O$  در نظر گرفت. با جانشین کردن متوالی زوج پیوندی به وسیله زوج ناپیوندی، تمایل بیشتر این زوج برای اشغال فضای بیشتر

جدول (۱) آرایشهای قابل پیشگویی برای زوج الکترونیهای لایه والانس

خطی	۲
مثلثی	۳
چهاروجهی	۴
دوهرمی مثلثی	۵
هشت وجهی	۶
هشت وجهی یک کلاهکی	۷

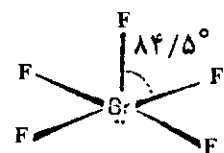
(مثل  $H_2O$ ) مولکول زاویه دار است و اگر مولکول دارای سه زوج پیوندی و یک زوج ناپیوندی باشد ( $AX_3E$ ) (مثل  $NH_3$ ) آن مولکول هرمی شکل است.



ش ۱. تأثیر کاهش الکترونگاتیوی  $X$  بر روی اندازه زوج الکترون پیوندی.

(الف) الکترونگاتیوی  $X > A$ ؛ (ب) الکترونگاتیوی  $A = X$ ؛ (ج) الکترونگاتیوی  $X < A$ ؛ (د) الکترونگاتیوی  $X = 0$  (این وضعیت نمایشگر زوج الکترون ناپیوندی است).

موجب می شود که زوجهای پیوندی به هم فشرده تر شوند و در نتیجه زاویه بین زوجهای پیوندی کاهش می یابد. به همین نحو، در مولکول  $BrF_5$  که ساختمان هرمی با قاعده مربع دارد و با توجه به موجود بودن شش زوج الکترون در لایه والانس اتم  $Br$ ، زوج ناپیوندی محل ششم هشت وجهی را اشغال می کند



ش ۲. ساختمان مولکول  $BrF_5$

## اثرات اندازه و شکل اوربیتالهای مولکولی مستقر

نظریه ساده فوق را می توان با توجه به نابرابری زوج الکترونیهای لایه والانس اصلاح کرد و بدین وسیله به تصویر بهتری از جزئیات مشکل مولکول دست یافت. نابرابری زوج الکترونیهای لایه والانس ممکن است به خاطر اتصال آنها به لیگاندهای مختلف، ناپیوندی بودن آنها، یا مشارکتشان در تشکیل پیوند چندگانه باشد. بنا بر این، معقول و منطقی است که فرضهای اساسی زیر را در نظر بگیریم:

۱) زوج الکترون ناپیوندی نسبت به زوج پیوندی فضای بیشتری را در لایه والانس اتم به خود اختصاص می دهد.  
۲) اندازه زوج الکترون پیوندی یا به عبارت دیگر، فضایی که این زوج در لایه والانس اتم اشغال می کند، با افزایش الکترونگاتیوی لیگاند، کاهش می یابد.

را شامل می‌شود همواره بزرگتر از  $120^\circ$  است و زاویه XSO بزرگتر از XSX است.

به این نکته اشاره می‌شود که در اغلب موارد زاویه بین لیگاندهای X با افزایش الکترونگاتیوی X کاهش می‌یابد.

### مولکولهای دوهرمی مثلثی

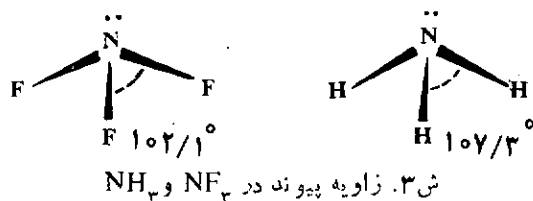
مطالبی که در بالا راجع به اثرات اندازه اوربیتال بر روی ساختمان مولکولی ذکر شد به خوبی در سری مولکولهای  $PF_5$ ،  $(CH_3)_2PF_4$  و  $(CH_3)_3PF_3$  دیده می‌شود، (شکل ۴) نکات زیر درباره این مولکولها قابل توجه است:

(۱) این مولکولها به شکل دوهرمی مثلثی هستند یا اندکی کج شکلی دارند.  
(۲) طول پیوندهای محوری بلندتر از پیوندهای استوایی است.

(۳) گروههای متیل موقعیتهای استوایی را اشغال می‌کنند.  
(۴) استخلاف گروههای متیل به جای EF موجب می‌شود که پیوندهای P-F باقیمانده از گروههای متیل دور شوند.

چون محتمل‌ترین آرایش فضایی برای پنج زوج الکترون به صورت دوهرمی مثلثی است بنا بر این در هر مولکولی که اتم

در نتیجه اشغال فضای بیشتر به وسیله این زوج ناپیوندی، زاویه بین پیوندهای Br-F از  $90^\circ$  کمتر است (شکل ۲) اثر تغییر الکترونگاتیوی لیگاندها از روی مقایسه  $NH_3$  و  $NF_3$  معلوم می‌شود. الکترونگاتیوی بیشتر فلور سبب می‌شود که اوربیتال پیوند N-F نسبت به اوربیتال پیوند N-H کوچکتر باشد فضای کمتری را روی اتم نیتروژن اشغال کند. بنا بر این تحت تأثیر اثر دافعه زوج ناپیوندی زاویه بین اوربیتالهای کوچکتر از زاویه بین اوربیتالهای بزرگتر پیوند N-H خواهد بود (شکل ۳).



یک پیوند چندگانه بیش از یک زوج الکترون دارد و بنا بر این در مقایسه با پیوند ساده فضای بیشتری اشغال می‌کند. اندازه بزرگتر اوربیتال یک پیوند چندگانه برای مثال، در مولکولهای مسطح  $X_2C=CH_2$  و  $X_2CO$  در مولکولهای همرمی شکل  $X_2SO$  و در مولکولهای چهار وجهی  $X_2PO$  دیده می‌شود. داده‌های جدول (۲) نشان می‌دهند که زاویه XCX همواره کوچکتر از  $120^\circ$  و زاویه‌ای که پیوند دوگانه

جدول (۲) زاویه پیوند در تعدادی از مولکولها که پیوند دوگانه دارند:

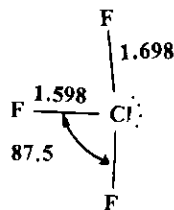
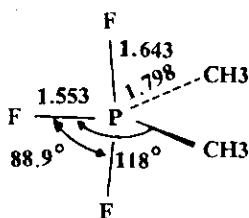
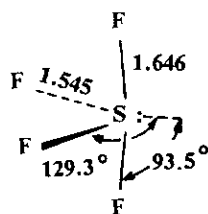
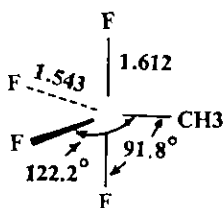
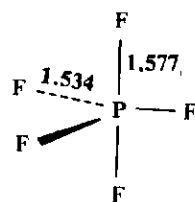
	XCX	CXO		XCX	XCC
$F_2CO$	$126/0^\circ$	$126/0^\circ$	$H_2C=CH_2$	$116/8^\circ$	$122^\circ$
$CH_2FCO$	$110^\circ$	$128/122$	$H_2C=CHF$	$115/4$	$123/2/120/9$
$Cl_2CO$	$111/3$	$124/3$	$H_2C=CF_2$	$109/3$	$125/3$
$HI_2CO$	$115/8$	$122/1$	$H_2C=CCl_2$	$114/0$	$123$
$(NH_2)_2CO$	$118$	$121$	$F_2C=CH_2$	$110$	$125$
$(NH_2)_2CS$	$116$	$122$	$F_2C=FCI$	$114$	$123$
	XSX	XSO		XPX	
$F_2SO$	$92/8^\circ$	$10/8^\circ$	$POF_3$	$102/5^\circ$	
$Br_2SO$	$96$	$108$	$POCl_3$	$103/6$	
$(CH_3)_2SO$	$100$	$107$	$POBr_3$	$106$	
$(C_6H_5)_2SO$	$97/2$	$106/2$			

استوایی قرار می‌گیرند. یا در نمونه‌های  $PF_3Cl_2$ ،  $PF_3Cl_2$ ،  $PCl_4F$ ، گروه‌های الکترونگاتیوتر  $F$ ،  $CF_3$  - موقعیت محوری را اشغال می‌کنند. با جانشین کردن گروه متیل به جای  $F$ ، مثلاً در  $CH_3PF_4$ ، اتم فلورین محوری در مقایسه با اتم فلورین استوایی به زوج الکترون پیوندی بزرگتر گروه متیل نزدیکتر است و از این رو اثر دافعه بیشتری را متحمل می‌شود و این امر موجب رانده شدن اتمهای فلورین محوری شده زاویه پیوند محوری  $F-P-F$  از  $180^\circ$  کوچکتر می‌شود. همین اثر به وسیله زوج الکترون ناپیوندی در مولکولهای  $SF_4$  و  $Cl_3F$  به وجود می‌آید (شکل ۴).

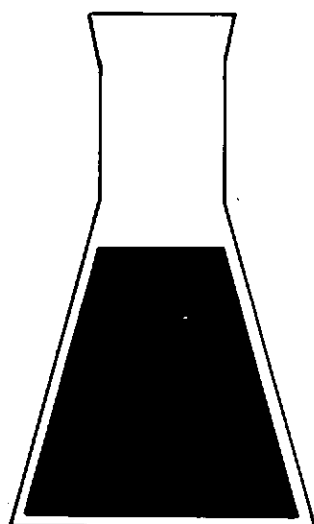
در پایان، خاطر نشان می‌شود که در این نظریه، موارد

استثناء هم وجود دارد زیرا یونهای  $TeCl_4^{2-}$ ،  $TeBr_4^{2-}$  و  $SbBr_4^{2-}$  که از نوع  $AX_4E$  هستند بر خلاف آنچه که پیشگویی می‌شود ساختمان هشت وجهی منتظم دارند و این ظاهراً به خاطر بزرگ بودن اندازه اتمهای  $Cl$  و  $Br$  و برتری اثر دافعه متقابل بین اتمها به اثر دافعه زوج الکترون پیوندی و ناپیوندی است.

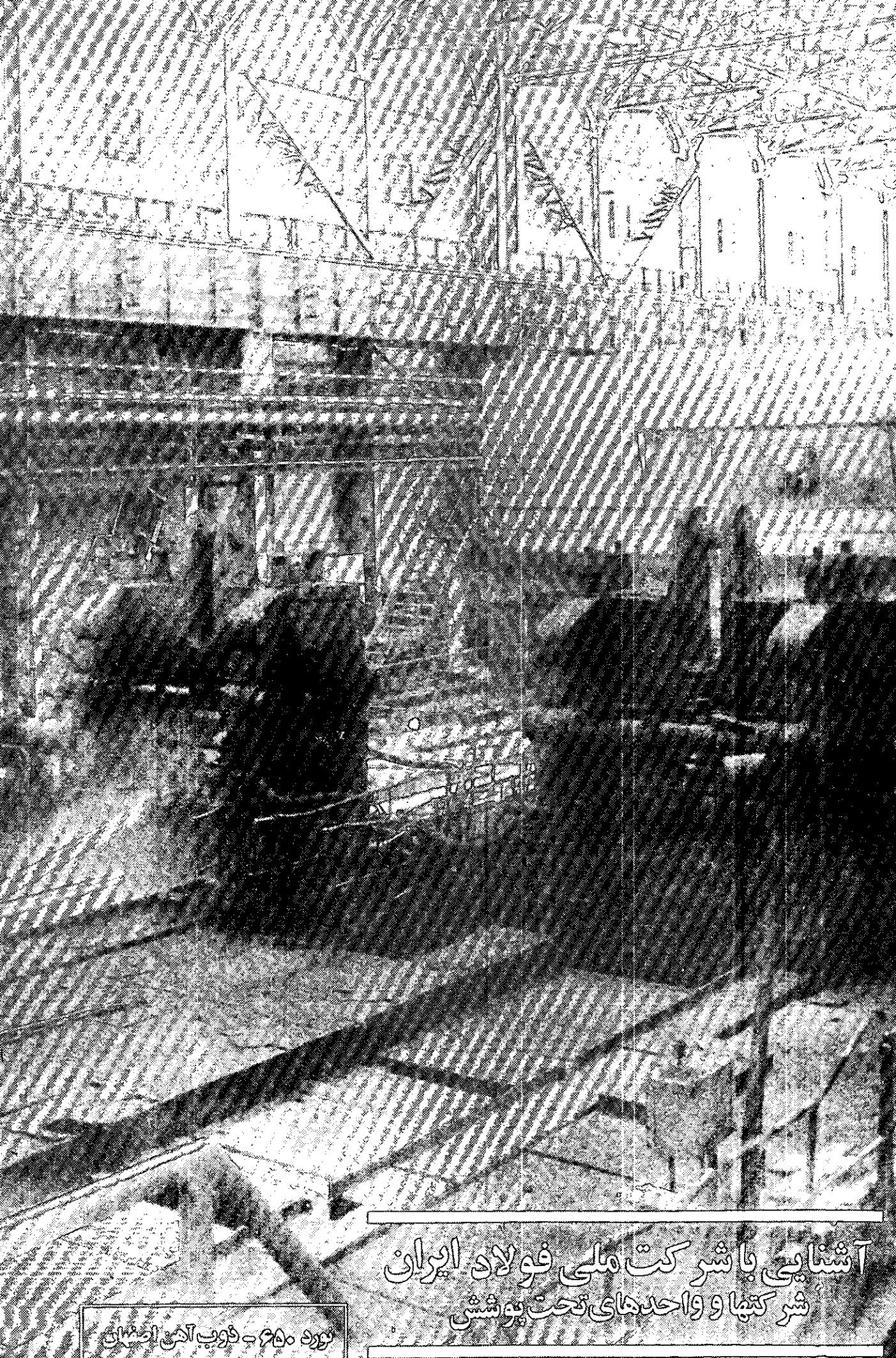
مرکزی آن لایه‌های درونی کروی داشته و در لایه والانس آن اتم هم پنج زوج الکترون موجود باشد که با پنج لیگاندیکسان پیوندهای ساده تشکیل داده باشند، برای آن مولکول یک آرایش دوهرمی مثلثی پیشگویی می‌شود.



ش ۴ ساختمان تعدادی از مولکولهای  
نوع  $AX_4E$ ،  $AX_5E$  و  $AX_6E$



در چنین آرایشی زوج الکترونهاستوایی محوری و استوایی هم ارز نخواهند بود زیرا که زوجهای محوری در زاویه  $90^\circ$  با سه زوج الکترون و زوجهای استوایی فقط با دو زوج الکترون همسایه هستند. بنا بر این حالت تعادل، موقعی برقرار می‌شود که زوجهای محوری در مقایسه با زوجهای استوایی در فاصله بیشتری نسبت به هسته مرکزی قرار گرفته باشند. به این ترتیب در کلیه این قبیل مولکولهای دوهرمی مثلثی طول پیوندهای محوری بلندتر از پیوندهای استوایی است. علاوه بر این کوچکترین زوجهای الکترونی که خفیفترین تأثیر متقابل را با زوجهای دیگر دارند ترجیحاً در موقعیتهای محوری و زوج الکترونهاستوایی بزرگتر در موقعیتهای استوایی که فضای بیشتری برای آنها تأمین می‌کند، خواهند بود. پس، الکترونگاتیوترین لیگاندها، که دارای کوچکترین زوج الکترون پیوندی اند در موقعیتهای محوری و لیگاندهای دارای الکترونگاتیوی کمتر (که در مثالهای ذکر شده گروه متیل است) در موقعیتهای



آشنایی با شرکت ملی فولاد ایران  
شرکتها و واحدهای تحت پوشش

نبرد ۶۵۰ - دوپ آهن اصفهان



... و انزلنا الحديد فيه باس شديد و منافع للناس

«قرآن کریم سوره حدید آیه ۲۵»

«این مقاله در ارتباط با مطالب گفتار ۲ بخش ۵ کتاب علوم تجربی

سال سوم دوره راهنمایی و فصل سوم کتاب شیمی سال سوم علوم تجربی -

ریاضی و فیزیک تهیه شده است»

شرکت ملی فولاد ایران، که مرکز آن در تهران و بر اساس لایحه قانونی مصوب جلسه مورخ ۵۸/۹/۲۸ شورای انقلاب اسلامی ایران، از ادغام شرکت ملی ذوب آهن ایران و شرکت ملی صنایع فولاد ایران تشکیل شده است، سهامی بوده و بر طبق اساسنامه و آیین نامه های خود به صورت بازرگانی و انتفاعی اداره می شود.

- شرکت صنایع تبدیل آهن قراضه و ضایعات فلزی
- شرکت ایجاد تحقیقات و آزمایشگاه نسوز
- طرح احداث اسکله تخلیه سنگ آهن دربندر امام خمینی

\* \* \*

## شرکت سهامی ذوب آهن اصفهان

### تاریخچه ذوب آهن

فلز آهن از سنگ آهن استخراج می شود، معلوم نیست که نخستین بار چگونه انسان توانست سنگ آهن را ذوب کرده و از آن آهن به دست آورد ولی مدارک قطعی وجود دارد که در ۱۴۰۰ سال پیش از میلاد حضرت مسیح (ع) و احتمالاً خیلی پیشتر از آن زمان بشر به آهن دست یافته است. سنگ معادن آهن کسبه به علت استخراج آهن از آنها، ارزش اقتصادی پیدا کرده اند عبارتند از: هماتیت و مگنتیت. احتمالاً کشف آهن هنگامی انجام گرفته که توده هایی از سنگ معدن در میان یا اطراف آتش سوزی بزرگ جنگل قرار داشته است و شدت باد آتش سوزی را گسترش داده و سنگها را بسیار داغ کرده و در مراحل بعدی، چوب به زغال تبدیل شده است. آهن فلزی که در اثر احیای اکسیدهای آهن به دست آمده آزاد شده است، ذوب شده و در بین خاکسترها کشف گردیده است. ممکن است تکه های سنگ

شرکتها و واحدهای تحت پوشش شرکت ملی فولاد عبارتند از:

- شرکت سهامی ذوب آهن اصفهان
- شرکت سهامی تهیه مسکن فولاد شهر
- مجتمع فولاد اهواز
- شرکت تولیدی عایقهای صوتی و حرارتی ایران
- شرکت سهامی زغال سنگ کرمان
- شرکت سهامی زغال سنگ البرز شرقی
- شرکت سهامی زغال سنگ البرز غربی
- شرکت سهامی زغال سنگ انبرز مرکزی
- شرکت سهامی سنگ آهن مرکزی ایران
- شرکت مواد معدنی غیر فلزی (اصفهان)
- مجتمع معدنی سنگ آهن گل گهر
- واحد اکتشافی طبرس
- واحد اکتشافی آهن سنگان (تایباد)
- مجتمع معدنی سنگ آهن چادر ملو
- مجتمع معدنی سنگ آهن چناره (اندمشک)
- مجتمع سنگ آهک حوض ماهی
- واحد منگنز و نارچ
- واحد منگنز رباط کریم

آهن همراه با سایر سنگها به داخل کوره‌های سفالگری راه یافته و در این کوره در اثر گرمای حاصل از زغال چوب، اکسید آهن احیاء و ذوب شده و فلز آهن به دست آمده باشد و چون صنعت سفالگری صنعتی است قدیمی احتمال کشف آهن بدین روش بیشتر است، در هر دو مورد، حقیقت اساسی کشف شدن، روشی است که در آن اکسید آهن در اثر گرما با سوختی که بیشتر آن را کربن تشکیل می‌دهد، احیا می‌شود. این روش، ذوب آهن نام گرفته است. عمل ذوب آهن در کوره‌های ابتدایی که دارای ساختمانی از سنگ یا آجر بودند و در آنها عمل دمیدن هوا به وسیله طبیعت انجام می‌گرفت. عمل ذوب آهن به عوامل طبیعی بستگی دارد، به این دلیل، بیشتر کوره‌های قدیمی در دره‌های «بادگیر» ساخته شده‌اند ولی پس از اختراع «دم» بشر توانست، عمل ذوب آهن را در هر جا و هر موقع دلخواه، انجام دهد، و در ضمن، عمل ذوب را بسیار دقیق‌تر و بهتر انجام دهد هنوز هم ممکن است در برخی از قبیله‌های بدوی در نواحی دور دست، مثلاً در «اوگاندا» (افریقا)، کوره‌های ذوب آهن، همان شکل‌های قدیمی خود را حفظ کرده باشد.

سوختی که در این کوره‌های ابتدایی به کار می‌رفت زغال چوب (Charcoal) بود. پیش از پیدایی زغال سنگ، زغال چوب سوخت پرمصرفی برای این عمل به شمار می‌رفت، هنوز هم در برخی از کشورها مانند اسکاتلند و ایالات متحده آمریکا، به علت وجود جنگلهای گسترده، از چوب به عنوان سوخت کوره بلند استفاده می‌کنند.

### کوره‌های بلند زغالی:

بهره‌گیری از زغال چوب برای ذوب آهن، مدت‌ها معمول بود و این موضوع در اندازه کوره‌ها محدودیت‌های زیادی ایجاد می‌کرد. در نتیجه اندازه کوره‌ها کوچک و ثابت مانده بودند و دلیل امر آن بود که زغال چوب سوخت گرانی بود، و تهیه آن نیز به زمان زیادی نیاز داشت، زیرا نخست باید درخت بریده شود و سپس در کوره‌های زغال‌پزی سوخته شود. زغال چوب، جسمی متراکم (غیر متخلخل) است و در نتیجه هوایی که برای کوره لازم است به سختی از بین آن عبور می‌کند و به این جهت، ساختن کوره‌های زغالی با ارتفاع زیاد، با اشکال روبه‌رو می‌شود و سبب مسدود شدن آنها می‌گردد. این موضوع تا اوایل سده هجدهم ادامه داشت و ذوب آهن تنها در یک‌میزان کم عملی بود. در عین حال، عمل ذوب آهن نمی‌توانست به صورت کاملاً دائمی انجام گیرد، زیرا هر چند روز یک‌بار لازم بود که، کوره را برای تمیز کردن و تعمیر، خاموش

و دوباره روشن کرد، برای تولید هر تن آهن به ۶ تن زغال نیاز بود و بارگیری کوره با سنگ‌های آهن درشت که با دست جدا شده بودند، انجام می‌گرفت. در نتیجه نوع آهن به دست آمده در هر منطقه بستگی زیاد به غنی بودن سنگ آهنهای آن منطقه داشت. به این علت، در کشورهایی مانند اتریش و سوئد که ذوب‌کنندگان دسترسی به اندوخته‌های قابل توجهی از سنگ معدنهای خالص و گرانبها داشتند، بهترین و رضایتبخش‌ترین آهنها را تولید می‌کردند که فسفر و گوگرد آنها خیلی کم و قابلیت جوش‌خواری آنها زیاد بود. این نوع آهنها بدون نیاز به تصفیه، تبدیل به فولاد پیچی یا فولاد جوش‌دار می‌شدند.

در سایر مناطق، که سنگ آهن موجود زیاد مرغوب نبود، آهن تولید شده از نوع آهن کار (آهن سماتنه) بود و اغلب برای ریخته‌گری گلوله‌های توپ به کار می‌رفت. در آن زمان، اتریش و سوئد در تولید آهن و بهترین نوع فولاد، مقام نخست را داشتند.

بهره‌گیری از زغال کک در استخراج آهن در سال ۱۷۵۹ تحولی در صنعت ذوب آهن به وجود آمد در این سال ابراهام داربی (Abraham, Darby) برای نخستین بار به جای زغال چوب، از کک برای سوخت کوره بلند بهره گرفت. کک نسبت به زغال چوب دارای مزایای زیادی است. زیرا فراوان‌تر، ارزانتر و در عین حال بسیار سخت‌تر از زغال است. این مزایا سبب شد که انسان بتواند کوره را خیلی بزرگتر، پهن‌تر و بلندتر بسازد، بدون این که خطر انسداد کوره به وجود آید، اختراع موتور بخار در چند سال بعد، سبب به وجود آمدن موتورهای دم شد که قدرت آنها خیلی بیشتر از دمه‌های معمولی بود. در نتیجه اندازه کوره بلند در حدود ۲۶۰ سال پیش به طور دائم رو به فزونی است.



# پرستهای شیمی

به منظور آشنایی خوانندگان محترم با پرستهای امتحان گزینش دانشجو به پرستهای مرحله اول امتحان شیمی ۶۴-۶۳ در زیر آمده است. در ضمن از مسوولان محترم وزارت علوم و آموزش عالی که پرستها را در اختیار این سازمان نهاده اند، تشکر می شود.  
در شماره آینده پاسخ پرستها و نظر گروه شیمی درباره ارزیابی پرستها درج خواهد شد.

## شیمی - کشاورزی

۲۱۱- کدام پدیده زیر، جنبه شیمیایی بیشتری دارد؟

(۱) انجماد آب

(۲) انحلال شکر در آب

(۳) تصعید نفتالین

(۴) فاسد شدن تخم مرغ

۲۱۲- برای جدا کردن مواد سنگین نفتی از بکدیگر، معمولاً از روش تقطیر در خلاء استفاده می شود، زیرا در خلاء...

(۱) تقطیر، آسان تر و کم خرج تر است.

(۲) تقطیر، در دماهایی پایین تر و بدون تجزیه مواد صورت می گیرد.

(۳) دما را میتوان تا هر درجه دلخواهی افزایش داد.

(۴) مواد زودتر تجزیه می شوند.

۲۱۳- واحد جرم اتمی که امروزه مورد قبول می باشد برابر با ...

(۱)  $\frac{1}{16}$  جرم اتم  $^{16}\text{O}$

(۲)  $\frac{1}{14}$  جرم اتم  $^{14}\text{C}$

(۳)  $\frac{1}{12}$  جرم اتم  $^{12}\text{C}$

(۴)  $\frac{1}{1}$  جرم اتم  $^1\text{H}$

۲۱۴- در کدام مورد زیر، عرسه مولکول می توانند در تشکیل

پیوند نیدروژنی شرکت کنند؟

(۱)  $\text{HI}$  و  $\text{CH}_4$  و  $\text{H}_2\text{O}$

(۲)  $\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{HF}$  و  $\text{NH}_3$

(۳)  $\text{CH}_3\text{OH}$  و  $\text{LiH}$  و  $\text{H}_2\text{S}$

(۴)  $\text{PH}_3$  و  $\text{SiH}_4$  و  $\text{CH}_3\text{NH}_2$

۲۱۵- کدام دسته از مولکولهای زیر، همگی غیر قطبی اند؟

(۱)  $\text{CO}_2$ ،  $\text{BeCl}_2$ ،  $\text{SiH}_4$ ،  $\text{BCl}_3$

(۲)  $\text{CH}_4$ ،  $\text{SO}_2$ ،  $\text{CCl}_4$ ،  $\text{I}_2$

(۳)  $\text{HI}$ ،  $\text{H}_2\text{S}$ ،  $\text{BeCl}_2$ ،  $\text{CH}_4$

(۴)  $\text{BeH}_2$ ،  $\text{CO}_2$ ،  $\text{H}_2\text{S}$ ،  $\text{BH}_3$

۲۱۶- حل شدن کدام نمک زیر در آب، باعث کاهش pH آب

می شود؟

(۱) استات آمونیم

(۲) سولفید پتاسیم

(۳) کلرید آلومینیم

(۴) کلرید سدیم

۲۱۷- عدد اتمی عنصری برابر ۳۱ است. آرایش الکترونی

این عنصر به کدام صورت زیر است؟

(۱)  $[\text{Ar}]3d^1 4s^2 4p^1$

(۲)  $[\text{Ar}]4s^2 4p^6 4d^5$

(۳)  $[\text{Ne}]3s^2 3d^1 4p^1$

(۴)  $[\text{Ne}]3s^2 3p^2 3d^5$

۲۱۸- با توجه به داده های جدول مقابل:

عنصر	Be	Li	Br	O
الکترونگاتیوی	۱/۵	۱/۰	۲/۸	۳/۵

خصات یونی پیوند در کدام مولکول زیر بیشتر است؟

(۱)  $\text{BeBr}_2$

BeO (۲)

LiBr (۳)

Li<sub>2</sub>O (۴)

۲۱۹- در محلولی که pH آن برابر ۹ است، کدام مقایسه زیر

در مورد [H<sup>+</sup>] و [OH<sup>-</sup>] در آن درست می باشد؟

(۱) [OH<sup>-</sup>] > [H<sup>+</sup>]

(۲) [OH<sup>-</sup>] = ۹[H<sup>+</sup>]

(۳) [H<sup>+</sup>] > [OH<sup>-</sup>]

(۴) [H<sup>+</sup>] = ۹[OH<sup>-</sup>]

۲۲۰- کدام مطلب زیر، در مورد مقایسه خواص HCl و HF درست است؟

(۱) انرژی پیوند HF از HCl کمتر است.

(۲) قدرت اسیدی محلول آبی HF از HCl بیشتر است.

(۳) مولکول HF از مولکول HCl قطبی تر است.

(۴) نقطه جوش HCl از HF بالاتر است.

۲۲۱- در کدام مورد زیر، عدد نوشته شده در مقابل هر ترکیب،

با عدد اکسیداسیون کلردر آن ترکیب مطابقت دارد؟

(۱) +۲ در ClO<sup>-</sup>

(۲) +۳ در ClO<sub>۲</sub><sup>-</sup>

(۳) +۵ در ClO<sub>۲</sub><sup>-</sup>

(۴) +۷ در ClO<sub>۲</sub><sup>-</sup>

۲۲۲- ثابتهای تفکیک سه اسید یک ظرفیتی به ترتیب عبارتند از

$10^{-2} \times 10^{-4} \times 10^{-8}$  ،  $10^{-2} \times 10^{-4} \times 10^{-8}$  ،  $10^{-2} \times 10^{-4} \times 10^{-8}$  ، کدام ترتیب زیر

در مورد مقایسه [H<sup>+</sup>] در محلول نرمال آنها در دمای یکسان درست است؟

(۱) اولی > دومی > سومی

(۲) ۲۵ برابر سومی = ۵ برابر دومی = اولی

(۳)  $\frac{1}{40}$  سومی =  $\frac{1}{20}$  دومی = اولی

(۴) سومی > دومی > اولی

۲۲۳- در سیستم به حالت تعادل:  $N_2O_4 + Q \rightleftharpoons 2NO_2$  ،

شدت رنگ خرمایی محیط واکنش را کاهش می دهد؟

(۱) افزایش دما

(۲) افزایش فشار

(۳) به کار بردن کاتالیزور

(۴) به هم زدن مخلوط در حال تعادل

۲۲۴- انرژی اکتیواسیون سه واکنش به ترتیب ۱۰۰، ۵۰ و

۱۰ کیلوکالری بر مول است. در غلظت و دمای یکسان،

کدام مقایسه زیر در مورد سرعت آنها درست است؟

(۱) سرعت اولی = سرعت دومی = سرعت سومی

(۲) سرعت اولی < سرعت دومی < سرعت سومی

(۳) سرعت اولی > سرعت دومی > سرعت سومی

(۴) باین داده ها، مقایسه سرعتها میسر نیست.

۲۲۵- نمودار مقابل، کدام ویژگی زیر را در مورد واکنش بین

دو جسم A و B بهتر آشکار می کند؟

(۱) خود به خودی بودن

(۲) خود به خودی نبودن

(۳) گرمازا بودن

(۴) گرماگیر بودن

پیشرفت واکنش A+B C+D

۲۲۶- اولین انرژی یونیزاسیون هر عنصر برابر است با مقداری

انرژی لازم برای ...

(۱) افزودن یک الکترون به اتم آن عنصر در حالت گازی.

(۲) جدا کردن یک الکترون از مولکول آن عنصر در حالت

گازی .

(۳) جدا کردن یک مول الکترون از یک مول اتم آن عنصر

در حالت گازی.

(۴) گسستن پیوندهای یک مول از آن عنصر و تبدیل آن

به اتم های گازی.

۲۲۷- در کارخانه های کودشیمیایی، هدف اصلی از تبدیل

Ca<sub>۲</sub>(PO<sub>۴</sub>)<sub>۲</sub> به Ca(H<sub>۲</sub>PO<sub>۴</sub>)<sub>۲</sub> آن است که:

(۱) آسانتر توسط باکتریهای خاک تجزیه شده، فسفر آزاد

کند.

(۲) آسانتر ئیدرولیز شده و خاصیت اسیدی خاک را افزایش

دهد.

(۳) به صورت محلول قابل جذب توسط گیاهان در آید .

(۴) درصد فسفر آن افزایش و درصد کلسیم آن کاهش یابد.

۲۲۸- کدام ترتیب زیر، در مورد نقطه جوش محلولهای

$\frac{1}{10}$  مولال اسید استیک، اسید سولفوریک و کلرید کلسیم

در آب، در فشار یکسان، درست است؟

(۱) اسید استیک > اسید سولفوریک > کلرید کلسیم

(۲) اسید استیک > اسید سولفوریک = کلرید کلسیم

۳) اسید استیک = اسید سولفوریک = کلرید کلسیم

۴) اسیداستیک > کلرید کلسیم > اسیدسولفوریک

۲۲۹- در الکترولیز محلول رقیق سولفات مس (II)، کدام واکنش- های زیر و در کدام قطبها صورت می گویند؟

۱) احیای H<sup>+</sup> در کاتد و اکسیداسیون OH<sup>-</sup> در آنند

۲) احیای Cu<sup>۲+</sup> در کاتد و اکسیداسیون SO<sub>۴</sub><sup>۲-</sup> در آنند

۳) احیای H<sup>+</sup> در کاتد و اکسیداسیون SO<sub>۴</sub><sup>۲-</sup> در آنند

۴) احیای Cu<sup>۲+</sup> در کاتد و اکسیداسیون OH<sup>-</sup> در آنند

۲۳۰- باتوجه به واکنش:  $O \rightarrow O^+ + e^-$ ،  $\Delta H > 0$ ، کدام مطلب زیر درست است؟

۱) اتم اکسیژن از یون O<sup>+</sup> اکسیدکننده تر است.

۲) اتم اکسیژن از یون O<sup>+</sup> پایدارتر است.

۳) شعاع اتم اکسیژن از شعاع O<sup>+</sup> کوچکتر است.

۴) یون O<sup>+</sup> از اتم اکسیژن پایدارتر است.

۲۳۱- جرم مولکولی يك پولىتن برابر ۴۲۰۰ است. درجه پولىمريزاسیون آن کدام است؟ (H = ۱ و C = ۱۲)

۱) ۵۰

۲) ۱۰۰

۳) ۱۵۰

۴) ۲۰۰

۲۳۲- کدام جسم زیر به صورت دو ایزومر سیس و ترانس وجود دارد؟

۱) ۱، ۱ - دی کلرو - بوتن

۲) ۳، ۱ - دی کلرو - ۱ - بوتن

۳) ۴، ۱ - دی کلرو - ۲ - بوتن

۴) ۳، ۲ - دی کلرو - ۲ - بوتن

۲۳۳- الكیلاسیون بنزن و تبدیل آن به تولوئن، از نوع کدام واکنش زیر است؟

۱) افزایشی

۲) حذفی

۳) جاننشینی رادیکالی

۴) جاننشینی الكتروفیلی

۲۳۴- کدام ترکیب زیر، برنور پلاریزه مؤثر است؟

۱) CH<sub>۳</sub>C(CH<sub>۳</sub>)<sub>۲</sub>OH

۲) CH<sub>۳</sub>CH<sub>۲</sub>CHOHCH<sub>۲</sub>

۳) CH<sup>\*</sup>CH<sub>۲</sub>CHOHCH<sub>۲</sub>CH<sub>۲</sub>

۴) CH<sub>۲</sub>CH<sub>۲</sub>CH<sub>۲</sub>CH<sub>۲</sub>OH

۲۳۵- قدرت اسیدی کدام ترکیب زیر بیشتر است؟

۱) O - OH

۲) O - CH<sub>۲</sub>OH

۳) CH<sub>۲</sub> - O - OH

۴) NO<sub>۲</sub> - O - OH

۲۳۶- نام (CH<sub>۳</sub>)<sub>۲</sub>CH - CHOH - CH<sub>۲</sub> به روش نام-

گذاری ایوپالک کدام است؟

۱) ۲ - متیل - ۳ - بوتانل

۲) ۳ - متیل - ۲ - بوتانل

۳) ۲، ۲ - دی متیل - ۲ - پروپانل

۴) ۳، ۳ - دی متیل - ۲ - پروپانل

۲۳۷- کدام علت زیر باعث می شود تا آب با فرمالدئید، بر

خلاف اتیلن، به آسانی واکنش افزایشی بدهد؟

۱) بیشتر بودن قدرت احیا کنندگی فرمالدئید نسبت به اتیلن

۲) کمتر بودن تعداد نیدروژنها در مولکول فرمالدئید

نسبت به اتیلن

۳) کمتر بودن محتوای انرژی پیوند C = C نسبت به

C = O

۴) قطبی بودن پیوند C = O نسبت به پیوند C = C

۲۳۸- ترکیبی به فرمول C<sub>۲</sub>H<sub>۲</sub>Br<sub>۲</sub> دارای چند ایزومر است؟

(بدون در نظر گرفتن ایزومرهای نوری).

۱) ۲

۲) ۳

۳) ۴

۴) ۵

۲۳۹- وزن حجمی يك آبگازى شكل در شرایط متعارفی

برابر ۲/۶ میلی گرم بر سانتیمتر مکعب است. فرمول

مولکولی آن کدام است؟ (C = ۱۲ و H = ۱)

۱) C<sub>۲</sub>H<sub>۱۰</sub>

۲) C<sub>۲</sub>H<sub>۸</sub>

۳) C<sub>۲</sub>H<sub>۶</sub>

۴) C<sub>۵</sub>H<sub>۱۲</sub>

۲۴۰- برای تهیه ۱۰۰ سانتیمتر مکعب محلول ۲ نرمال

نیدروکسید سدیم، به کدام روش زیر باید عمل کرد؟

۱) ۴ گرم NaOH را در آب متطرحدل کرده و حجم محلول

را به ۱۰۰ سانتیمتر مکعب رسانید.

(۲) ۴ گرم NaOH را در ۱۰۰ سانتیمتر مکعب آب مقطر حل کرد.

(۳) ۸ گرم NaOH را در ۱۰۰ سانتیمتر مکعب آب مقطر حل کرد.

(۴) ۸ گرم NaOH را در آب حل کرده و حجم محلول را به ۱۰۰ سانتیمتر مکعب رسانید.

۲۴۱- در عمل سانتریفوژ، مواد بر اساس کدام خاصه زیر، از

یکدیگر جدا می شوند؟

(۱) قابلیت حل شدن

(۲) نقطه جوش

(۳) نقطه ذوب

(۴) وزن حجمی

۲۴۲- در کدام ماده زیر در حالت جامد، اتمها با نیروی

واندروالسی در شبکه بلور به یکدیگر متصلند؟

(۱) آلومینیم

(۲) نیتروژن

(۳) فسفر سفید

(۴) نئون

۲۴۳- شرط اساسی قطبی بودن يك مونکول آن است که :

(۱) اتمهای تشکیل دهنده مولکول آن، در يك صفحه قرار نگیرند.

(۲) تمام اتمهای تشکیل دهنده آن، متفاوت باشند.

(۳) تمام پیوندهای آن قطبی باشند.

(۴) مرکز بارهای منفی آن بر مرکز بارهای مثبت آن منطبق نباشد.

۲۴۴- يك وسیله آهنی در آب شور سریعتر زنگ می زند تا در آب

خالص، زیرا آب شور...

(۱) به دلیل دارا بودن خاصیت اسیدی، وسیله آهنی را بهتر در خود حل می کند.

(۲) به دلیل دارا بودن خاصیت قلیایی، تشکیل دیدروکسید آهن را آسان می کند.

(۳) در نقش يك محیط خنثی، زنگ زدن آهن را تسریع می کند.

(۴) نقش يك الکترولیت مناسب را در زنگ زدن الكترو شیمیایی ایفا می کند.

۲۴۵- چند انرژی یونیزاسیون متوالی عنصری بر حسب کیلو

کالری بر مول، عبارتند از:

(۱) تغییر تراز اصلی انرژی  $E_1 = 136$

(۲) تغییر تراز فرعی انرژی  $E_2 = 434$

(۳) کاهش تعداد الکترونها  $E_3 = 655$

(۴) نیم پر بودن تراز P  $E_4 = 2765$

علت اصلی تفاوت زیاد  $E_3$  و  $E_4$  کدام است؟

۲۴۶- در کدام مورد زیر، هیبریداسیون اربیتالهای لایه ظرفیت

اتمی که با چند اتم دیگر پیوند دارد، در هر سه ترکیب

از نوع  $sp^3$  است؟

(۱)  $NH_4^+$ ،  $BF_3$ ،  $BeH_2$

(۲)  $CH_2F_2$ ،  $NH_3$ ،  $H_2O$

(۳)  $Cl_4$ ،  $H_2O$ ،  $BeF_2$

(۴)  $SiH_4$ ،  $BH_3$ ،  $NH_3$

۲۴۷- در کدام مورد زیر، هر سه یون آرایش الکترونی گازی اثر

را دارند؟

(۱)  $^{2+}_{21}Sc$ ،  $^{2+}_{12}Mg$ ،  $^{-}_{17}Cl$

(۲)  $^{3+}_{13}Al$ ،  $^{2+}_{30}Zn$ ،  $^{-}_{9}F$

(۳)  $^{2+}_{26}Fe$ ،  $^{2+}_{20}Ca$ ،  $^{2-}_{8}O$

(۴)  $^{2+}_{24}Cr$ ،  $^{2+}_{25}Mn$ ،  $^{2-}_{16}S$

۲۴۸- نمودار مقابل تغییرات محتوای انرژی را در مورد يك

واکنش نشان می دهد، مقادیر  $\Delta H$  و انرژی اکتیواسیون

این واکنش بر حسب کیلو کالری، به ترتیب کدامند؟

(۱)  $300 - 50$

(۲)  $300 + 50$

(۳)  $500 - 30$

(۴)  $500 + 30$

۳۴۹- علل اصلی کاهش تدریجی شعاع اتمی عناصر يك دوره از

جدول تناوبی بر اثر افزایش عدد اتمی، کدام است؟

(۱) افزایش بار هسته و ثابت ماندن ترازهای اصلی.

(۲) افزایش بار هسته و ثابت ماندن تعداد ترازهای فرعی.

(۳) کاهش حجم اتمی و افزایش انرژی یونیزاسیون.

(۴) کاهش خصلت فلزی و افزایش الکترونگاتیوی.

خوانندگان گرامی این پرسشنامه به عنوان يك نظر خواهی در مورد کیفیت مجله رشد آموزش شیمی و کاربرد محتوای آن است. بی شك شما پاسخگوی محترم که با این مجله در ارتباط هستید و در ضمن مقاله های این مجله در رابطه با کار و تخصص شما تهیه شده است، می توانید راهنمایی آگاه برای این نشریه در هر زمینه باشید. تکمیل و برگرداندن این پرسشنامه از طرف شما به ما کمک خواهد کرد. سعی خواهیم کرد تا آنجا که بتوانیم پیشنهادهای شما را به کار بندیم، باشد که پیشنهادهای سازنده شما دشواری های ما را مرتفع سازد و به پربارتر شدن هر چه بیشتر مطالب مجله کمک نماید.

۱- مقاله های مجله رشد آموزش شیمی در مجموع از نظر آموزشی با مطالب کتب

شیمی دبیرستانی و شیمی مربوط به دوره راهنمایی تحصیلی:

ارتباط کامل دارد  ارتباط متوسط دارد  غیر تخصصی است   
 « ندارد  « ندارد  « نیست

۲- آیا مقاله های مجله رشد آموزش شیمی می تواند برخی از دشواری های شما را در عام شیمی حل کند؟ چگونه؟

.....

.....

.....

۳- این مجله از لحاظ شیمی و آموزش آن در دبیرستان دارای چه کمبودهایی است آنها را به اختصار شرح دهید.

.....

.....

.....

۴- به نظر شما این مجله تا چه حدی کمبودهای کتاب معلم (راهنمای تدریس) را:  
 کاملاً جبران می کند  هیچ جبران نمی کند  تا اندازه ای جبرای می کند   
 ۵- به نظر شما از این مجله به غیر از معلمان شیمی، دیگران هم می توانند بهره گیرند؟  
 بلی  خیر   
 در صورت پاسخ بلی چرا؟

.....

.....

.....

۶- آیا تألیفات یا ترجمه هایی از خود دارید؟

بلی  خیر

در صورت بلی، تعداد آن را با عنوان به اختصار بنویسید:

.....

.....

۷- تحصیلات شما در کدام دانشگاه بوده است؟

۸- مدرک تحصیلی شما چیست؟

در مجله رشد آموزشی شیمی فقط انتشارات وزارت علوم و آموزش عالی ،  
وزارت آموزش و پرورش ، سایر مؤسسات دولتی و نیز مجلات و کتب شیمی  
به زبانهای خارجه معرفی می شوند.



## آشنایی با کتب و مجلات شیمی

## آشنایی با کتب و مجلات شیمی

عنوان کتاب : شیمی با نگرش مفهومی - جلد اول

Conceptual approach chemistry

انتشارات: مرکز نشر دانشگاهی وزارت فرهنگ و آموزش عالی

تاریخ انتشار: ۱۳۶۲

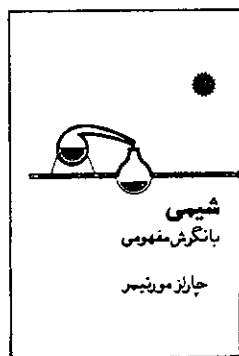
کتاب در ۵۳۸ صفحه شامل یازده فصل :

مقدمه ، ساختمان اتمی ، پیوند شیمیایی ، شکل هندسی  
مولکول و پیوند کووالانسی ، معادلات شیمیایی و روابط کمی ،  
گازها ، مایعات و جامدات ، اکسیژن و ئیدروژن ، محلولها ،  
الکتروشیمی و غیر فلزات و نیز پنج ضمیمه و یک واژه نامه است .

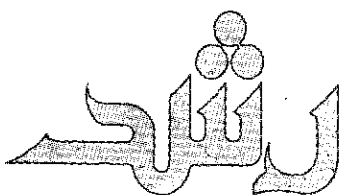
تالیف : چارلز مورتیمر (CH. Mortimer)

ترجمه : احمد خواجه نصیر طوسی ، ع .

مستشاری وج . نفیسی موقر







## فرم اشتراک مجلات **رشاد** تخصصی

هدف از انتشار این نشریات در وهله اول ارتقاء سطح معلومات معلمان و در مرحله بعد ایجاد ارتباط متقابل میان معلمان هر رشته و دفتر تحقیقات به منظور تبادل تجارب و مطالب جنیبی و مفید درسی است.

دبیران، دانشجویان دانشگاهها و مراکز تربیت معلم و سایر علاقه‌مندان به اشتراک این مجلات می‌توانند جهت اشتراک هر چهار شماره از یک مجله در سال مبلغ ۴۰۰ ریال به حساب ۹۲۹ خزانه بانک مرکزی، قابل پرداخت در کلیه شعب بانک ملی، واریز و فیش آن راهمراه با فرم تکمیل شده زیر به نشانی تهران صندوق پستی شماره ۱۵۸۷۵/۳۳۳۱ دفتر امور کمک آموزشی - مرکز توزیع - ارسال دارند.

مركز توزیع : تلفن ۸۳۱۴۸۱

مجلات رشد آموزش مواد درسی مدارس کشور نشریاتی است که از سوی گروههای درسی دفتر تحقیقات و برنامه‌ریزی و تألیف سازمان پژوهش وزارت آموزش و پرورش با همکاری دفتر امور کمک آموزشی، هر سه ماه یک بار - چهار شماره در سال - منتشر می‌شود. این نشریات تا پایان سال تحصیلی ۶۴-۶۳ عبارتند از:

- ۱- رشد آموزش ریاضی
- ۲- رشد آموزش زبان
- ۳- رشد آموزش شیمی
- ۴- رشد آموزش زمین‌شناسی
- ۵- رشد آموزش فیزیک
- ۶- رشد آموزش جغرافیا
- ۷- رشد آموزش ادب فارسی

محل فروش آزاد:

- ۱- کیوسکهای معتبر مطبوعات تهران
- ۲- تهران فروشگاه کتاب شهید موسوی واقع در اول خیابان ایرانشهر شمالی

توجه: دانشجویان مراکز تربیت معلم می‌توانند با ارائه فتوکپی کارت تحصیلی از ۵۰٪ تخفیف بهره‌مند شوند.

اینجانب با ارسال فیش واریزی مبلغ ۴۰۰ ریال متقاضی اشتراک یکساله مجله رشد

( ) می‌باشم. نشانی دقیق: استان

شهرستان

خیابان

تلفن

پلاک

کوچه





