

رشد آموزش شیمی

شماره ۲۰۰۰ سال

سال هجرت ۱۳۲۰ - شماره مسلسل ۴۹



کشت پودنا کلم



کشت پودنا کلم



کشت پودنا کلم



کشت پودنا کلم

Flame Tests

Sodium



Potassium



Rubidium



Cesium



Calcium



Strontium



Barium



Copper



دشدا آموزش شیمی

سال هشتم - پاییز ۱۳۷۰ - شماره مسلسل ۲۹

نشریه گروه شیمی دفتر برنامه ریزی و تألیف کتب درسی سازمان پژوهش و برنامه ریزی آموزشی وزارت آموزش و پرورش

سردبیر : سید رضا آقابوری مقدم

مسئول هماهنگی و تولید: فتح... فروغی

شورای نویسندگان:

دکتر حسین آقائی حسام الدین امینی

دکتر محمدرضا ملاردی سید رضا آقابوری مقدم

دکتر مسعود روحی لاریجانی محمد باقر جلالی

صفحه آرا و رسم: علی نجمی

دستیار ناظر چاپ: محمد کشمیری

نشانی: تهران - صندوق پستی ۲۶۲ - ۱۵۸۵۵

تلفن ۴ - ۸۳۹۲۶۲ داخلی ۴۲

هشتمین
زادسال مجله
رشد آموزش
شیمی مبارک
باد.

مجله رشد آموزش شیمی هر سه ماه یک بار به منظور اعتلای دانش دبیران و دانشجویان دانشگاهها و مراکز تربیت معلم و سایر دانش پژوهان در این رشته منتشر می شود. جهت ارتقاء کیفی آن نظرات ارزنده خود را به صندوق پستی تهران ۲۶۲ - ۱۵۸۵۵ ارسال فرمائید.

فهرست

- | | | |
|--|----|-----------------------|
| پیشگفتار | ۳ | سردبیر |
| آموزش شیمی | ۴ | دکتر محمدرضا ملاردی |
| نقش کاتالیزورها در سرعت ... | ۱۴ | دکتر حسین آقائی |
| آشنایی با برخی خواص عناصر | ۲۶ | دکتر کوتی |
| آزمون شیمی گروه آزمایشی علوم تجربی ۷۱-۷۰ | | |
| حسام امینی | ۳۰ | |
| پاسخ آزمون شیمی ۷۱-۷۰ | ۳۲ | حسام امینی |
| شانزدهمین المپیاد جهانی شیمی | ۳۴ | دکتر سیدی |
| شیمی آلی المپیاد شیمی جهانی ۱۳۷۰ | | |
| دکتر مسعود روحی لاریجانی | ۴۷ | |
| شیمی و کشاورزی | ۵۰ | آوات (آریان) طاهر پور |
| گفتگو با برادر ملک طاهر مقصدلو | ۵۴ | |
| آشنایی با کتاب | ۵۶ | |
| پاسخ جدول شماره ۵ | ۵۷ | |

بر اساس رای جلسه مورخ ۶۸/۸/۲۷ مرکز سیاستهای علمی و پژوهشی وزارت فرهنگ و آموزش عالی، اعتبار علمی این نشریه «علمی و ترویجی» تعیین شده است.

به نام پروردگار به نوشتن آغاز می کنیم. به پیشگاه حضرت ولی عصر (عج) و سالار شهیدان و معلم توحید حسین بن علی (ع) سلام می فرستیم. یاد بنیانگذار جمهوری اسلامی و شهیدان جهان اسلام را گرامی می داریم. به همکاران و به دستداران علم شیمی سلام می فرستیم و دعا می کنیم. خدای بزرگ را سپاسگزاریم که توفیق ادامه راه را از نخستین گام تا کنون در جهت نشر مجله رشد آموزش شیمی به ما مرحمت فرموده است.

آنچه در مجله های رشد تخصصی به طور عموم و در رشته شیمی به طور خصوص گفته می شود، بیان قطره ای از دریای یافته های علم است که در مهندسی خلقت دست توانای پروردگار را، بر آنان که دیده خدایین و دل حقیقت طلب دارند، آشکار می کند. در این زمینه چه نیکو سروده است:

نطق آب و نطق خاک و نطق گل

هست محسوس حواس اهل دل

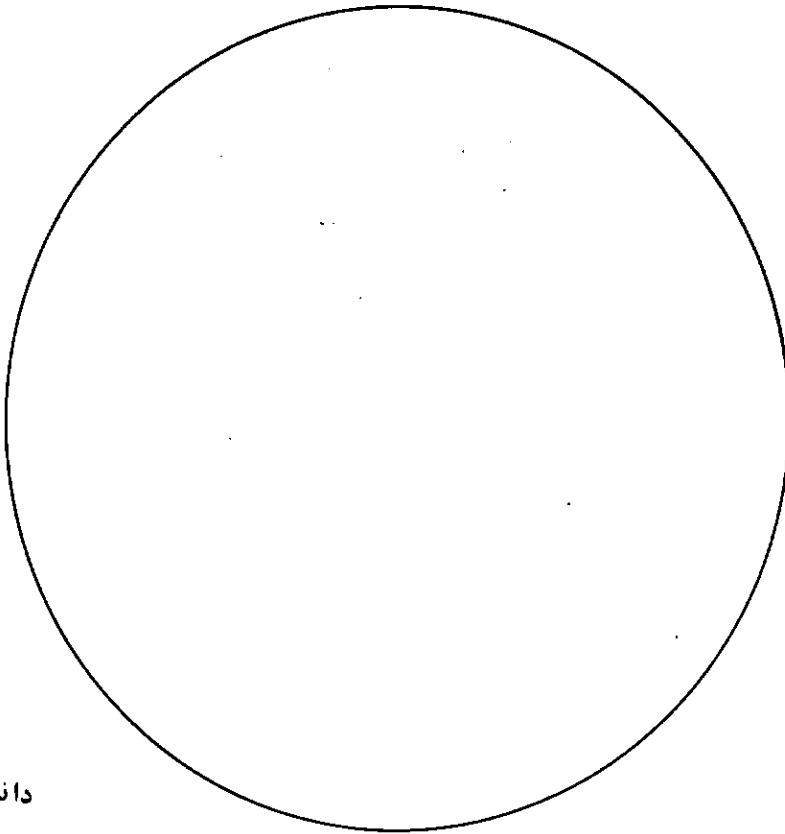
جمله ذرات عالم در نهان

با شما گویند روزان و شبان

ما سمعییم و بصیریم و خوشیم

با شما نا محرمان ما خاموشیم

بینه در صفحه ۵۷



دکتر محمدرضا ملاردی
دانشیار دانشگاه تربیت معلم

یا غیر پیوندی

(Nonbonding Pair یا Lone Pair = lp)

است. یعنی هر جفت الکترون در اطراف یک اتم مرکزی، از نظر ممانعت فضایی دارای نقش و اهمیت است و دافعه الکتروستاتیکی بین همین جفت الکترونها است که آرایش گروههای لیگاند را در اطراف اتم مرکزی و ساختار هندسی مولکول را معین می‌کند. زیرا، براساس این نظریه، جفت الکترونها در اطراف اتم مرکزی باید طوری آرایش یابند که فاصله بین آنها (منظور از فاصله بین آنها، زاویه بین راستاهای گسترش اوربیتالهای پیوندی و یا غیر پیوندی در مولکول است) تا حد امکان به بالاترین مقدار خود برسد. تا از این طریق، دافعه الکتروستاتیکی آنها به کمترین مقدار ممکن خود برسد. در این صورت، سطح انرژی مولکول (یا یون) نیز به پایین‌ترین حد ممکن خود خواهد رسید و در نتیجه، مولکول پایدارترین وضعیت خود را پیدا خواهد کرد.

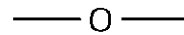
برای کاربرد دقیق این مدل در پیشگویی ساختار هندسی مولکولها، چند نکته مهم (یا اصلهای) زیر را باید مورد توجه قرار داد:

۱) چون جفت الکترون غیر پیوندی، تنها تحت تأثیر جاذبه الکتروستاتیکی یک هسته (هسته اتم مرکزی) قرار دارد، از

درباره ساختار مولکولی ترکیبها چه می‌دانیم؟

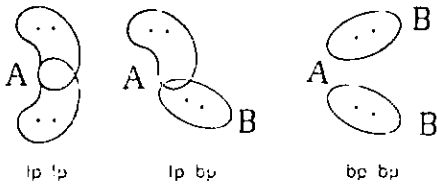
پیشگویی ساختار هندسی مولکولها و یونها براساس نظریه (یا مدل) دافعه جفت الکترونهای لایه ظرفیت (VSEPR) اتم مرکزی آنها

«The Valence shell electron pair repulsion theory»



برای درک ساختار هندسی مولکولها، بهتر است از یک مدل ساختاری سه بعدی کمک گرفته شود. برای دستیابی به این هدف، می‌توان از یک مدل که جنبه کیفی دارد. اما برای پیشگویی ساختار هندسی (چگونگی آرایش اتمهای لیگاند در اطراف اتم مرکزی) مولکولها و یونها مفید است، استفاده شود.

در این مدل کبسه بسیار جدید است و توسط گیلسپی (R. J. Gillespie) در سال ۱۹۷۵ ارائه شده است، اساس، دافعه الکتروستاتیکی بین جفت الکترونهای مستقر در اطراف اتم مرکزی خواه به صورت جفتهای پیوندی (Bonding Pair = bp) و خواه به صورت جفتهای تنها

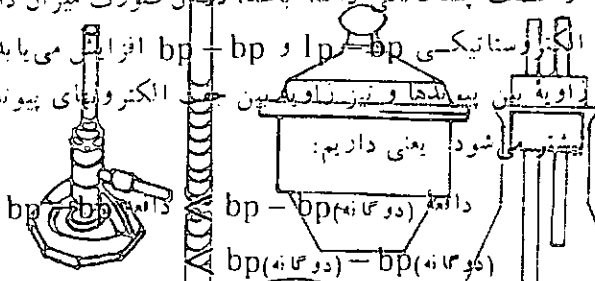


$$dq-dq < dq-dl \ll dl-dl$$

شکل ۴- مقایسه جهتگیری سه دسته متفاوت از جفت الکترونها در اطراف اتم مرکزی

توجه ۱:

روشن است که در مورد جفت الکترونها پیوندی. چنانچه یکی از پیوندها چندگانه (مثلاً دو گانه) باشد و یا درصدی از خصات چندگانگی داشته باشد. در آن صورت میزان دافعه الکتروستاتیکی $lp-bp$ و $bp-bp$ افزایش می یابد و زاویه بین پیوندها نیز زیادتر می شود. یعنی داریم:



توجه ۲:

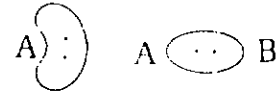
اندازه دافعه الکتروستاتیکی بین جفت الکترونها، نه تنها به پیوندی یا غیر پیوندی (و یا به تعداد آنها مثلاً ساده یا دو گانه بودن پیوند و...) بستگی دارد، بلکه به فاصله آنها تا اتم مرکزی نیز وابسته است. یعنی مثلاً هر چه دو جفت الکترون پیوندی از اتم مرکزی دورتر قرار گیرند (به بیان دیگر، هر چه طول پیوندها بیشتر باشد) میزان دافعه الکتروستاتیکی بین آنها کاهش می یابد. در نتیجه، اندازه زاویه پیوندی کوچکتر می شود. و بالعکس همین وضعیت در مورد جفت الکترونها غیر پیوندی نیز پیش می آید.

۶) اگر چه، دافعه الکتروستاتیکی بین جفت الکترونها، صرف نظر از اندازه زاویه بین آنها، قابل تصور و دارای معنی است. اما در عمل، در صورتی که این زاویه حدود 90° باشد، میزان دافعه بین جفت الکترونها شدید و قابل توجه است. اما اگر زاویه بین آنها حدود 120° درجه باشد، دافعه الکتروستاتیکی بین آنها نسبتاً کم و چنانچه حدود 180° درجه باشد، این دافعه قابل صرف نظر کردن است.

۷) با توجه به اساس این نظریه، چنانچه همه جفت الکترونها اطراف اتم مرکزی پیوندی باشند، می توان، بسته

این رو. به اتم مرکزی نزدیکتر است و طبق شکل ۱ فاصله آن در مقایسه با فاصله جفت الکترون پیوندی تا اتم مرکزی کمتر است.

۲) چون جفت الکترون پیوندی، به طور همزمان تحت تأثیر جاذبه الکتروستاتیکی دو هسته (هسته های دو اتمی که با هم پیوند تشکیل می دهند) قرار دارد. در مقایسه با جفت الکترون غیر پیوندی. فاصله بیشتری تا اتم مرکزی دارد. در شکل ۱. وضعیت جفت الکترونها پیوندی و غیر پیوندی از نظر فاصله تا اتم مرکزی، نشان داده شده است.



شکل ۱- مقایسه وضعیت الکترونها پیوندی و غیر پیوندی در اطراف اتم مرکزی

۳) چون جفت الکترون غیر پیوندی در مقابل یک هسته (هسته اتم مرکزی) قرار دارد و با بار منفی آن کمتر خشنی می شود و دافعه الکتروستاتیکی بین آن دو الکترونی قابل توجه خواهد بود، در نتیجه همان طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، جفت الکترون غیر پیوندی، فضای بیشتری را در اطراف اتم مرکزی اشغال می کند.

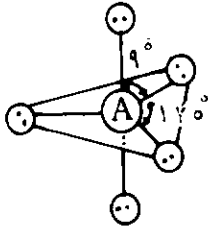
۴) جفت الکترون پیوندی چون در مقابل دو هسته (هسته های دو اتمی که با هم پیوند تشکیل می دهند) قرار دارد، در مقایسه با جفت الکترون غیر پیوندی، مقدار بیشتری از بار الکترونی آن خشنی منی شود، در نتیجه، نه تنها در فاصله نزدیکتر به اتم مرکزی قرار می گیرد بلکه همان طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، فضای کمتری را در اطراف اتم مرکزی اشغال می کند.

۵) با توجه به توضیحاتی که داده شد، بروشنی می توان دریافت که مقدار دافعه الکتروستاتیکی بین دو جفت الکترون غیر پیوندی (دافعه $lp-lp$) از مقدار دافعه الکتروستاتیکی بین یک جفت الکترون غیر پیوندی و یک جفت الکترون پیوندی (دافعه $lp-bp$) بیشتر و مقدار هر یک از این دافعه ها از مقدار دافعه الکتروستاتیکی بین دو جفت الکترون پیوندی (دافعه $bp-bp$) بیشتر است. یعنی می توان نوشت:

$$دافعه \text{ } lp-lp > دافعه \text{ } lp-bp > دافعه \text{ } bp-bp$$

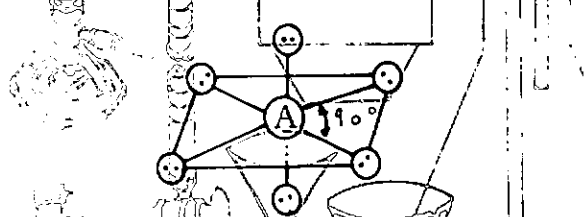
در شکل ۲، نیز برای عینی و آشکارتر کردن این مطلب، چگونگی جهتگیری این سه دسته متفاوت از جفت الکترونها در اطراف اتم مرکزی، به تصویر درآمده است:

قرار گیرند. تا بدین ترتیب، در وضعیت استوایی بین آنها زاویه 120° و بین وضعیت استوانی و محوری زاویه 90° به وجود آید که مطابق شکل ۶ مناسبترین وضعیت ممکن برای آنها است:



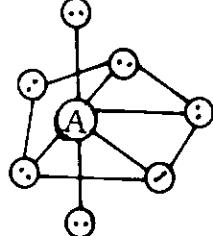
شکل ۶- آرایش پنج جفت الکترون پیوندی در اطراف اتم مرکزی

اگر شش جفت الکترون پیوندی در لایه ظرفیت اتم مرکزی در یک ترکیب وجود داشته باشد، این شش جفت الکترونی باید با آرایش هشت وجهی منظم مطابق شکل ۷ در اطراف آن اتم مرکزی قرار گیرند. بدین ترتیب، مناسبترین وضعیت، یعنی زاویه 90° بین آنها، به وجود می آید.



شکل ۷- آرایش شش جفت الکترون پیوندی در اطراف اتم مرکزی

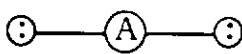
هفت جفت الکترون پیوندی در اطراف اتم مرکزی باید مطابق شکل ۸ با آرایش دوهرمی پنج ضلعی (Pentagonal bipyramidal = pbp) قرار گیرد و تا بین آنها در صفحه استوایی زاویه 72° و بین راستای محوری و استوایی زاویه 90° برقرار شود که این مناسبترین وضعیت برای استقرار آنها است (البته آرایش هشت وجهی یک کلاهیکی و منشور مثلثی یک کلاهیکی نیز آرایشهای ممکن دیگری است که برای عنصرهای واسطه مورد پیدا می کند و بعدها به آن اشاره می شود).



شکل ۸- آرایش هفت جفت الکترون پیوندی در اطراف اتم مرکزی

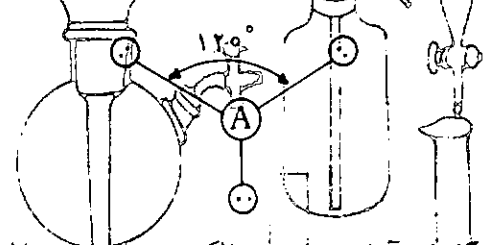
به تعداد آنها: آرایشهای هندسی زیر را برای آنها در اطراف اتم مرکزی در نظر گرفت:

الف) اگر تنها دو جفت الکترون پیوندی در اطراف اتم مرکزی در یک ترکیب وجود داشته باشد، آن دو جفت الکترون مطابق شکل ۳ با زاویه 180° یعنی با آرایش خطی (Linear) در اطراف آن اتم باید قرار گیرند تا بیشترین فاصله ممکن را از یکدیگر پیدا کنند.



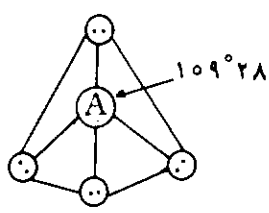
شکل ۳- آرایش دو جفت الکترون پیوندی در اطراف اتم مرکزی

ب) اگر تنها سه جفت الکترون پیوندی در لایه ظرفیت اتم مرکزی در ترکیبی وجود داشته باشند، با زاویه 120° باید از یکدیگر فاصله بگیرند و بنابراین، با آرایش مسطح مثلثی مطابق شکل ۴ در اطراف اتم مرکزی قرار می گیرند.



شکل ۴- آرایش سه جفت الکترون پیوندی در اطراف اتم مرکزی

ج) اگر تنها چهار جفت الکترون پیوندی در لایه ظرفیت اتم مرکزی در ترکیبی وجود داشته باشد، این چهار جفت الکترون باید با آرایش چهار وجهی در اطراف اتم مرکزی قرار گیرند تا بیشترین فاصله ممکن، یعنی زاویه $109^\circ 28'$ را با یکدیگر، مطابق شکل ۵ پیدا کنند.



شکل ۵- آرایش چهار جفت الکترون پیوندی در اطراف اتم مرکزی

د) اگر تنها پنج جفت الکترون پیوندی در لایه ظرفیت اتم مرکزی در ترکیبی وجود داشته باشد، این پنج جفت الکترون باید با آرایش دوهرمی مثلثی (Trigonal bipyramidal یا tbp) در اطراف آن اتم

در جدول ۱، آرایش ایده آل جفت الکترونیهای پیوندی در اطراف اتم مرکزی نشان داده شده است.

جدول ۱

تعداد جفت الکترونیهای پیوندی	آرایش ایده آل جفت الکترونیها	زاویه
۲	خطی: $A-B-A$	180°
۳	سطح مثلثی	120°
۴	چهار وجهی منتظم	$109,5^\circ$
۵	دوهرمی مثلثی	$90^\circ, 120^\circ$
۶	هشت وجهی منتظم	90°
۷	دوهرمی پنج ضلعی	$90^\circ, 72^\circ$
»	هشت وجهی يك کلاهکی	
»	منشور مثلثی يك کلاهکی	

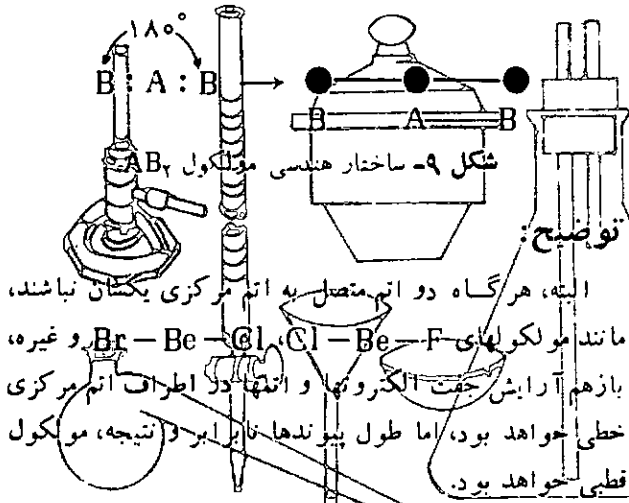
استفاده از اصول آن می پردازیم:

چون، مولکولهای دو اتمی جود هسته (A_2) یا ناجود هسته (AB)، صرف نظر از نوع یا تعداد جفت الکترونیهای اتم مرکزی، آرایش خطی دارد، بحث درباره آنها در اینجا ضرورتی ندارد.

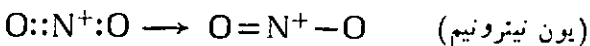
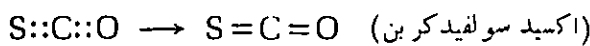
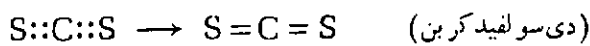
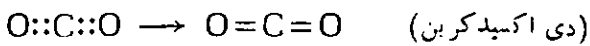
(I) مولکولهای سه اتمی AB_2

الف) مولکولهای AB_2 که اتم مرکزی آنها الکترون غیر پیوندی ندارد.

چون در اطراف اتم مرکزی در این نوع مولکولها، تنها دو جفت الکترون وجود دارد که هر دو پیوندی اند، بر اساس این نظریه باید با بیشترین فاصله ممکن، یعنی با زاویه 180° از یکدیگر قرار گیرند. یعنی هم آرایش جفت الکترونیها و هم آرایش اتمهای اطراف اتم مرکزی (ساختار هندسی مولکول) مطابق شکل ۹ خطی و مولکول غیر قطبی خواهد بود.



قابل توجه است که اگر پیوند هر دو اتم با یکی از آنها با اتم مرکزی دو گانه و یا حتی سه گانه باشد، آرایش الکترونیها و اتمها در اطراف اتم مرکزی (شکل هندسی مولکول) باز هم به صورت خطی خواهد بود. چند نمونه از این نوع مولکولها عبارت اند از:



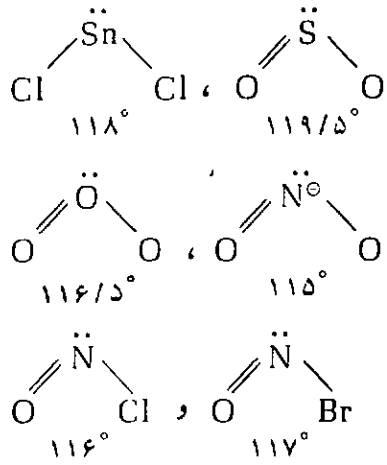
یادآوری می شود که در بین ترکیبهای عنصرهای اصلی، در XeF_6 که اتم مرکزی آن در لایه ظرفیت خود هفت جفت الکترون دارد، يك جفت آن غیر پیوندی است. شش جفت الکترون پیوندی با آرایش هشت وجهی در اطراف اتم مرکزی قرار دارند و يك جفت الکترون غیر پیوندی مرکز یکی از وجههای هشت وجهی حاصل را اشغال می کند که این همان مفهوم آرایش هشت وجهی يك کلاهکی

(Mono capped octahedron) است.

اکنون، پس از این بحث مقدماتی، به چگونگی پیشگویی ساختار هندسی گونه های شیمیایی (مولکولها، یونها و ادیالها).

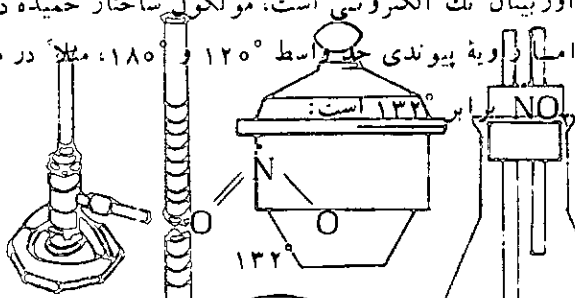
چه آنهايي که اتم مرکزی آنها فاقد الکترونیهای غیر پیوندی و چه آنهايي که اتم مرکزی آنها دارای الکترونیهای غیر پیوندی است، بر اساس نظریه دافعه جفت الکترونیهای لایه ظرفیت و با

نمونه‌های متداول این نوع مولکولها و یونها عبارت انداز:



توضیح:

در مولکولی مانند NO_2 که حد واسط بین مولکولهای $\text{AB}_2(\text{lp})$ و AB_3 است، یعنی اتم مرکزی تنها دارای یک اوربیتال تک الکترونی است، مولکول ساختار خمیده دارد، اما زاویه پیوندی حد واسط 120° و 180° ، مثلاً در مورد



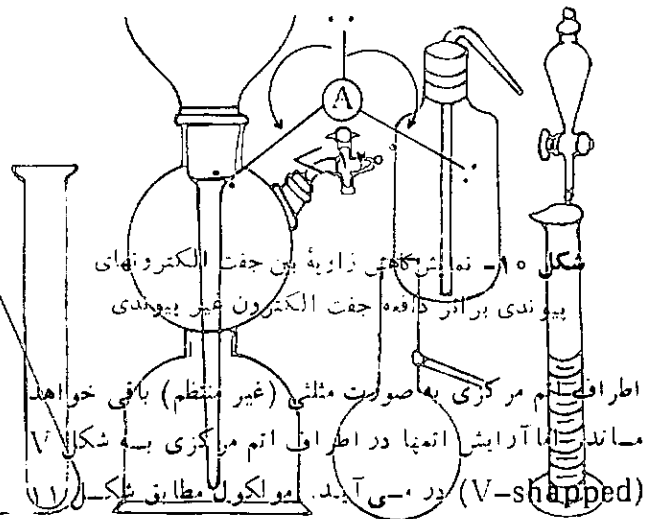
یادآوری می‌شود که این نوع مولکولها همگی قطبی اند.

ج) مولکولهای $\text{AB}_2(\text{lp})$ که در آنها اتم مرکزی دارای دو جفت الکترون غیر پیوندی است.

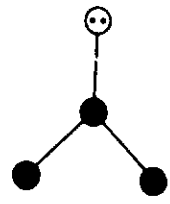
در اطراف اتم مرکزی در این نوع مولکولها، چهار جفت الکترون وجود دارد و انتظار داریم که براساس این نظریه، با آرایش چهار وجهی و با زاویه $109^\circ 28'$ در اطراف اتم مرکزی قرار گیرند. اما می‌دانیم این در صورتی است که هر چهار جفت الکترون ماهیت یکسان داشته. یعنی همگی پیوندی باشند. در صورتی که در این نوع مولکولها تنها دو جفت از الکترونها پیوندی اند. از این رو، با توجه به مقایسه میزان نیروهای دافعه بین جفت الکترونها. زاویه بین جفت الکترونها پیوندی غیر پیوندی از $109^\circ 28'$ بزرگتر و زاویه بین جفت الکترونها پیوندی (زاویه پیوندی) از $109^\circ 28'$ کمتر است (شکل ۱۱) باید توجه داشت که مطابق شکل ۱۱، به دلیل وجود ۲ جفت الکترون غیر پیوندی، اندازه زاویه پیوندی در این نوع از مولکولها از اندازه زاویه پیوندی مولکولهای $\text{AB}_2(\text{lp})$ کوچکتر است.

ب) مولکول $\text{AB}_2(\text{lp})$ که در آن اتم مرکزی یک جفت الکترون غیر پیوندی دارد.

در این نوع مولکولها، در اطراف اتم مرکزی سه جفت الکترون وجود دارد که براساس این نظریه باید با آرایش مسطح مثلثی، یعنی با زاویه 120° درجه در اطراف آن قرار گیرند. اما این در صورتی درست است که هر سه جفت الکترون دارای ماهیتی یکسان. یعنی هر سه پیوندی باشند، در صورتی که یک جفت از آنها غیر پیوندی است. از آنجایی که طبق اصول گفته شده، میزان دافعه الکتروستاتیکی جفت الکترون غیر پیوندی بیشتر است و جای بیشتری را اشغال می‌کند، زاویه بین آن و هر یک از جفت الکترونها پیوندی بیشتر از 120° درجه است. در نتیجه زاویه بین دو جفت الکترون پیوندی (زاویه پیوندی)، مطابق شکل ۱۰ از 120° درجه کوچکتر خواهد بود. از این رو، آرایش الکترونها در



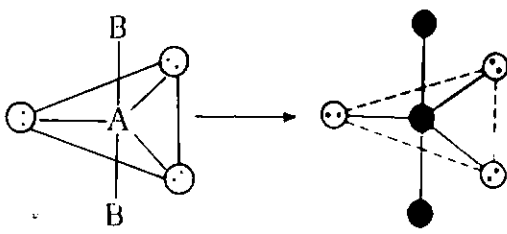
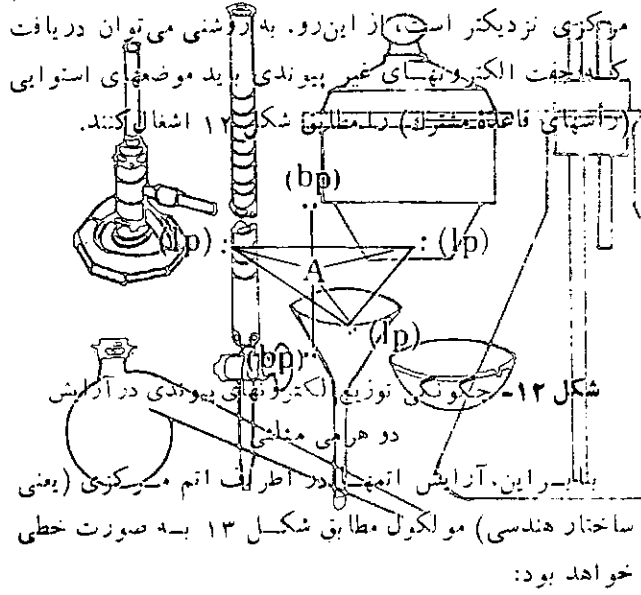
ساختار خمیده (Bent) پیدا می‌کند (البته، در برخی از منابع، این نوع مولکولها را زاویه دار می‌نامند که نام درستی نیست و باید منسوخ شود، زیرا، هیچ شکل هندسی وجود ندارد که زاویه نداشته باشد):



شکل ۱۱ - ساختار هندسی مولکولهای خمیده $\text{AB}_2(\text{lp})$

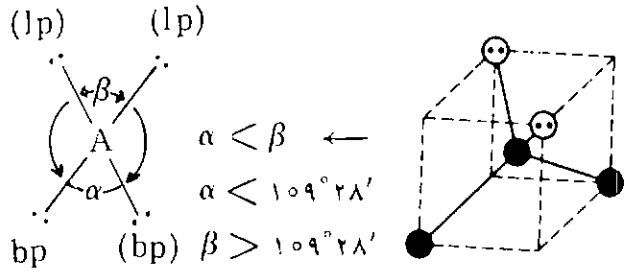
د) مولکولهای $AB_2(lp)_2$ که در آنها اتم مرکزی دارای سه جفت الکترون غیر پیوندی است.

در اطراف اتم مرکزی در این نوع مولکولها، پنج جفت الکترون وجود دارد که بر اساس این نظریه باید با آرایش دو هرمی مثلثی در اطراف اتم مرکزی قرار گیرند. اما در اینجا مسأله مهمی وجود دارد و آن این است که چگونه دو جفت الکترون پیوندی و سه جفت الکترون غیر پیوندی را در این آرایش توزیع کنیم. با توجه به این که در وضعیت استوایی (در صفحه قاعده مشترک) زاویه بین جفت الکترونها 120° و بزرگتر از زاویه بین جفت الکترونها محوری و استوایی است و برای استقرار جفت الکترونها غیر پیوندی که به فضای بیشتری نیاز دارند، مناسبتر است و نیز با توجه به این موضوع که همواره الکترونها غیر پیوندی باید نسبت به جفت الکترونها پیوندی نزدیکتر به اتم مرکزی قرار گیرند و می دانیم که فاصله موضعهای محوری در این آرایش به اتم مرکزی نزدیکتر است، از این رو، به روشنی می توان دریافت که جفت الکترونها غیر پیوندی باید موضعهای استوایی (جفت الکترونها مشترک) را مطابق شکل ۱۲ اشغال کنند.



شکل ۱۳ - ساختار هندسی مولکولهای $AB_2(lp)_2$

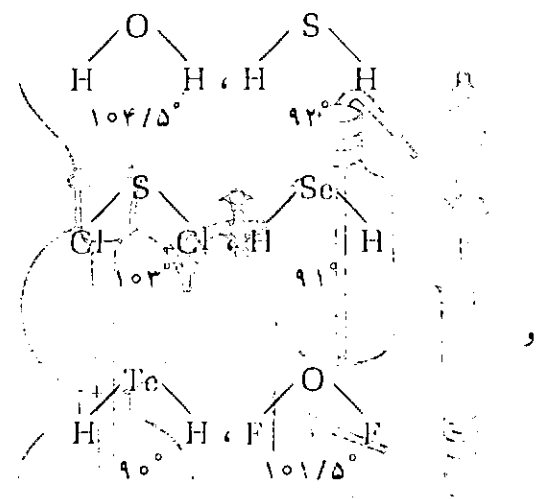
نمونه‌های متداول این نوع مولکولها و یونها خطی عبارت‌اند از: BrF_2^- و ClF_2^- ، ICl_2^- ، KrF_2 ، XeF_2



شکل ۱۱ - ساختار هندسی مولکولهای خمیده $AB_2(lp)_2$

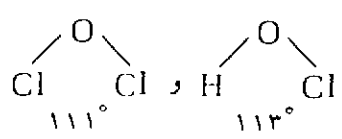
از این رو، ساختار هندسی مولکولهای $AB_2(lp)_2$ مانند ساختار هندسی مولکولهای $AB_2(lp)$ خمیده (شکل ۱۰) است. تنها تفاوت آنها در اندازه زاویه پیوندی است که در مورد مولکولهای $AB_2(lp)_2$ کوچکتر است.

نمونه‌های متداول این نوع مولکولها عبارتند از:



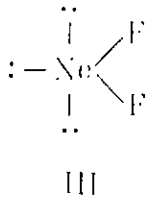
توضیح:

در موردهایی که پیوند دو گانه و میزان تفاوت الکترو-نگاتیوی بین اتمهای شرکت کننده در پیوند، دخالت دارد، اندازه زاویه پیوندی در این نوع مولکولهای از $109.28'$ بزرگتر خواهد بود، مثلاً در مورد مولکولهای $HOCl$ یا OCl_2^- داریم:



(در مورد چگونگی تأثیر این عاملها در اندازه زاویه پیوندی، زاویه پیوندی، در مقاله جداگانه‌ای به تفصیل بحث خواهیم کرد).

و غیره. مثلاً در مورد XeF₄ داریم:



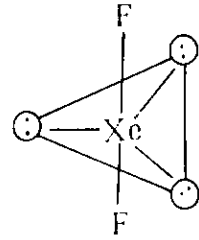
III

$$\text{دافعه (lp-lp)} = 2$$

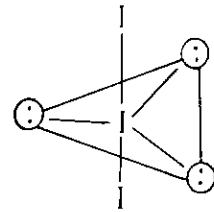
$$\text{دافعه (lp-bp)} = 2$$

$$\text{دافعه (bp-bp)} = 0$$

تعداد مورد های دافعه
بین جفت الکترونها



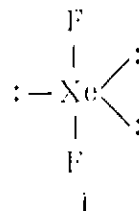
قابل توجه است که یونهای مانند I⁻ نیز مانند ICl₄⁻ که يك تركيب بين هالوژنی (Inerhalogenic compound) است، ساختار خطی دارد:



بر اساس میزان دافعه الکتروستاتیکی بین جفت الکترونها لایه ظرفیت اتم مرکزی که در پایین هر يك از ساختارها حساب شده است، می توان بر روشنی دریافت که ساختار I (ساختار خطی) برای این مولکول به منزله پایدارترین ساختار (ایزومر) قابل قبول است. زیرا، در آن دافعه الکتروستاتیکی بین جفت الکترونها ی غیر پیوندی (که با زاویه ۱۲۵° از یکدیگر قرار دارند) قابل چشم پوشی (صفر) است. در صورتی که در مورد ساختار II و III بین جفت الکترونها ی غیر پیوندی که در راستای محور ی جفت الکترونها ی غیر پیوندی که با زاویه ۹۰° از آنها در قاعده مشترک قرار دارند (۲ مورد در هر ساختار)، دافعه الکتروستاتیکی شدیدی وجود دارد. از این دو ساختار ناپایدارند.

در مورد محاسبه ای که در پایین هر ساختار نشان داده شده است، باید آوری می شود که هر گاه جفت الکترونها ی اطراف اتم مرکزی (پیوندی یا غیر پیوندی) با زاویه ۱۸۰° (در راستای محوری) و یا ۱۲۵° (در راستای قاعده مشترک) قرار گرفته باشند، دافعه الکتروستاتیکی بین آنها ناچیز است و معمولاً از آن صرف نظر می شود. اما زمانی که زاویه بین آنها ۹۰° باشد، دیگر نمی توان از دافعه الکتروستاتیکی بین آنها چشم پوشید. بر همین اساس است که دافعه (lp-lp) در ساختار I منظور نشده است اما در هر يك از دو ساختار دیگر، مورد از این دافعه و یا در مورد ساختار I، شش مورد دافعه (lp-lp) در نظر گرفته شده است اما در باره ساختار II، دو مورد و در باره ساختار III، ۴ مورد از این دافعه منظور شده است. در باره ساختارهای I و III، چون جفت الکترونها ی پیوندی به ترتیب با زاویه ۱۸۰° و ۱۲۵° از یکدیگر قرار دارند، دافعه (lp-lp) در آنها برابر صفر است. اما در ساختار II که با زاویه ۹۰° از یکدیگر قرار دارند، يك مورد از این دافعه وجود دارد که نمی توان از آن چشم پوشید.

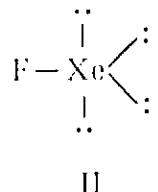
توضیح
به طور کلی، موضعی استوایی (رأسهای قاعده مشترک) در آرایش کوهرمی مثلثی بد:
۱- الکترونها ی غیر پیوندی.
۲- تمپا یا گروههایی که حجم بیشتری دارند و فضای بیشتری را در اطراف اتم مرکزی اشغال می کنند.
۳- تمپا یا گروههایی که الکترونیتری کمتری دارند، اختصاص ندارد.
با در نظر گرفتن این سه نکته، می توان ساختار پایدارترین ترکیب (یا ایزومر) ممکن را پیشگویی کرد و البته ساختارهای دیگر را نباید نادیده گرفت که پایداری کمتری دارند. مثلاً برای مولکول XeF₄ می توان سه ساختار زیر را در نظر گرفت:



$$\text{دافعه (lp-lp)} = 0$$

$$\text{دافعه (lp-bp)} = 6$$

$$\text{دافعه (bp-bp)} = 0$$



$$\text{دافعه (lp-lp)} = 2$$

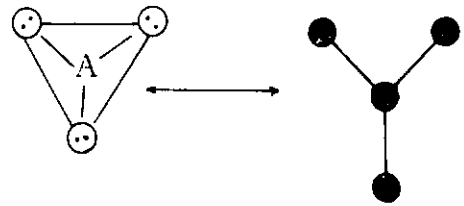
$$\text{دافعه (lp-bp)} = 3$$

$$\text{دافعه (bp-bp)} = 1$$

(II) مولکولهای چهار اتمی AB_3

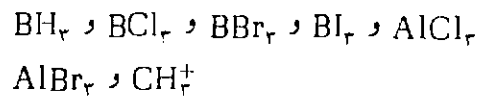
الف) مولکولهای AB_3 که در آنها اتم مرکزی جفت الکترون غیر پیوندی ندارد.

چون در این دسته از مولکولها در اطراف اتم مرکزی سه جفت الکترون وجود دارد که همگی پیوندی اند، بنابراین اساس این روش، باید با آرایش مسطح مثلثی یعنی با زاویه 120° در اطراف آن قرار گیرند. از این رو، هم آرایش الکترونیها و هم آرایش اتمها در اطراف اتم مرکزی (ساختار مولکول) طبق شکل ۱۴ مسطح مثلثی است.



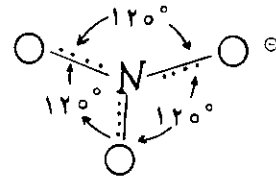
شکل ۱۴- آرایش الکترونی و ساختار هندسی مولکولهای AB_3

نمونه‌های متداول این دسته از مولکولها و یونها عبارت انداز:



توضیح:

مولکول BF_3 و یونهای NO_2^- و CO_3^{2-} که در اطراف اتم مرکزی هر یک از آنها چهار جفت الکترون پیوندی وجود دارد، نیز دارای ساختار مسطح مثلثی اند. تفاوت آنها، تنها در وجود یک پیوند π یا یک پیوند دوگانه است که بر اساس رزونانس، باید آن را غیر مستقر (به صورت هیبرید رزونانس) در نظر گرفت. مثلاً ساختار هندسی یون NO_2^- چنین است:

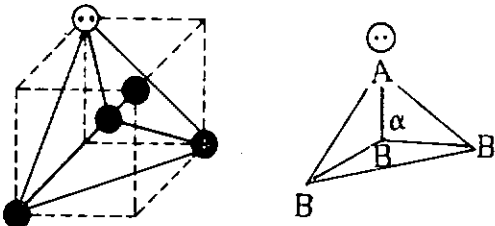


موضوع دیگری که باید در اینجا به آن اشاره شود این است که اگر یک یا همه اتمهای لیگاند متفاوت باشند (مانند BCl_2F یا $BIClF$) باز هم ساختار هندسی مولکول، سطح مثلثی خواهد بود، تنها تفاوت این است که دیگر، طول پیوندها و زوایای پیوندی برابر نخواهند بود در نتیجه، این نوع

مولکولها، برخلاف مولکولهای AB_3 (که غیر قطبی اند)، قطبی خواهند بود (زیرا تقارن آنها از D_{3h} به C_{2v} یا C_s نزول خواهد کرد).

ب) مولکولهای $AB_3(lp)$ که در آنها اتم مرکزی یک جفت الکترون غیر پیوندی دارد.

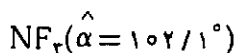
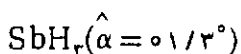
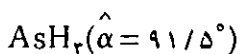
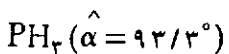
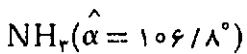
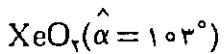
در این دسته از مولکولها چهار جفت الکترون در اطراف اتم مرکزی وجود دارد که بنا بر اساس این نظریه، باید با آرایش فضایی چهار وجهی منتظم یعنی با زاویه $109^\circ 28'$ از یکدیگر قرار گیرند. اما این در صورتی است که هر چهار جفت الکترون ماهیت پیوندی داشته باشند. حال آنکه یک جفت از آنها غیر پیوندی است و باید نزدیکتر به اتم مرکزی قرار گیرد که حجم بیشتری را در اطراف اتم مرکزی اشغال می‌کند و دافعه بیشتری بین آن و جفت الکترونیهای پیوندی به وجود می‌آید و در نتیجه، زاویه بین جفت الکترونیهای پیوندی (زاویه پیوندی) از $109^\circ 28'$ کوچکتر خواهد بود و آرایش جفت الکترونیها از صورت چهار وجهی منتظم خارج می‌شود و مولکول مطابق شکل ۱۵ به صورت هرم با قاعده مثلثی در می‌آید.



(هرم با قاعده مثلثی) (چهار وجهی منتظم)

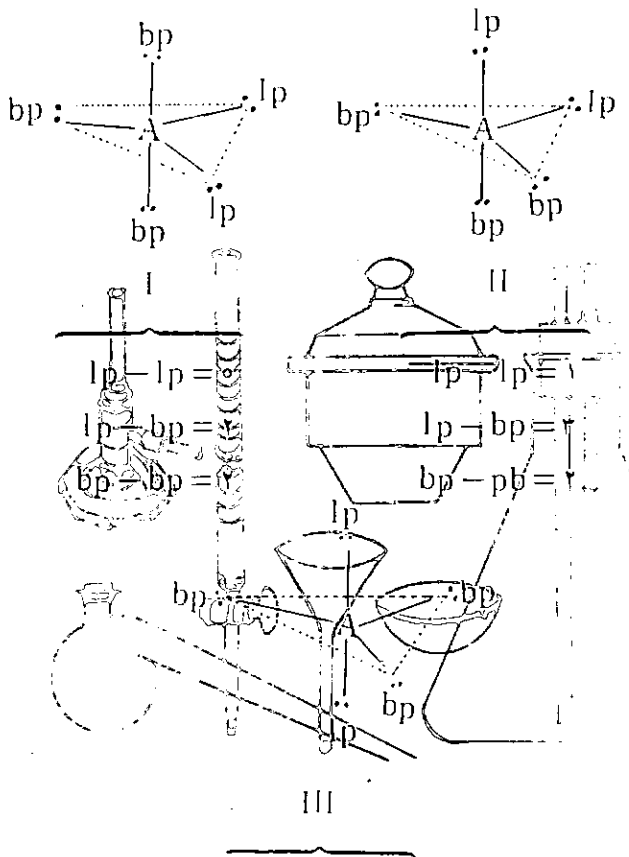
شکل ۱۵- چگونگی آرایش اتمهای B و جفت الکترون غیر پیوندی در مولکولهای $AB_3(lp)$

نمونه‌های متداول این دسته از مولکولها عبارت انداز:



ج) مولکولهای $AB_r(lp)_r$ که در آنها اتم مرکزی دارای دو جفت الکترون غیر پیوندی است.

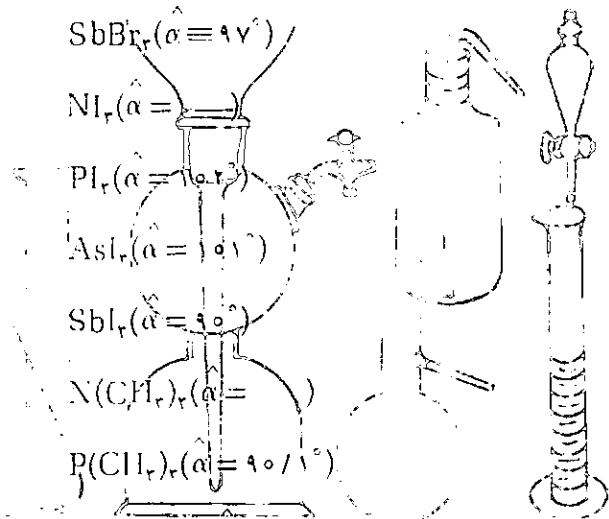
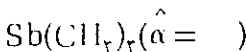
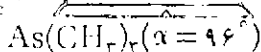
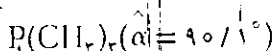
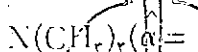
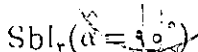
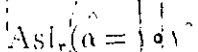
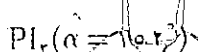
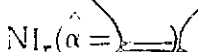
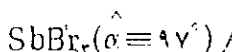
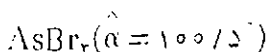
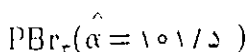
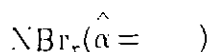
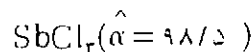
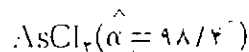
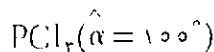
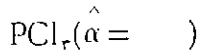
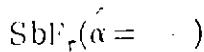
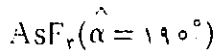
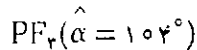
در اطراف اتم مرکزی در این دسته از مولکولها پنج جفت الکترون وجود دارد که طبق اساس این روش همان طور که قبلاً اشاره شد باید با آرایش دو هرمی مثلثی در اطراف اتم مرکزی قرار گیرند. اما می دانیم که این در صورتی است که همه آنها دارای ماهیت پیوندی باشند. در صورتی که دو جفت آنها غیر پیوندی است مانند مولکولهای $AB_r(lp)_r$ که برای این پنج جفت الکترون سه آرایش ایزومر مطابق شکل ۱۶ می توان در نظر گرفت:



$$\begin{aligned} lp - lp &= 0 \\ lp - bp &= 90 \\ bp - bp &= 0 \end{aligned}$$

شکل ۱۶ - سه آرایش ممکن برای دو جفت الکترون غیر پیوندی و سه جفت الکترون پیوندی در اطراف اتم مرکزی

با توجه به توضیحی که درباره مولکولهای $AB_r(lp)_r$ داده شد، به روشنی می توان دریافت که آرایش II بسیار ناپایدار است. زیرا در آن دافعه الکتروستاتیکی شدید $lp-lp$ وجود دارد. در مورد آرایشهای I و III نیز آرایش I



توضیح:

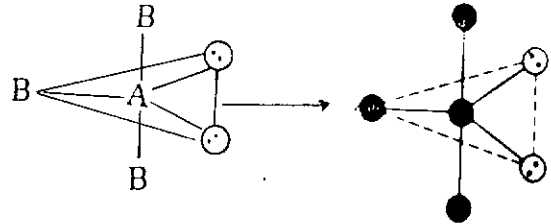
در اینجا نیز اگر هر سه اتم لیگاند مانند هم نباشند ساختار کلی، بازم به سه صورت هرمی باقی می ماند، اما چون طول پیوندها و زاویه های پیوندی باهم برابر نخواهند بود. هرم به صورت نامنتظم درمی آید (یا لپهای هرم برابر نیستند و پهلوهای قاعده آن نیز نابرابرند) مانند مولکول $NFCl_2$ یا $PFCl_2$ و... یادآوری می شود که یون H_2O^+ که مانند این دسته از مولکولها سه جفت الکترون پیوندی و یک جفت الکترون غیر پیوندی دارد، برخلاف آنها، ساختار هرمی ندارد بلکه تقریباً مسطح است ($\alpha \approx 118^\circ$).

(III) مولکولهای پنج اتمی AB_4

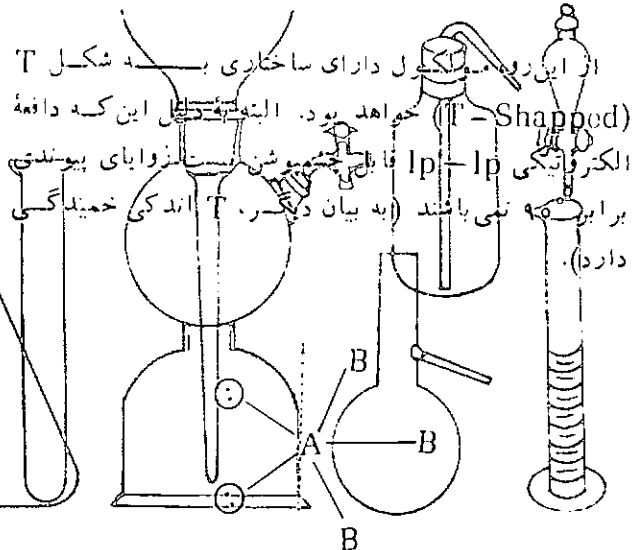
الف) مولکولهای AB_4 ای که در آنها اتم مرکزی جفت الکترون غیر پیوندی ندارد.

در اطراف اتم مرکزی در این دسته از مولکولها چهار جفت الکترون وجود دارد که هر چهار جفت آنها پیوندی اند و با توجه به اساس این نظریه باید با آرایش فضایی چهار وجهی منتظم یعنی با زاویه $109^\circ 28'$ از یکدیگر در اطراف اتم مرکزی قرار گیرند. بنابراین هم آرایش جفت الکترونها و هم آرایش اتمها در اطراف اتم مرکزی (ساختار هندسی مولکول) مطابق شکل ۱۸. چهار وجهی منتظم خواهد بود:

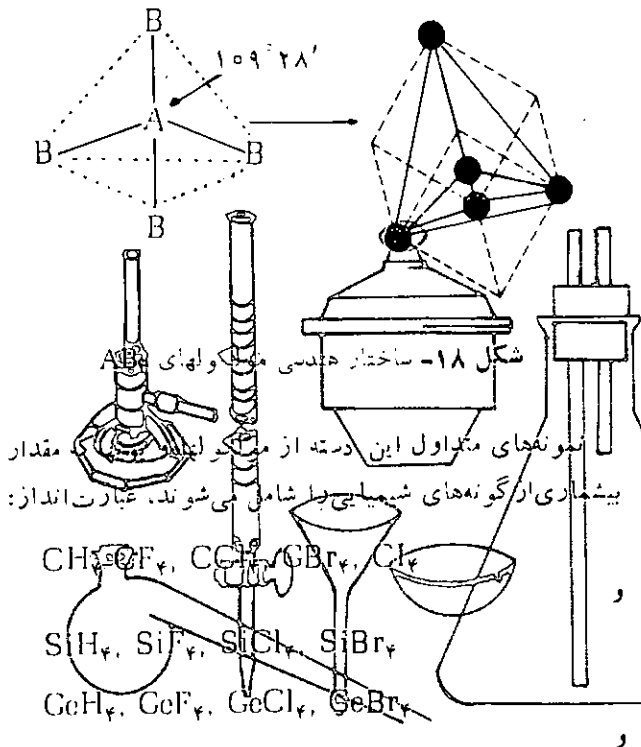
پایدارتر است. زیرا از یکطرف، دافعه الکتروستاتیکی $lp-lp$ که قابل توجه است در آن کمتر است. ثانیا، جفت الکترونها غیر پیوندی که باید به اتم مرکزی نزدیکتر و با زاویه بزرگتر از یکدیگر قرار گیرند، با قرار گرفتن در فاعده مشترک، به چنین وضعیتی رسیده اند. بنابراین، آرایش آنها و الکترونها غیر پیوندی را در اطراف اتم مرکزی در این دسته از مولکولها، مطابق شکل ۱۷ باید در نظر گرفت.



شکل ۱۷- ساختار هندسی مولکولهای $AB_4(lp)_1$

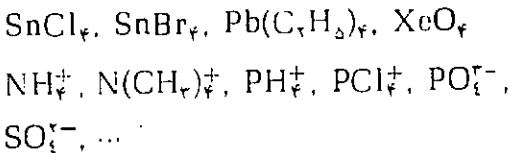
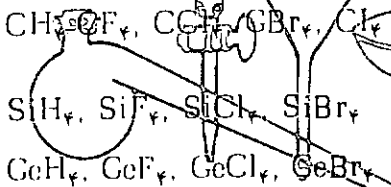


از این روش مولکول دارای ساختاری به شکل T (T-Shaped) خواهد بود. البته باید در نظر داشت که دافعه الکترونی $lp-lp$ قابل چشم پوشی نیست و زاویه پیوندی برابر 90° نمی باشند (به بیان دیگر، T اندکی خمیدگی دارد).

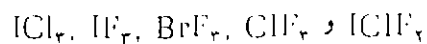


شکل ۱۸- ساختار هندسی مولکولهای AB_4

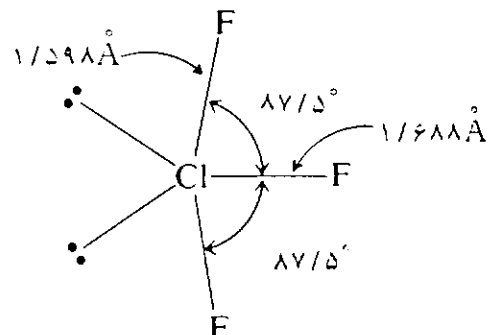
نمونههای متداول این دسته از مولکولها عبارتند از: مقدار بیشماری از گونه‌های شیمیایی را شامل می‌شوند، عبارت انداز:



نمونههای متداول این دسته از مولکولها را می‌توان در بین ترکیبهای بین هالوژنی پیدا کرد. مانند مولکولهای:



مثلاً در مورد ClF_3 داریم:



ادامه دارد

نقش کاتالیزورها

در سرعت

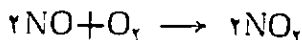
واکنشهای

شیمیایی

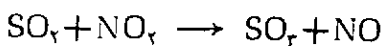
دکتر حسین آقایی

دانشیار دانشگاه تربیت معلم

بسیار سریعتر انجام می‌شود. پیش از دی‌اکسید نیتروژن، دو پژوهنده دیگر به نامهای دزورمس^۲ (۱۸۶۲-۱۷۷۷) و کلمنت^۳ (۱۷۷۹ - ۱۸۴۱) برخی فرایندهای شیمیایی را که در حضور یک ماده خارجی تسریع می‌شدند توضیح داده بودند. کلمنت در سال ۱۸۵۶ نظریه‌ای را در مورد چگونگی دخالت اکسیدهای نیتروژن در تشکیل اسید سولفوریک در اتاقهای سری و سرعت یافتن آن ارائه نموده بود. دزورمس و کلمنت در مورد تشکیل اسید سولفوریک در اتاقهای سری و نقش اکسیدهای نیتروژن در آن چنین اظهار نظر کردند که نخست مونو اکسید نیتروژن در اتاقهای سری به وسیله اکسیژن هوا به دی اکسید نیتروژن تبدیل می‌شود؛



دی اکسید نیتروژن حاصل، در گام بعدی با دی اکسید گوگرد واکنش می‌دهد



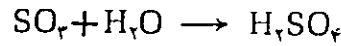
تری اکسید گوگرد با رطوبت موجود در اتاقهای سری به

بحث تاریخی

از سده‌های قبل، عده‌ای از شیمیدانان دریافته بودند، برخی از مواد و ترکیبهای شیمیایی وقتی در محیط برخی واکنشهای شیمیایی قرار می‌گیرند می‌توانند سرعت آن واکنشها را تغییر دهند و خود در آخر کار بدون مصرف شدن باقی بمانند. برای مثال، گاز هیدروژن و گاز اکسیژن در شرایط معمولی با هم واکنش محسوسی ندارند، اما آن دو، در حضور مقدار اندکی پودر پلاتین، با سرعت فوق‌العاده بالایی با هم واکنش می‌دهند و پلاتین هم دست‌آخر بدون مصرف شدن یا تغییر کردن، در محیط واکنش برجای می‌ماند.

دی‌اکسید نیتروژن^۱ (۱۸۲۹-۱۷۷۸) شیمیدان برجسته انگلیسی که دارای پژوهشهای ارزنده‌ای در الکترولیز است و سدیم، پتاسیم و برخی فلزهای دیگر را از راه الکترولیز از ترکیبهای مذابشان جدا کرده است، در سال ۱۸۱۶ دریافته که واکنش افزایش هیدروژن به ترکیبهای آلی در حضور پودر پلاتین

اسید تبدیل می‌شود:



مونوکسید نیتروژن آزاد شده، از نو با اکسیژن هوا به دی اکسید نیتروژن تبدیل می‌شود و دور بالا از نو شروع و تکرار می‌شود.

چند سال بعد، کرشهنف^۴ (۱۸۳۳-۱۷۹۴) در ۱۸۱۲، در پژوهشهای خود دریافت که هیدرولیز نشاسته در حضور یک اسید، بسیار سریعتر انجام می‌شود. دو برابر^۵ به نوبه خود در سال ۱۸۲۲ دریافت که هیدروژن و اکسیژن در حضور مفتولی از پلاتین با سرعت زیادی با هم ترکیب می‌شوند.

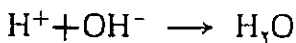
برسلیوس^۶ شیمیدان نامدار سوئدی با جمع‌بندی از فرایندهایی به شرح بالا در سال ۱۸۳۵ اظهار داشت که نیروی در کار است که باعث سرعت یافتن این نوع واکنشها در حضور برخی از اجسام می‌شود. با آنکه ماهیت نیروی یاد شده برای برسلیوس روشن نبود، اما وی معتقد بود که نیروی مذکور همانند «نیروی میل ترکیبی شیمیایی» عمل می‌کند. برسلیوس نام آن نیرو را «نیروی کاتالیزیز» گذاشت. کلمه کاتالیزیز (Katalysis) از زبان یونانی است و آن از دو بخش، یکی kata به معنای سرازیری و دیگری lysis به معنای سست شدن یا سست کردن است. بدینسان کاتالیزیز به معنای سست شدن یا سست کردن به‌سوی سرازیری است. کاتالیزور^۷ یا کاتالیست^۸ که از کلمه کاتالیزیز گرفته شده، همان ماده خارجی است که به‌طور تصادفی یا اختیاری در محیط واکنش قرار می‌گیرد و سرعت واکنش را تغییر می‌دهد و خود دست‌آخر بدون تغییر بر جای می‌ماند. بدینسان موادی که در خود خاصیت کاتالیزوری دارند وقتی در محیط واکنشهای شیمیایی مورد نظر قرار گیرند باعث تغییر سرعت آنها می‌شوند و در بیشتر اوقات سرعت آنها را بالا می‌برند. برای مثال گاز NO در واکنش $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ دارای نقش کاتالیزوری یا کاتالیستی است؛ زیرا سرعت واکنش یاد شده با دخالت NO افزایش می‌یابد. به همین ترتیب مفتول پلاتینی یا پودر پلاتین در واکنش $\text{H}_2 + \text{O}_2$ یا در واکنشهای افزایش هیدروژن به ترکیبهای آلمی به‌عنوان کاتالیزور است؛ زیرا سرعت این واکنشها در حضور پلاتین چندین صد برابر می‌شود. به همین‌سان، کاتالیزورهای دیگر نیز می‌توانند سرعت سایر واکنشهای شیمیایی را تحت تأثیر قرار دهند و آنها را اغلب چند برابر کنند.

کاتالیزورها چگونه سرعت واکنشهای شیمیایی را تغییر می‌دهند؟

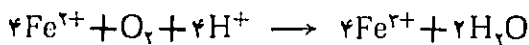
در سالهای سده نوزده پژوهشهای زیادی در ارتباط با فرایندهای شیمیایی که تحت تأثیر کاتالیزورها سرعت می‌یافتند، انجام می‌گرفت. در آن سالها، شیمیدانان برداشت روشنی از چگونگی نقش کاتالیزورها در سرعت بخشیدن به واکنشهای شیمیایی نداشتند. آنها معتقد بودند نیروی به نام «نیروی کاتالیزیز» که از اجسامی به نام کاتالیزورها یا کاتالیستها برمی‌خیزد و شباهتی به «نیروی میل ترکیبی شیمیایی» رایج در آن زمانها داشت باعث سریعتر شدن واکنشهای شیمیایی در حضور آن کاتالیزورها می‌شود. یقیناً ماهیت این نیرو برای شیمیدانهای آن زمان روشن نبود، همچنانکه آنها ادراک درست و روشنی هم از نیروی میل ترکیبی شیمیایی نداشتند. برای نشان دادن چگونگی نقش کاتالیزورها در سرعت بخشیدن به واکنشهای شیمیایی لازم است از دست‌آوردهای سینتیک شیمیایی جدید بهره‌برگیریم و بر آن پایه به تجزیه و تحلیل موضوع پردازیم. در این میان مهمتر از هر چیز بایستی به ماهیت یک واکنش شیمیایی و عوامل مؤثر در آن توجه نماییم.

یک واکنش شیمیایی چگونه انجام می‌شود؟

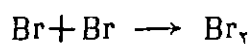
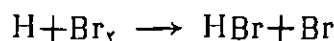
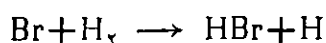
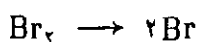
یک واکنش شیمیایی ممکن است واکنشی یک مرحله‌ای باشد، یا آنکه خود شامل مراحل چند باشد. واکنشی مانند:



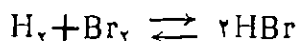
واکنشی یک مرحله‌ای است. در این واکنش از برخورد کردن H^+ با OH^- یا OH^- با H^+ محصول واکنش به دست می‌آید و در آن مراحل واسطه‌ای دخالت ندارد. به این نوع واکنشها که بیش از یک مرحله ندارند، واکنشهای بنیادی و گاه واکنشهای ساده می‌گویند. برعکس، واکنشی مانند:



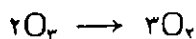
منطقاً نمی‌تواند یک واکنش یک مرحله‌ای باشد. هرگاه بنا به فرض واکنش بالا به‌عنوان یک واکنش یک مرحله‌ای در نظر



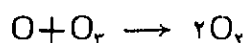
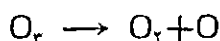
جمع چهار مرحله بالا:



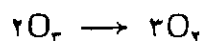
۲- واکنش



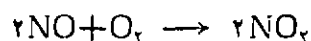
نیز يك واکنش کلی است. مراحل یا مکانیسم آن عبارت است از:



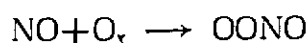
جمع دو مرحله بالا:



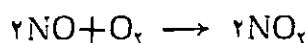
۳- واکنش



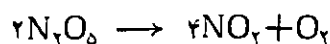
يك واکنش کلی است. مراحل یا مکانیسم آن عبارت است از:



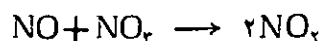
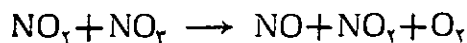
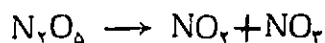
جمع دو مرحله بالا



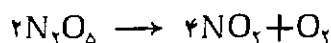
۴- واکنش تجزیه N_2O_5 نیز واکنشی کلی است:



مراحل یا مکانیسم آن عبارت است از:

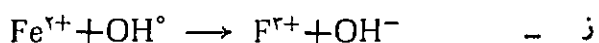
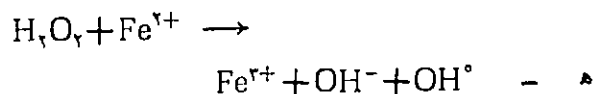
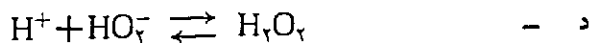
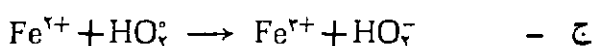
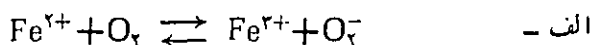


جمع چهار مرحله بالا:

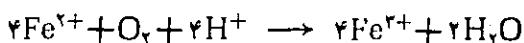


اکنون توجهمان را روی واکنشهای بنیادی متمرکز می‌کنیم،

گرفته شود. لازم‌اش آن خواهد شد که چهار یون Fe^{2+} و يك مولکول O_2 و چهار یون H^+ به طور همزمان و به شیوه‌ای مؤثر و در يك موقعیت هندسی مناسب باهم برخورد کنند تا از آن، محصول واکنش به دست آید. نظر به اینکه احتمال برخورد همزمان نه ذره مستقل باهم فوق‌العاده ناچیز و نزدیک به صفر است، پس واکنش یاد شده واکنشی چند مرحله‌ای است. مراحلی که برای این واکنش پیشنهاد شده است عبارت است از:

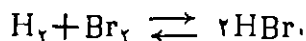


جمع هشت مرحله بالا:



همانطور که پیدا است، از جمع کردن هشت مرحله به شرح بالا، به همان واکنش اکسایش یونهای آهن (II) توسط اکسیژن در محیط اسیدی می‌رسیم. به این واکنش يك واکنش کلی می‌گوییم و به مراحل الف الی ح به طور یکجا مکانیسم واکنش اکسایش یونهای آهن (II) توسط اکسیژن در محیط اسیدی می‌گوییم. نکته قابل اشاره در اینجا آن است که بیشتر واکنشهایی را که می‌شناسیم، واکنشهایی کلی هستند، یعنی هر يك از آنها از مراحل چند تشکیل شده‌اند. برای نشان دادن این مطلب، چند واکنش آشنا که هر يك از آنها از چند مرحله تشکیل شده است، معرفی می‌کنیم:

۱- واکنش



به عنوان يك واکنش کلی است. مراحل یا مکانیسم آن عبارت است از:

زیرا هر واکنش غیر بنیادی خود از جمع چند مرحله بنیادی حاصل می‌شود. برای انجام هر واکنش بنیادی، در گام نخست بایستی، مولکولهای واکنش دهنده (مولکولهای مواد طرف اول واکنش) با هم برخورد نمایند؛ علاوه بر آن، برخوردهای یاد شده بایستی دارای یک حداقل انرژی لازم بر انجام واکنش باشند و ذرات راستای مناسب هم با هم برخورد نمایند. در واقع در سال ۱۸۸۹ بود که آرنیوس^۹ (۱۸۵۹-۱۹۲۷) شیمیدان برجسته سوئدی اعلام داشت که برای رخ دادن یک واکنش، تنها کافی است که مولکولها با یک حداقل انرژی لازم با هم برخورد نمایند؛ آرنیوس این حداقل انرژی لازم را انرژی فعالسازی نامید. وقتی انرژی فعالسازی کم باشد، واکنش به طور سریع انجام پذیر است، اما در واکنشهایی که انرژی آنها زیاد است، سرعت واکنش بسیار ناچیز و قابل چشمپوشی است.

استوالد^{۱۰} (۱۸۵۳-۱۹۳۲) شیمی فیزیکدان آلمانی - روسی تبار از نظریه آرنیوس در مورد انرژی فعالسازی برای توجیه رفتار کاتالیزورها استفاده کرد. وی در سال ۱۸۹۴ برخی از مقالاتی را که توسط سایر پژوهندگان درباره گرمای سوختن برخی از مواد غذایی انتشار یافته بود جمع آوری نمود و آنها را در نشریه‌ای که خود ناشر آن بود منتشر کرد و در آن با اظهار نظرهایی که درباره نقش کاتالیزورها در باره گرماهای احتراق به عمل آمده بود سخت مخالفت نمود. استوالد استدلال نمود که بر اساس نظریه‌های گیبس^{۱۱} (۱۸۳۹-۱۹۰۳) شیمی فیزیکدان برجسته آمریکایی، کاتالیزورها نمی‌توانند گرمای واکنشهای شیمیایی را تغییر دهند. یک واکنش خواه در مجاورت یک کاتالیزور انجام شود و خواه در غیاب آن انجام گیرد، تغییر انرژی آن یک مقدار معین بیش نیست. به بیان دیگر، تغییر انرژی یک واکنش (همان گرمای حاصل از واکنش در حجم یا در فشار ثابت) به کاتالیزور هیچ بستگی ندارد.

استوالد در مورد نقش کاتالیزورها و چگونگی شرکت آنها در واکنشهای شیمیایی این طور توضیح داد که کاتالیزور به جسم واکنش دهنده متصل می‌شود و از آنجا یک جسم واسطه تشکیل می‌گردد، این جسم واسطه در مرحله‌ای بعد به محصولات تجزیه می‌شود و کاتالیزور را هم برجای می‌گذارد. کاتالیزور آزاد شده از نو نقش خود را از سر می‌گیرد. شرکت کاتالیزور در به وجود آوردن یک جسم واسطه باعث می‌شود که واکنش

بسیار سریعتر از موقمی که کاتالیزور نباشد، انجام گیرد. یک واکنش که با شرکت کاتالیزور با سرعت قابل توجهی انجام می‌شود، بدون شرکت کاتالیزور ممکن است بسیار کند باشد، به طوری که قابل صرف نظر کردن باشد.

نظریه اینکه کاتالیزور نخست برای تشکیل جسم واسطه مورد نظر مصرف می‌شود و سپس از تجزیه آن مجدداً تشکیل می‌شود، لذا مقدار کمی از آن می‌تواند مقدار زیادی از مواد واکنش دهنده را به محصولات تبدیل نماید.

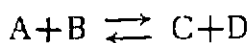
استوالد به عنوان یک جمع‌بندی از مطالب به شرح بالا اعلام داشت که تشکیل جسم واسطه از کاتالیزور و مواد واکنش دهنده و سپس تجزیه آن به محصولات و کاتالیزور به یک انرژی فعالسازی کمتری نیاز دارد و از این رو است که سرعت واکنش با شرکت کاتالیزور افزایش می‌یابد.

پیش از این گفتیم از هر راهی که انرژی فعالسازی واکنش کمتر شود، سرعت واکنش افزایش می‌یابد. بدینسان چون کاتالیزور انرژی فعالسازی واکنش را کاهش می‌دهد، پس باعث افزایش سرعت واکنش می‌شود. برای روشنتر ساختن بستگی سرعت واکنش با انرژی فعالسازی و نقش کاتالیزور در کاهش آن بایستی بیشتر بحث کنیم.

انرژی فعالسازی واکنش

بر توله^{۱۲} شیمیدان فرانسوی (۱۸۲۲-۱۷۴۸) در سالهای دهه ۱۷۸۰ اعلام داشت جهت پیشرفت واکنشهای شیمیایی تابع جرم فردی اجسام شرکت کننده در واکنش است. نیم سده پس از آن، دو دانشمند نروژی به نامهای گولد برگک (۱۸۳۶-۱۹۰۲) و واگنک^{۱۳} (۱۸۳۳-۱۹۰۰) مجدداً به این امر پرداختند و در سال ۱۸۶۳ جزوه‌ای را منتشر ساختند که در آن آمده بود که جهت پیشرفت واکنشهای شیمیایی تابع جرم هر یک از اجسام شرکت کننده در واکنش در واحد حجم است. در واقع گولد برگک و واگنک به جای در نظر گرفتن جرم کل هر یک از اجسام شرکت کننده در واکنش به جرم هر یک از آنها در واحد حجم توجه کردند و از آنجا بود که روشن شد که سرعت هر واکنش شیمیایی تابع غلظت اجسام شرکت کننده در واکنش است. توضیحات گولد برگک و واگنک در این باره، نام قانون اثر جرم را به خود گرفت. مطابق قانون اثر جرم، سرعت هر واکنش با حاصلضرب غلظتهای مواد واکنش دهنده

متناسب است. برای توضیح بیشتری در خصوص قانون اثر جرم، واکنش دو طرفه زیر را در نظر می‌گیریم:



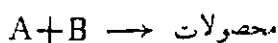
مطابق قانون یاد شده سرعت واکنش رفت و سرعت واکنش برگشت به ترتیب از عبارتهای زیر به دست می‌آید:

$$\text{سرعت واکنش رفت} = k[A][B]$$

$$\text{سرعت واکنش برگشت} = k'[C][D]$$

(هر یک از واکنشهای رفت و برگشت یک مرحله‌ای در نظر گرفته شده‌اند، [...] ها غلظت‌ها را می‌رسانند و k و k' ثابتهای تناسبی هستند که به طور ویژه به آنها ثابتهای سرعت واکنش رفت و برگشت می‌گویند.)

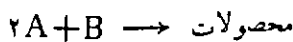
اکنون برای ساده شدن بحث فقط واکنش رفت (یا همان واکنش مستقیم) یعنی واکنش



را در نظر می‌گیریم. سرعت این واکنش در هر لحظه در یک دمای ثابت از عبارت زیر پیروی می‌کند:

$$\text{سرعت واکنش} = k[A][B]$$

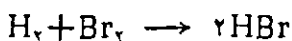
این تساوی همان عبارت سرعت واکنش در دمای ثابت را می‌رساند. در هر عبارت سرعت واکنش، ثابتی مانند k ، بدنام ثابت سرعت واکنش شرکت دارد که در حاصلضرب غلظتهای مواد واکنش دهنده ضرب می‌شود. هر گاه واکنش مورد مطالعه یک واکنش یک مرحله‌ای (بنیادی) باشد، هر غلظت به کار رفته در حاصلضرب یاد شده، به توان ضریب واکنش دهنده مورد نظر در معادله واکنش هم می‌رسد. برای مثال اگر با واکنش یک مرحله‌ای:



روبه‌رو باشیم، عبارت سرعت آن می‌شود:

$$\text{سرعت واکنش} = k[A]^2[B]$$

در صورتیکه واکنشی بنیادی (یک مرحله‌ای) نباشد، بایستی نمای هر یک از غلظت‌ها را از داده تجربی سینتیکی معلوم نمود و نه از روی ضرایب واکنش دهنده‌ها در معادله واکنش. برای مثال، عبارت سرعت واکنش غیر بنیادی:

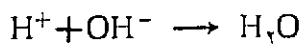


بر اساس تجربه عبارت است از:

$$\text{سرعت واکنش} = k[Br_2]^{\frac{1}{2}}[H_2]$$

همانطور که دیده می‌شود نمای غلظت Br_2 برابر $\frac{1}{2}$ است.

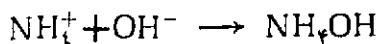
در حالی که ضریب Br_2 در معادله واکنش ۱ می‌باشد. ثابت سرعت هر واکنش، k ، یکی از مشخصه‌های بسیار مهم سینتیکی هر واکنش است. یک واکنش که اساساً در ردیف واکنشهای تند یا سریع است، دارای ثابت سرعت بزرگی است؛ برعکس واکنشی که ذاتاً در ردیف واکنشهای کند است دارای ثابت سرعت بسیار کوچکی است. برای مثال، همگی می‌دانید که واکنش خنثی شدن اسیدها با بازها:



سریع است؛ از همین رو، ثابت سرعت آن در دمای $25^\circ C$ برابر است با

$$k = 1/3 \times 10^{11} \text{ Lmol}^{-1} \text{ S}^{-1}$$

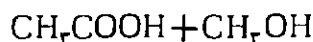
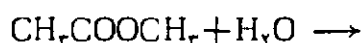
که یک مقدار بسیار بزرگی است. و یا برای ثابت سرعت واکنش



که آنهم واکنش سریعی است داریم:

$$k = 3 \times 10^9 \text{ Lmol}^{-1} \text{ S}^{-1}$$

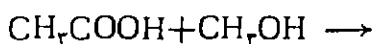
که این ثابت هم ثابت بزرگی است. از طرف دیگر، برای واکنش هیدرولیز استات متیل:



که واکنش کندی است داریم:

$$k = 1/65 \times 10^{-4} \text{ Lmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

که این ثابت یک مقدار کوچکی است. به همین ترتیب برای واکنش میان اسید استیک و متانول



که آنهم واکنش کندی است داریم

$$k = 7/55 \times 10^{-4} \text{ Lmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

که این ثابت هم ثابت کوچکی است.

جدول ۱- فاکتور فرکانس A و انرژی فعالسازی E_a برای برخی واکنشها

E _a , Kcal mol ⁻¹	A, Lmol ⁻¹ S ⁻¹	واکنش
۱	۶ × ۱۰ ^۸	CO + OH → CO ₂ + H
۵	۱/۳ × ۱۰ ^{۱۰}	O + OH → O ₂ + H
۱	۶ × ۱۰ ^۹	OH + OH → H ₂ O + O
۵	۲ × ۱۰ ^{۱۰}	OH + H ₂ → H ₂ O + H
۲۲	۶ × ۱۰ ^{۱۰}	H + CO ₂ → CO + OH
۲۵	۸ × ۱۰ ^{۱۰}	H + H ₂ O → H ₂ + OH
۴۶	۱ × ۱۰ ^۹	NO + O ₂ → NO ₂ + O
۳۸	۱/۶ × ۱۰ ^۹	O + NO → N + O ₂
۷۵	۱/۴ × ۱۰ ^{۱۱}	O + N ₂ → NO + N

با در نظر گرفتن توضیحات بالا، یک بار دیگر تأکید می‌شود که انرژی فعالسازی در تعیین سرعت واکنش دارای نقشی محوری است. از این رو، هر عاملی که انرژی فعالسازی واکنش را کم کند، باعث افزایش سرعت آن می‌شود. برای آشکار کردن این مطلب به ذکر یک مثال توجه می‌کنیم. فرض کنیم عاملی بتواند انرژی فعالسازی واکنش مفروضی در ۲۷°C را ۵۰۰۰ cal mol⁻¹ کاهش دهد. با این کار، ثابت سرعت واکنش و از آنجا سرعت واکنش چند برابر خواهد شد؟ برای پیدا کردن پاسخ از معادله آرنیوس کمک می‌گیریم:

$$k_{(1)} = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$k_{(2)} = A e^{-\frac{E_a - 5000 \text{ cal mol}^{-1}}{RT}}$$

$$\frac{k_{(2)}}{k_{(1)}} = e^{\frac{5000 \text{ cal mol}^{-1}}{RT}}$$

$$= e^{\frac{5000}{1/987 \times 300}}$$

$$= 4400$$

بدینسان اگر عاملی بتواند ۵۰۰۰ کالری از انرژی فعالسازی را بکاهد، ثابت سرعت واکنش و از آنجا سرعت واکنش را در

بر اساس مطالعات آرنیوس، ثابت سرعت هر واکنش، خود به صورت حاصلضرب دو مقدار بیان می‌شود

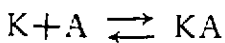
$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

تساوی بالا همان معادله آرنیوس در مورد ثابت سرعت واکنش است. این معادله ضمن آنکه توصیف بهتری از ثابت سرعت را ارائه می‌دهد، چگونگی بستگی ثابت سرعت واکنش با دما را هم بیان می‌کند. در رابطه بالا، A فاکتور فرکانس واکنش است. این فاکتور تقریباً میزان برخوردهای یک مولکول واکنش دهنده با سایر مولکولها در واحد زمان را می‌رساند. حدود مقدار این فاکتور در واکنشهای مختلف چندان دور از هم نیستند. (به جدول ۱ توجه کنید).

E_a در رابطه بالا انرژی فعالسازی واکنش را می‌رساند. مقدار آن از یک واکنش به واکنش دیگر می‌تواند بسیار متفاوت باشد. انرژی فعالسازی عاملی اصلی در تعیین مقدار ثابت سرعت واکنش و از آنجا در سرعت واکنش است. انرژی فعالسازی واکنشهای تند یا بسیار تند در حدود صفر یا یک چند هزار کیلو کالری بر مول است، در حالی که انرژی فعالسازی واکنشهای کند یا بسیار کند مقادیر بالایی است و به حدود ۵۰ کیلو کالری بر مول یا بیشتر می‌رسد، (به جدول ۱ توجه کنید).

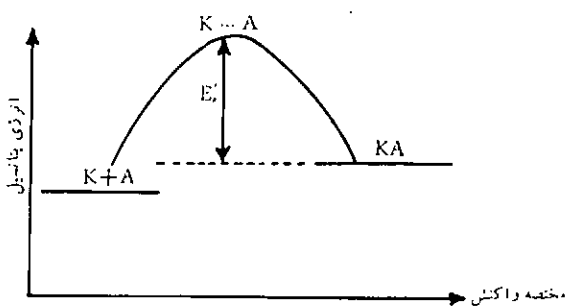
محتوای انرژی مواد حاصل بالاتر می باشد. هر اندازه محتوای انرژی کمپلکس فعال شده بالاتر باشد احتمال تشکیل آن ضعیفتر است و از همین رو، سرعت واکنش تبدیل مواد واکنش دهنده به محصولات پایین تر خواهد بود. نمودار شکل ۱ مقایسه انرژی کمپلکس فعال را با مواد اولیه و مواد حاصل نشان می دهد.

موقعی که کاتالیزوری مانند K در واکنشی به شرح بالا شرکت کند، مسیر واکنش به کلی عوض می شود و واکنش از راهی که از نظر انرژی کم خرج تر است هدایت می شود. يك پیشنهاد ساده برای چگونگی شرکت کاتالیزور K در واکنش بالا می تواند بدین ترتیب باشد که K نخست با یکی از واکنش دهنده ها، مثلاً A، يك جسم واسطه به صورت KA را به وجود بیاورد.



KA تقریباً دارای تمام ویژگیهای يك جسم شیمیایی است و گاه می توان آن را از محیط واکنش جدا کرد؛ گاهی اوقات هم بسیار ناپایدار است و جداسازی آن از محیط واکنش ممکن نیست. در هر حال جسم واسطه KA هر اندازه هم که ناپایدار باشد باز بارها و بارها از کمپلکس فعال شده پایدارتر است. در هر حال، الحاق K به A و تشکیل KA نیز به عنوان يك واکنش شیمیایی است و در آن K و A به عنوان واکنش دهنده ها و KA به عنوان محصول است. این واکنش یقیناً از يك حالت گذار (کمپلکس فعال) به صورت $K \dots A$ می گذرد و دارای يك انرژی فعالسازی خاص خود است.

واسطه KA در گام بعدی با واکنش دهنده دیگر، یعنی BC وارد واکنش می شود تا از آن محصول واکنش به دست آید و کاتالیزور K هم آزاد شود:



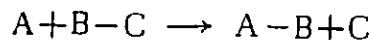
شکل ۲- نمودار تغییر انرژی در تشکیل واسطه KA از کاتالیزور K و واکنش دهنده A

حدود ۴۴۰۰ بار افزایش می دهد. چنین افزایشی در سرعت، از نظر کاربردی اهمیت بسیار زیادی دارد. از همین رو است که شیمیدانان امروزه با تمام توان می کوشند تا کاتالیزورهایی بیابند که انرژی فعالسازی واکنشهای صنعتی را تا آنجا که ممکن است کاهش دهند.

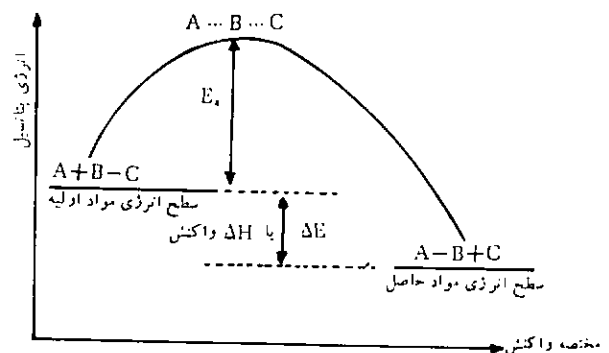
در اینجا بار دیگر به اهمیت گفته استوالد پی می بریم که می گوید نقش اساسی کاتالیزورها در آن است که آنها می توانند با شرکت در مراحل واسطه، انرژی فعالسازی واکنشها را کاهش داده و از آنجا سرعت آن واکنشها را افزایش دهند.

چگونگی شرکت يك کاتالیزور در واکنش

واکنش يك مرحله ای



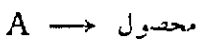
را مورد توجه قرار می دهیم. این واکنش وقتی بدون کاتالیزور انجام می شود، دارای يك انرژی فعالسازی معینی است. برای آنکه این واکنش انجام شود بایستی A با B-C برخورد کند و از این راه ابرالکترونی A در ابر الکترونی B-C تا حدودی نفوذ نماید. با نفوذ A در B-C پیوند B-C تا حدودی سست می شود؛ از طرف دیگر A پیوند سستی را با B-C برقرار می کند. این امر باعث می شود که مولکول بسیار ناپایدار به صورت $A \dots B \dots C$ تشکیل شود. به این مولکول بسیار ناپایدار کمپلکس فعال شده یا حالت گذار گفته می شود. محتوای انرژی حالت گذار یا کمپلکس فعال شده هم از محتوای انرژی مواد اولیه واکنش بیشتر است و هم از



شکل ۱- مقایسه محتوای انرژی کمپلکس فعال شده با مواد اولیه و مواد حاصل و نشان دادن انرژی فعالسازی

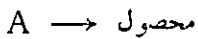
همانطور که از شکل پیدا است، انرژی فعالسازی واکنش در موقعی که کاتالیزور شرکت ندارد (E_0) به مراتب از انرژی فعالسازی هر یک از مراحل که با شرکت کاتالیزور پیش می آید (E_1' و E_2') بیشتر است. از این رو نقش کاتالیزور در این نکته خلاصه می شود که کاتالیزور واکنش را از راهی پیش می برد که انرژیهای فعالسازی در آن بسیار پایین تر از موقعی است که کاتالیزور در کار نیست. پایین تر بودن انرژی فعالسازی سبب می شود که سرعت واکنش در مجموع افزایش پیدا کند. در نمودار پیش، E_1' از E_2' کسوجتر است. این وضع در برخی از واکنشهای کاتالیز شده مشاهده می شود، اما در برخی دیگر ممکن است E_2' از E_1' بزرگتر باشد.

هر گاه واکنش کاتالیز شده به صورت ساده:

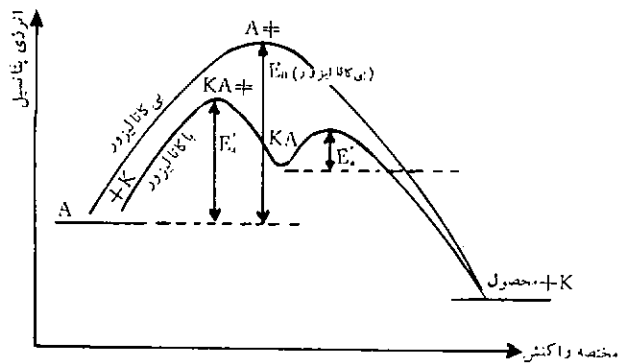
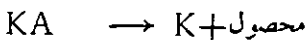
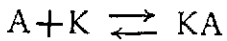


باشد، در آن صورت نمودار تغییر انرژی برای آن ممکن است به صورت زیر باشد؛ در این نمودار E_1' از E_2' بزرگتر در نظر گرفته شده است. عکس آن نیز کاملاً امکان است.

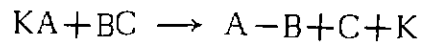
می توان چگونگی شرکت کاتالیزور K در واکنش



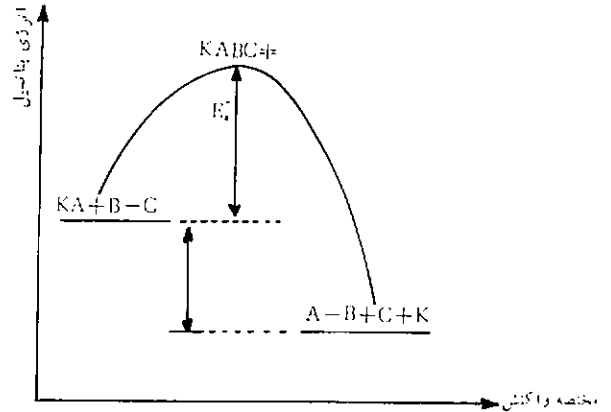
را به کمک دو مرحله زیر توضیح داد:



شکل ۵- نمودار تغییر انرژی سیستم واکنش: $A \rightarrow$ محصول در دو حالت؛ یکی بدون شرکت کاتالیزور، و دیگری با شرکت کاتالیزور

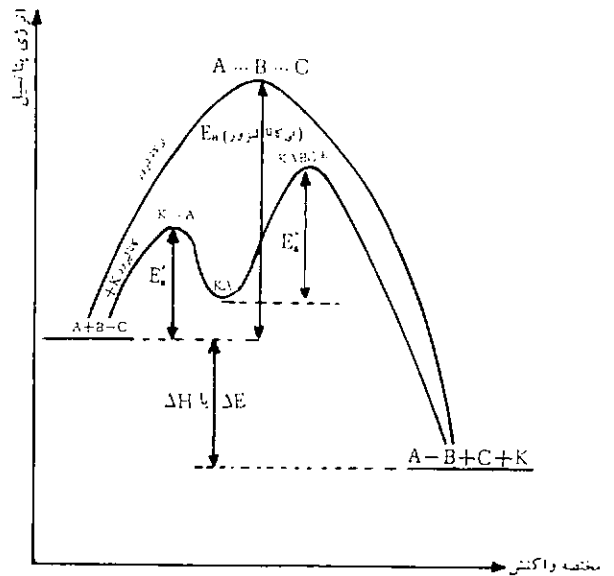


این مرحله هم به نوبه خود از یک حالت گذار (همان کمپلکس فعال) می گذرد در دارای یک انرژی فعالسازی مخصوص به خود است.



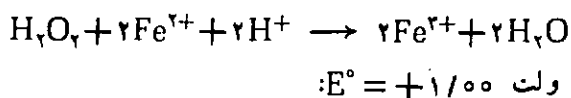
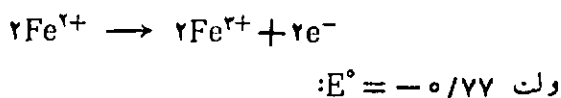
شکل ۳- نمودار تغییر انرژی در واکنش میان واسطه KA و واکنش دهنده BC

اکنون برای آن که یک مقایسه کلی در اختیار داشته باشیم، تغییر انرژی واکنش در حالتی که کاتالیزور شرکت ندارد و در حالتی که کاتالیزور شرکت دارد، در یک نمودار به طور یکجا نشان می دهیم تا از آنجا نقش کاتالیزور در کاهش انرژی فعالسازی به خوبی آشکار شود.

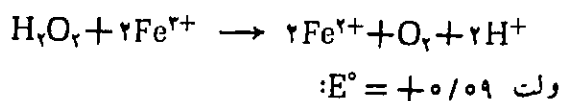
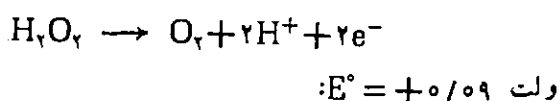
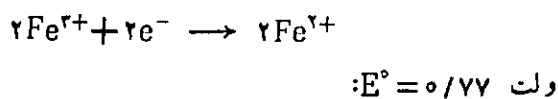


شکل ۴- نمودار تغییر انرژی سیستم واکنش در جریان انجام واکنش در دو حالت، یکی بدون شرکت کاتالیزور و دیگری با شرکت کاتالیزور K

معرفی چند واکنش کاتالیز شده

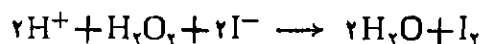


به همین ترتیب برای واکنش یونهای آهن (III) با آب اکسیژنه داریم

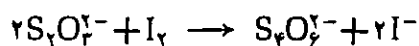


۲- یونهای یدید I^{-} در واکنش میان یونهای $S_2O_8^{2-}$ و آب اکسیژنه به عنوان کاتالیزور عمل می‌کنند. چگونگی نقش کاتالیزوری یونهای یدید چگونه است؟

پاسخ: آب اکسیژنه در گام نخست با یونهای یدید واکنش می‌دهد

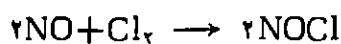


(این واکنش ممکن است خود از مراحل چند تشکیل شده باشد) به دنبال آن، یونهای تیوسولفات با ید واکنش می‌دهد:



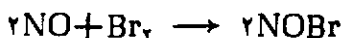
یونهای یدید آزاد شده از نو نقش کاتالیزوری خود را آغاز می‌کنند.

۳- واکنش



با برم کاتالیز می‌شود. چگونگی نقش کاتالیزوری برم را شرح دهید.

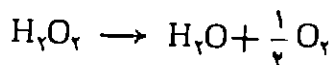
پاسخ: برم در گام نخست با NO واکنش می‌دهد:



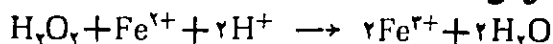
در گام بعدی، واسطه تشکیل شده با کلر وارد واکنش می‌شود و برم را آزاد می‌کند

۱- محلول آب اکسیژنه پایدار است و برای هفته‌ها باقی می‌ماند، اما هرگاه چند قطره از یک محلول آهن (II) بدان افزوده شود، در ظرف چند ثانیه تجزیه می‌شود و حبابهای اکسیژن از آن آزاد می‌شود. دلیل تجزیه سریع آب اکسیژنه در شرایط داده شده کدام است؟

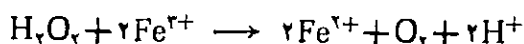
پاسخ: تجزیه آب اکسیژنه از نقطه نظر ترمودینامیکی کاملاً امکان پذیر است. اما دلیل آنکه آب اکسیژنه در محلول آبی نسبتاً پایدار است آن است که انرژی فعالسازی واکنش تجزیه آن



بسیار بالا است و از همین رو سرعت آن بدون شرکت کاتالیزور بسیار پایین است. اما وقتی یونهای آهن (II) بدان افزوده شود، یونهای بالا با انرژی فعالساز ناچیزی با آب اکسیژنه واکنش می‌دهند:

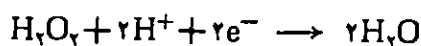


چون انرژی فعالسازی این واکنش نسبتاً اندک است، پس سرعت آن قابل ملاحظه است. از طرف دیگر، یونهای آهن (III) به نوبه خود با سرعت قابل توجهی می‌توانند با مولکولهای H_2O_2 باقیمانده وارد واکنش شوند و به یونهای آهن (II) برگردند.



یونهای آهن (II) آزاد شده از نو کار خود را آغاز کرده و دور بالا از نو از سر گرفته می‌شود. بدین ترتیب، وجود مقدار کمی از یونهای آهن (II) در محیط H_2O_2 در آب می‌تواند سبب تجزیه سریع آب اکسیژنه شود.

در اینجا ضرورت دارد به این نکته اشاره شود که هر یک از واکنشهای یونهای آهن (II) و آهن (III) با آب اکسیژنه، از نظر ترمودینامیکی امکان پذیر بوده و علاوه بر آن انرژی فعالسازی هر یک از آنها به مراتب کوچکتر از انرژی فعالسازی واکنش تجزیه آب اکسیژنه در نبودن کاتالیزور است. برای اطمینان یافتن از گفته‌های بالا، به نیروهای محرکه الکتریکی هر یک از واکنشهای یاد شده در شرایط استاندارد توجه کنید:



ولت $E^{\circ} = +1.77$

این SO_3 که به حالت بخار از کوره یا ظرف واکنش خارج می‌شود در آب یا محلول اسید سولفوریک حل می‌کند تا از آن اسید غلیظ به دست آید.

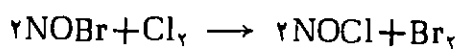
اسید سولفوریک دارای مصارف گوناگونی است. بیش از ۶۰٪ از تولید آن به مصرف تهیه کودهای شیمیایی می‌رسد. در حدود ۱۵٪ از تولید آن در صنایع مختلف شیمیایی به مصرف می‌رسد. ۵٪ از آن در فرآیندهای منالورژی و ۵٪ هم در پالایش مسواد نفتی کاربرد دارد. ۱۵٪ باقیمانده هم در تهیه پاک‌کننده‌ها، تهیه داروها، صنایع رنگ نقاشی و تهیه کاغذ و غیره به مصرف می‌رسد.

تهیه تجارتي آمونیاك

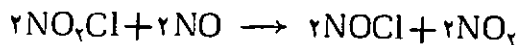
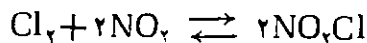
آمونیاك را در مقیاس تجارتي از واکنش مستقیم میان نیتروژن و هیدروژن تهیه می‌کنند. فریتز هابر ۱۴ شیمی‌داز آلمانی به خاطر ابداع روش تجارتي تهیه آمونیاك برنده جایزه نوبل سال ۱۹۱۸ در شیمی شد. در این روش مخلوط گازهای نیتروژن و هیدروژن را با سطح کاتالیزورهایی که در اندازه‌های بسیار ریز تقسیم شده‌اند مجاور می‌کنند. این گازها جذب سطوح کاتالیزور می‌شوند. پیوندهای $N \equiv N$ و $H-H$ پس از جذب شدن روی کاتالیزور، سست یا شکسته می‌شوند. اتمهای بسیار فعال H و N که از این راه به دست می‌آیند باهم واکنش می‌دهند و آمونیاك را به وجود می‌آورند، آمونیاك حاصل سپس از سطح کاتالیزور جدا می‌شود. آمونیاك را از این راه، در دماهای حدود ۴۵۰ الی ۶۰۰°C و فشارهای بین ۲۰۰ تا ۶۰۰ اتمسفر تهیه می‌کنند. تهیه آمونیاك بدون شرکت کاتالیزور دشوار است و از نظر اقتصادی به هیچوجه به صرفه نیست. یکی از کاتالیزورهایی که در سنتز آمونیاك به طور فراوان به کار می‌رود آهن و Fe_3O_4 بسیار ریز ریز شده است که با مقادیر کمی K_2O و Al_2O_3 همراه‌اند.

تهیه صنعتی اسید نیتريك

اسید نیتريك مانند اسید سولفوریک یکی از اسیدهای معدنی بسیار مهم است. این اسید در تهیه کودهای شیمیایی، رنگها، داروهای مختلف و مواد منفجره کار برد دارد. این اسید از واکنش آمونیاك با اکسیژن به روش استوالد تهیه می‌شود. در این روش مخلوط آمونیاك و اکسیژن در دمای



واکنش داده شده با گاز دی‌اکسید نیتروژن نیز به شرح زیر کاتالیز می‌شود:



واکنشهای کاتالیز شده‌ای که تا بدینجا بحث کردیم واکنشهای کاتالیز شده همگن بودند، یعنی در آنها، کاتالیزور و مواد واکنش دهنده در یک فازند. از سوی دیگر، بسیاری از واکنشهای کاتالیز شده به صورت ناهمگن هستند، یعنی در آنها، کاتالیزور و مواد واکنش دهنده در فازهای متفاوتی قرار دارند. اکسیداسیون SO_2 توسط هوا در مجاورت پلاتین یا پنتوکسید و انادیم به عنوان یک واکنش کاتالیز شده ناهمگن است، در آن، مواد واکنش دهنده به حالت گاز هستند، در حالی که کاتالیزور به حالت جامد است. واکنشهای کاتالیزی ناهمگن از نظر صنعتی بسیار شایان اهمیتند. کاتالیزورهای به کار رفته در آنها اغلب به حالت جامد است و فرآیند کاتالیز شدن در سطح آنها انجام می‌شود. سطوح کاتالیزورهای جامد دارای نقش اساسی در واکنشهای کاتالیز شده ناهمگن‌اند، و خواص کاتالیزوری چنین سطحهایی مورد توجه بسیاری از پژوهندگان و صاحبان صنایع شیمیایی است.

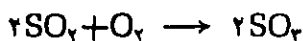
کاتالیزورها در عمل

۱- اسید سولفوریک به عنوان مادر صنایع شیمیایی

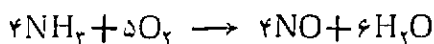
امروزه اسید سولفوریک را به روش مجاورت تهیه می‌کنند، کاتالیزور به کار رفته در این روش پنتوکسید و انادیم V_2O_5 است. برای تهیه اسید از این راه، نخست گوگرد را در کوره‌هایی می‌سوزانند تا دی‌اکسید گوگرد حاصل شود:



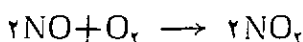
سپس مخلوط SO_2 و هوا را به وسیله لوله‌هایی به داخل ظرف واکنش که در آن کاتالیزور V_2O_5 را به شیوه خاصی جای داده‌اند و دمای آن ممکن است در حدود ۴۰۰°C باشد هدایت می‌کنند. SO_2 با دخالت کاتالیزور با اکسیژن هوا ترکیب می‌شود و SO_3 را می‌دهد:



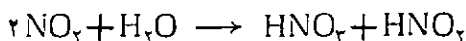
حدود 800°C را از روی کاتالیزور پلاتین - رودیم می گذرانند:



سپس گاز NO به آسانی به NO_2 اکسید می شود:



از حل کردن NO_2 در آب اسید نیتريك و اسید نیترو به دست می آید.



اسید نیترو با گرم کردن به اسید نیتريك و NO تبدیل می شود:



از NO حاصل می توان از نو برای تهیه NO_2 استفاده کرد

هیدروژن دادن به ترکیبهای آلی

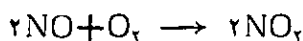
برای هیدروژن دار کردن ترکیبهای آلی از کاتالیزورهای مختلف استفاد می شود. از کاتالیزور نیکل و پلاتین بیشتر استفاده می شود. واکنش هیدروژن دار کردن ترکیبهای آلی در غیاب کاتالیزورها بسیار کند است. اما همین واکنش در مجاورت کاتالیزورهایی مانند نیکل، پلاتین و ... سرعت زیادی پیدا می کند. در تهیه روغنهای بنایی، در معیار وسیعی از کاتالیزورهای فلزی استفاده می شود.

تبدیل کننده های کاتالیزوری

در دماهای بالایی که در درون موتور اتومبیلها حاصل می شود، گازهای نیتروژن و اکسیژن می توانند باهم ترکیب شده و مونوکسید نیتروژن را بدهند:



مونوکسید نیتروژن به سرعت با اکسیژن هوا واکنش می دهد و دی اکسید نیتروژن که گازی بسیار سمی و خطرناک است به وجود می آورد:



این گاز به همراه مقداری مونوکسید کربن (CO) که از سوختن ناقص سوخت در موتور اتومبیلها تولید می شود و مقداری هیدروکربنهای نسوخته و مواد دیگر به درون هوا راه می یابند،

و منبع اصلی آلودگی هوا را تشکیل می دهند.

امروزه در کشورهای پیشرفته جهان، در آگزواتریمیلهای ساخته شده، سیستمی به نام تبدیل کننده های کاتالیزوری کار می گذارند تا:

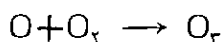
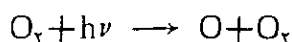
الف - مونوکسید کربن حاصل از سوختن ناقص سوخت و هیدروکربنهای نسوخته را به CO_2 و آب برگرداند.

ب - NO و NO_2 را به N_2 و O_2 کاهش دهد.

تبدیل کننده های کاتالیزوری با خود مقداری پلاتین یا پالادیم و اکسیدهای فلزهای واسطه چون Cr_2O_3 و CuO به همراه دارند که نقش کاتالیزوری را ایفا می کنند.

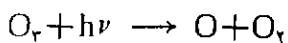
از بین رفتن لایه ازن در جو

آنطور که دانشمندان عموماً معتقدند، جو زمین در سه تا چهار بیلیون سال پیش به طور کلی شامل آمونیاک، متان و آب بوده است. در آن روزگاران مقدار اکسیژن موجود در جو بسیار بسیار اندک بوده است. از آن به بعد، غلظت اکسیژن طی سالهای متعددی رو به افزایش رفته است، این افزایش در نتیجه فتوسنتز و تجزیه فتوشیمیایی بخار آب صورت گرفته است. ازن موجود در جو از تأثیر تابشهای خورشیدی با طول موجهای کوتاه تر از 260nm حاصل می شود



در حالی که $h\nu$ انرژی فوتون جذب شده را می رساند.

قسمت اعظم ازن موجود در جو در لایه استراتوسفر ۱۵ سانتی متری (در حدود 10ppm)، یعنی ده قسمت در یک میلیون قسمت) لایه استراتوسفر از ارتفاع تقریباً ۱۵ تا ۵۰ کیلومتری سطح زمین امتداد دارد. این لایه ازن در نقش یک کمربند ایمنی برای محافظت جانداران زنده روی زمین از تابشهای خورشیدی زیان آور عمل می کند. ازن موجود در لایه استراتوسفر، تابشهای با طول موجهای واقع در گستره ۲۰۰ تا 300nm که برای موجودات زنده به ویژه انسان زیان آورند جذب می کند.



تابشهای فرابنفش برای انسان بسیار زیان آور است. از جمله

در هر حال فرئونها از این نظر برای لایه ازن يك خطر جدی به حساب می آیند و لازم است در میزان مصرف آنها دقت شود. امروزه در برخی از کشورها، مصرف فرئونها را برای برخی مقاصد ممنوع اعلام کرده اند؛ اما برای برخی کاربردها هنوز از آنها استفاده می شود. در سالهای آتی که غلظت ترکیبهای فرئونی در جو زمین به میزان قابل ملاحظه ای افزایش یابد، آنها در ضایع ساختن لایه ازن به عنوان تهدیدی جدی و بالقوه به حساب خواهند آمد.

مراجع

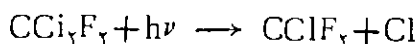
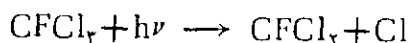
- 1- Chemical Kinetics, by N. M. Emanael & D. G. Knorre (1973)
- 2- Chemical Kinetics, dy Laidlair (1978)
- 3- Chemistry, by Raymond Chang (1988)
- 4- A Short history of Chemistry, by Issac Asimov (1972)
- 5- Chemistry, by Masterton & Hurley (1989)

پانوشتها

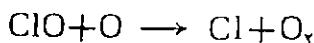
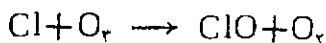
- 1- Humphry Davy
- 2- Charles Bernard Dosormes
- 3- Nicolas Clement
- 4- Kirchhof
- 5- Dobreiner
- 6- Berzelius
- 7- Catalyseur
- 8- Catalyst
- 9- Arrhenius
- 10- Ostwald
- 11- Gibbs
- 12- Berthollet
- 13- Guldberg & Waage
- 14- Fritz Haber
- 15- Stratosphere

تولید سوختگیهای پوستی و سرطان پوست می کند. هر گاه این تابشها به وسیله ازن موجود در لایه استراتوسفر جذب نمی شدند سلامتی انسانها را به طور جدی به مخاطره می انداختند و در آنصورت در عرض چند سال ادامه حیات روی زمین تقریباً ناممکن می شد. از همین رو بایستی در محافظت لایه ازن جو زمین به دقت کوشید و از اقداماتی که باعث نقصان یا ضایع شدن آن می شود دوری کرد.

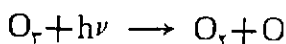
در سالهای اخیر دانشمندان زیادی درباره تأثیرات بد برخی ترکیبهای شیمیایی بر روی لایه ازن، زنگهای خطری را به صدا در آورده اند. برخی ترکیبهای تجاری کلروفلوئورو هتائنها از قبیل CCl_2F_2 (فرئون ۱۲)، $CFCl_3$ (فرئون ۱۱)، $CHClF_2$ (فرئون ۲۲)، $C_2Cl_4F_2$ (فرئون ۱۱۴) و ... که امروزه کاربردهای زیادی پیدا کرده اند، در دراز مدت ممکن است بتوانند در ضایع کردن لایه ازن مؤثر افتند. ترکیبهای یاد شده به دلیل نداشتن میل ترکیبی و فرار بودن، کاربردهای زیادی در سردکننده ها مانند یخچال، فریزر و ... پیدا کرده اند. این ترکیبها که به حالت بخار وارد هوا می شوند، ممکن است به تدریج به طبقات بالاتر جو نفوذ کنند. وقتی آنها به لایه استراتوسفر برسند، با جذب تابشهای فرابنفش با طول موجهای واقع در ۱۷۵ تا ۲۲۰ nm تجزیه می شوند:



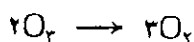
اتمهای کلر بسیار فعال تشکیل شده، می توانند با ازن واکنش دهند:



اکسیژن به کار رفته در واکنش بالا از تجزیه فتوشیمیایی ازن به دست می آید:



نتیجه کلی سه واکنش بالا شامل از بین رفتن ازن و تبدیل آن به اکسیژن است



همانطور که دیده می شود، اتم کلر در مراحل به شرح بالا در نقش يك کاتالیزور عمل می کند و واکنش تجزیه ازن به اکسیژن را در پی می آورد.

این مقاله به کتابهای شیمی سال دوم و سال سوم دبیرستان مربوط است.

خواص عناصر آنقدر گسترده و متنوع است که بحث تنها یکی از آنها نیز به طور کامل امکان پذیر نیست. با این وجود در مقاله حاضر برخی خواص جالب توجه و در عین حال آموزنده عناصر جمع آوری شده و از ذکر دلایل بروز این خواص، بجز در موارد معدود، خودداری می کنیم.

۱- حالت فیزیکی

مایع : تنها سه عنصر یعنی برم، جیوه و فرانسیم مایع هستند.

گاز : یازده عنصر حالت گازی دارند که عبارتند از: هیدروژن، نیتروژن، اکسیژن، فلور، کلر و شش گاز نادر. جامد: بقیه عناصر، یعنی ۸۹ عنصر از کُل ۱۰۳ عنصر، جامدند.

۲- فلزات و غیر فلزات

گرچه مرز کاملاً مشخص بین فلزات و غیر فلزات نیست اما، عناصر شیمیایی را می توان به طور تقریبی به دو دسته کلی زیر تقسیم کرد:

الف: غیر فلزات ۲۲ عنصر، شامل هیدروژن، تمام گازهای نادر، تمام هالوژنها، تمام گروه اکسیژن بجز پولونیم، تمام عناصر گروه نیتروژن بجز دو عنصر آخر گروه. کربن و سیلیسیم و بور.

ب: فلزات، شامل ۸۱ عنصر باقیمانده.

۳- شعاع اتمی^۱

هیدروژن با شعاع اتمی ۲۷Pm کوچکترین و فرانسیم با شعاع ۲۸۳Pm بزرگترین شعاع را دارد. بعد از هیدروژن فلوتور و بعد از فرانسیم فلز سزیم قرار دارند. جالب توجه است که اتم هیدروژن پس از جذب یک الکترون و تبدیل به H^{-} شعاع ۲۰۸Pm را پیدا می کند که حدود شعاع یونی $[I^{-}(216Hm)]^{-}$ می باشد.

۴- انرژی یونیزاسیون^۲

هلمیم در بین عناصر بیشترین انرژی $(2372/3KJmol^{-1})$

آشنایی با برخی خواص عناصر

دکتر کونی

دانشگاه شهید چمران (اهواز)

و فـرانتسیم کمترین مقدار انرژی یونیزاسیون (375KJmol^{-1}) را دارا است. انرژی یونیزاسیون سزیم نیز در این حدود است.

۵- سبک ترین و سنگین ترین عنصر^۲

اسمیم با چگالی $22/48\text{gam}^{-3}$ سنگین ترین عنصر جدول است (کوره‌ای با شعاع ۱۵ سانتی‌متر از اسمیم یک تن وزن خواهد داشت). همچنین، هیدروژن با چگالی $0/0899\text{glit}^{-1}$ (شرایط STP) سبکترین عنصر می‌باشد. این عنصر به علت سبک بودن در جو زمین یافت نمی‌شود.

۶- نقطه ذوب و نقطه جوش^۴

هلیوم پایین‌ترین نقطه ذوب ($-272/2^\circ\text{C}$) و پایین‌ترین نقطه جوش ($-268/9^\circ\text{C}$) و تنگستن بالاترین نقطه ذوب (3409°C) و بالاترین نقطه جوش (5659°C) را دارد. غیر از تنگستن تنها چهار عنصر کربن، رنیم، اسمیم و تانتال نقطه ذوب بالاتر از 3000°C دارند. لازم به ذکر است که دمای هلیوم مایع پایین‌ترین دمای قابل دسترسی در حال حاضر می‌باشد و هلیوم تنها مایعی است که با کاهش دما به تنهایی به جامد تبدیل نمی‌شود و ضمناً تنها ماده‌ای است که نقطه سه‌گانه ندارد. علاوه بر این، هلیوم در حالت مایع چسبندگی صفر دارد (Superfluid) و این‌گاز می‌تواند در بسیاری مواد آزمایشگاهی مثل لاستیک، PVC و انواع زیادی از شیشه‌ها نفوذ کند. بعد از هلیوم‌گاز هیدروژن پایین‌ترین نقطه ذوب را دارد ($-109/14^\circ\text{C}$).

۷- رسانایی الکتریکی و قابلیت تورق

این خواص به عناصر فلزی مربوط می‌شوند و از بین فلزات، طلا بالاترین رسانایی الکتریکی و بیشترین قابلیت تورق و مفتول شدن را دارد. با یک گرم طلا می‌توان ورقه‌ای با سطح یک متر مربع ساخت که ضخامت آن تنها ۲۳۰ اتم مسی باشد. همچنین با یک گرم طلا می‌توان مفتولی به طول ۱۶۵ متر ساخت. این خواص زاینده آرایش الکترونی d^10s^1 می‌باشند.

۸- آلوتروپی

بسیاری از عناصر دارای آلوتروپ می‌باشند که از بین آنها گوگرد بیشترین تعداد آلوتروپ را دارد (حدود ۱۴). این امر تا اندازه‌ای به امکان تشکیل انواع زیاد فرمهای مولکولی گوگرد در اثر تراکم (یا Catenation) واحدهای $-S-S-$ و نیز به شیوه‌های مختلفی قرار گرفتن مولکولها در شبکه مربوط می‌شود. متداولترین آلوتروپ گوگرد، گوگرد آلفا یا $\alpha-S$ است و آلوتروپهای دیگر در دمای اتاق به آن تبدیل می‌شوند. کربن، فسفر و بور نیز مانند گوگرد دارای آلوتروپ‌اند.

۹- الکترونگاتیوی

فلز نور بالاترین (الکترونگاتیوی آن بر اساس مقیاس پاولینگ ۴ است) و سزیم پایین‌ترین الکترونگاتیوی را دارد (۰/۷۹). در متن فلزها، طلا بالاترین، الکترونگاتیوی (۲/۴) را دارد که حدود الکترونگاتیوی گوگرد و ید است و به همین دلیل اخیراً ترکیباتی نظیر Cs^+Au^- ساخته شده‌اند.

۱۰- عنصری که بیشترین تعداد ترکیبات را دارد، هیدروژن و پس از آن کربن است.

کربن در ترکیبات آلی اما هیدروژن در ترکیبات آلی و بسیاری از ترکیبات معدنی وجود دارد.

۱۱- گزنون (54Xe)

بیشترین تعداد ایزوتوپها را (۲۶ ایزوتوپ) دارد که عدد جرمی آنها از ۱۱۸ تا ۱۴۳ تغییر می‌کنند.

۱۲- خطرات

فلوئور و کلر سمی‌اند فسفر، هیدروژن و فلزات قلیایی آتشگیرند برم خورنده است و $\text{Pm}\cdot\text{Ra}\cdot\text{Fr}\cdot\text{Rn}\cdot\text{At}\cdot\text{Po}$ و عناصر آکتینید رادیوآکتیوند. همچنین برخی از عناصر ایزوتوپهای رادیوآکتیو دارند. - عناصری که کاتیون آنها در آب سمیت زیاد دارد: شامل $\text{Ag}\cdot\text{Rh}\cdot\text{Ru}\cdot\text{Se}\cdot\text{As}\cdot\text{Ge}\cdot\text{Ca}\cdot\text{Ni}\cdot\text{Cr}\cdot\text{V}\cdot\text{Be}$

Tl, Hg, Pt, Ir, Os, Re, W, Ba, Td, Sb, In, Cd
و Pb

غیر از فلزات قلیایی که کاتیونهای آنها سمی نیستند بقیه فلزات که در بالا نام برده شدند، سمیت ناچیز دارند.

کاتیونهای عناصر Cr, Ni, As و Cd سرطانزا می باشند.

۱۳- مقدار در طبیعت

الف: وفور در قشر زمینی

از بین همه عناصر فقط هفت عنصر دارای وفور بیش از يك درصد می باشند که عبارتند از: اکسیژن (از همه عناصر بیشتر است و حدود ۴۵/۵ درصد قشر زمین است)، سیلیسیم، آهن، آلومینیم، کلسیم، منیزیم و سدیم. دو عنصر اکسیژن و سیلیسیم که درصد بسیار بیشتری دارند هر دو دارای هسته‌های با تعداد پروتون و نوترون یکسان و نیز جفت می باشند.

Pm, Tc و نیز عناصر با عدد اتمی ۹۳ به بالا در زمین یافت نمی شوند. همچنین عناصر با عدد اتمی ۸۴ تا ۸۸ فقط به مقدار ناچیز موجودند.

ب: مقدار در جهان

از هر صد اتم در جهان ۸۸/۶ درصد را هیدروژن و ۱۱/۳ درصد را هلیوم (یعنی ۹۹/۹ درصد کل اتمهای موجود در جهان) را تشکیل می دهند که ۹۹ درصد جرم جهان می باشند.

۱۴- بالاترین رسانایی گرمایی، سختی و انبساط طولی

انتظار می رود که این سه خاصیت به فلزات تعلق داشته باشند اما جالب توجه است که الماس با ساختمان مشبک بیشترین مقدار رسانایی گرمایی را دارد. (۵ برابر هدایت گرمایی فلز مس) به همین دلیل که متها یا ابره‌های ساخته شده از الماس بیش از حد داغ نمی شوند. ضمناً این ماده دارای رسانای الکتریکی ناچیز می باشد. علاوه بر این الماس سخت ترین ماده شناخته شده است که به آن سختی ۱۰ داده می شود وقتی بقیه مواد را نسبت به آن می سنجند. همچنین الماس کمترین ضریب انبساط طولی را دارد ($1/06 \times 10^{-6}$)

در صورتی که پتاسیم و روییدیم با ضریبهای ۸۳ و ۹۰ بیشترین انبساط را در اثر دما پیدا می کنند.

۱۵- بیشترین نیم عمر

تمام ایزوتوپهای شناخته شده آکتینیدها رادیو آکتیو هستند و از میان آنها عناصر ^{232}Th ، ^{238}U و ^{235}U به ترتیب با نیم عمرهای $1/41 \times 10^{10}$ ، $4/46 \times 10^9$ و $7/03 \times 10^8$ سال بیشترین نیم عمرها را دارا می باشند. به دلیل نیم عمر طولانی، این عناصر و هسته‌های حاصل از متلاشی شدن آنها از ابتدای تشکیل منظومه شمسی تا به حال وجود دارند.

۱۶- قدیمیترین و جدیدترین عناصر:

الف: قدیمیترین عناصر هفت فلز معروف، یعنی، آهن، مس، نقره، طلا، قلع، سرب و جیوه می باشند که در دوران باستان کشف شده‌اند و قرن‌ها به اجرام سماوی هفتگانه ارتباط داده می شدند. علاوه بر آنها، دو عنصر کربن و گوگرد نیز به عناصر دوران باستان تعلق دارند.

جدیدترین عناصر، عناصر ۱۰۴ تا ۱۰۹ می باشند که پس از سال ۱۹۶۵ ادعاهایی مبنی بر کشف آنها منتشر شده است. بقیه عناصر در زمانهای مختلف به شرح زیر کشف شدند: تنها شش عنصر یعنی فسفر، آرسنیک، آنتیموان، بیسموت، روی و پلاتین از قرون وسطی تا سال ۱۷۰۰ میلادی کشف شده‌اند.

بیشترین تعداد عناصر، یعنی ۴۱ عنصر از سال ۱۷۳۵ تا ۱۸۴۳ کشف شده‌اند.

تعداد ۱۸ عنصر کشف شده‌اند که عبارت‌اند از:

He, Ge, Ga, In, Tl, Sc, La, Rb, Cs, Ru, Yb,

Tm, Ho, Dy, Gd, Sm, Nd, Pr

تعداد ۱۷ عنصر از ۱۹۲۳ تا ۱۹۶۱ کشف شده‌اند که عبارت‌اند از:

Pm, At, Fr, Hf, Pe, Tc

اورانیوم (از عدد اتمی ۹۳ تا ۱۰۳).

در جدول صفحه بعد تاریخ کشف عناصر مختلف نشان داده شده است.

																H							****
Li	Be											B	*****	C	N	O	F	****					
Na	Mg											Al		Si	****	P	S	Cl	****				
K	Ca	****	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	****	****	Ge	****	As	Se	Br	****					
****	Rb	Sr	V	Zr	Nb	Mo	Tc	****	Rh	Pd	Ag	Cd	****	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
****	Cs	Ba	****	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
****	Fr	Ra	Ac	Unq	Unp	Unh	Uns	Unz	Une														

Ce	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****
Th	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****

***** عناصر باستانی **** ۱۷۳۵-۱۸۲۳ **** ۱۸۹۴-۱۹۱۸ ==== ۱۹۶۵-
**** ۱۷۰۰- قرون وسطی ۱۸۲۳-۱۸۸۶ **** ۱۹۲۳-۱۹۶۱

of chemistry And Physics, CRC Press.

- 4, O. N. Greenwood & Earnshaw, chemistry. of the Elements, Pergamon Press, 1984.
- 5, Andors, E. & Ebihare. M. , Solar system abundances. of the Elements. Vol. 46, 1982.
- 6, Vivi Ringnes, J. Chem. Educ., 1939, 66, 731.

پانوشتها

- 1, Wells , A. F. m Structural Inorganic Chemistry, Onford University Press, 1984.
- 2, Wagman, D, D. er al, The NBS tables of Chemical thermodynamic Properties, 1982.
- 3, Weast, R. C. (Editor), 1984, C. R. C. Handbook

آزمون شیمی
گروه
آزمایشی علوم تجربی
سال تحصیلی ۲۰۰۱-۲۰۰۲
(مرحله اول)

۲- هیبریداسیون اربیتالهای اتم در PH_4^+ با هیبریداسیون اربیتالهای اتم مرکزی در کدام ترکیب یکسان است؟

(۱) BCl_3 (۲) PF_5 (۳) SF_4 (۴) NH_3

۳- از سرد کردن گوگرد مذاب در بوتله، کدام نوع گوگرد به دست می آید؟

(۱) گل گوگرد (۲) گوگرد بی شکل

(۳) گوگرد منشوری (۴) گوگرد هشت وجهی

۴- عنصر رادیوآکتیو و بسیار کمیاب گروه ششم، چه نام دارد؟

(۱) استانتین (۲) پولونیم (۳) تالیم (۴) رادیم

۵- در گروه هالوژنها، با افزایش عدد اتمی، از میزان کدام ویژگی (یا خاصیت) کاسته می شود؟

(۱) الکترونگاتیوی (۲) شمع اتمی

(۳) شمع آنیونی (۴) نقطه ذوب

۶- قسمت عمده برم، برای تهیه کدام جسم به کار می رود؟

(۱) آب برم (۲) اسید برمیدریک

(۳) برمیداتیل (۴) برمیداتیلن

۷- از واکنش نشادر با آهک، کدام ماده به دست می آید؟

(۱) نیدروکسید کلسیم (۲) آمونیاک

(۳) نینروژن (۴) نیتريد کلسیم

۸- رسوب زله ای که از ریختن اسید بر روی Na_2SiO_3 حاصل می شود، کدام است؟

(۱) اسید سیلیسیک (۲) سیلیس بی شکل

(۳) سیلیسیم (۴) کوارتز

۹- نام $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CHCl} - \text{CH}_3$ به روش ایوپاک کدام است؟

(۱) ۳-کلرو-۲-متیل بوتان

(۲) ۲-کلرو-۳-متیل بوتان

(۳) ۲-متیل-۳-کلرو بوتان

(۴) ۳-متیل-۲-کلرو بوتان

۱۰- کدام تیدروکربن از دسته اولقینها است؟

(۱) C_4H_6 (۲) C_4H_{10} (۳) C_5H_8 (۴) C_5H_{10}

۱- عددهای اتمی عنصرهای A و B به ترتیب برابر ۱۹ و ۳۵ است. فرمول ماده ای که از ترکیب آنها حاصل می شود، کدام است؟

(۱) AB_2 (۲) A_2B (۳) A_2B (۴) AB

۱۱- کدام جسم در دمای پایین تر می جوشد؟

- (۱) پنتان نرمال (۲) ایزوپنتان
(۳) ایزوبوتان (۴) بوتان نرمال

۱۲- کدام ترکیب ایزومر (ارتو، متا و پارا) ندارد؟

- (۱) منونیتر و آیلین (۲) منونیتر و بنزن
(۳) منونیتر و تولوئن (۴) منونیتر و فنل

۱۳- حدود ۷۵ درصد معادان الکلی، دچار کدام عارضه اند؟

- (۱) اختلال مرکز کنترل رفتار در مغز
(۲) اختلال اعصاب تنگ و گشاد کننده رگهای پوست
(۳) پیدایش زخم معده
(۴) نورم بافتهای کبدی

۱۴- خاصیت اسیدی کدام ترکیب بیشتر است؟

- (۱) ۲، ۴، ۶-تری برموفنل
(۲) ۲، ۴، ۶-تری نیتروفنل
(۳) پارانیتروفنل
(۴) متانیتروفنل

۱۵- $C_nH_{2n}O_2$ فرمول عمومی کدام دسته از ترکیبات است؟

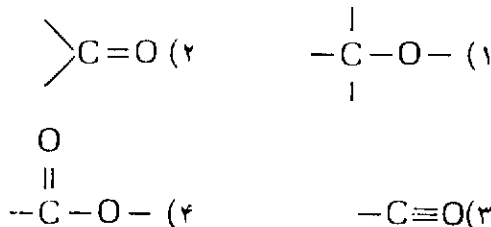
- (۱) آلدئیدها (۲) الکلها (۳) استرها (۴) ستنها

۱۶- اسید استیک در واکنش با کدام جسم عامل OH خود را

شُرکت می دهد؟

- (۱) اتانل (۲) سدیم (۳) سود (۴) کلر

۱۷- فرمول گروه کربنیل در ترکیبهای آلی، کدام است؟



۱۸- گزینه مناسب برای تکمیل عبارت زیر کدام است؟

«نمکهای سدیم اسیدهای چرب از نمکهای پتاسیم مربوط ...
و حلالیت آنها در آب ... است.»

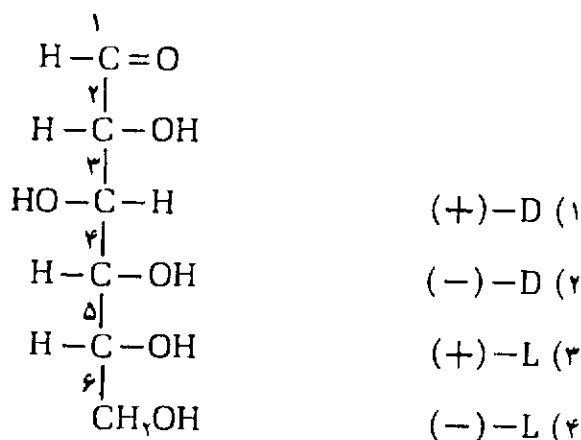
- (۱) پاک کننده تر - بیشتر (۲) سفت تر - کمتر
(۳) قلیایی تر - کمتر (۴) نرم تر - بیشتر

۱۹- اگر K_b آمونیاک برابر $1/8 \times 10^{-5}$ باشد، K_b متیل

آمین کدام است؟

- (۱) $4/4 \times 10^{-4}$ (۲) 1×10^{-5}
(۳) $4/4 \times 10^{-10}$ (۴) 1×10^{-7}

۲۰- فرمول زیر به کدام ایزومر نوری گلوکز تعلق دارد؟



۲۱- گل حفاری فاقد کدام نقش است؟

- (۱) بیرون کشیدن خاک و خورده سنگها
(۲) جلوگیری از ریزش دیواره چاه
(۳) خارج کردن نفت خام از چاه
(۴) خنک نگه داشتن سر مته حفاری

۲۲- کدام پولیمر، نوعی کاتوجوی مصنوعی است؟

- (۱) ارلون (۲) نفلون
(۳) نوپرن (۴) نایلون

۲۳- از واکنش ۰/۰۱ مول اتانل با برمید هیدروژن، چند گرم

ماده آلی تشکیل می شود؟

(Br = ۸۰ و C = ۱۲ و H = ۱)

- (۱) ۱/۰۳ (۲) ۱/۰۹
(۳) ۱/۲۱ (۴) ۱/۳۵

۲۴- اسیدی که ضمن تشکیل ۰/۱ مول کلرال (از واکنش کلر

با استالندئید) حاصل می شود، به وسیله چند مول نیدروکسید
سدیم خنثی می شود؟

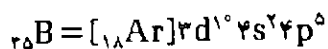
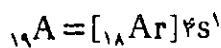
- (۱) ۰/۱ (۲) ۰/۲ (۳) ۰/۳ (۴) ۰/۴

۲۵- برای تبدیل ۰/۲ مول وینیل استیلن به بوتادیان، چند

گرم هیدروژن لازم است؟

- (۱) ۰/۱ (۲) ۰/۲ (۳) ۰/۴ (۴) ۰/۶

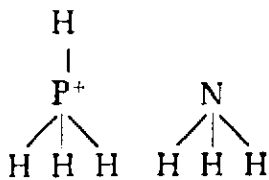
۱- آرایش الکترونی عنصر A و B عبارتند:



عنصر A از گروه فلزات قلیایی و عنصر B جزو هالوژنهاست و در گروه هفتم قرار دارد. فرمول ماده حاصل از ترکیب دو عنصر مزبور AB می باشد زیرا عنصر A که نخستین انژی یونیزاسیون آن کم است می تواند با از دست دادن یک الکترون و انتقال آن به تراز ظرفیت عنصر B (که توانایی جذب یک الکترون را دارد) ترکیبی به فرمول AB تشکیل دهد. با مراجعه به جدول تناوبی می توان دانست که عنصر A پتاسیم و عنصر (B) برم است.

۲- هیبریداسیون اتم فسفر در یون فسفونیم PH_4^+ از نوع sp^3 بوده و با هیبریداسیون اربیتالهای عنصر نیتروژن در آمونیاک یکسان است.

لازم به تذکر است که هیبریداسیون اربیتالهای اتم مرکزی در BCl_3 از نوع sp^2 و در pF_5 و SF_6 از نوع sp^3 است.



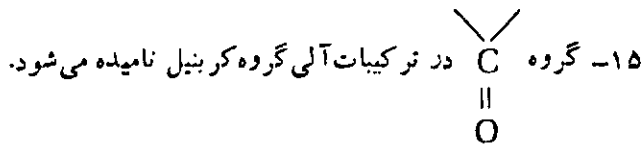
۳- پولونیم آخرین عنصر گروه ششم بوده رادیوآکتیو و بسیار کمیاب است. باید دانست استاتین، تالیم، و رادیم از عناصر رادیوآکتیو و به ترتیب مربوط به گروههای (VIII) و (V) و (II) می باشند.

۴- در گروه هالوژنها با افزایش عدد اتمی به علت زیاد شدن تعداد ترازهای الکترونی و اثر پوششی ترازهای مابین، بار مؤثر هسته به تراز ظرفیت کاهش یافت و موجب کاهش الکترونگاتیوی می شود.

۵- برم به طور عمده برای تولید برمیداتیلن مصرف می شود این ماده به بنزین افزوده می شود تا سرب موجود در بنزین را (که به صورت تترا اتیل سرب به بنزین افزوده می شود) به صورت برمید سرب فرار از موتور خارج کند.

حام امینی

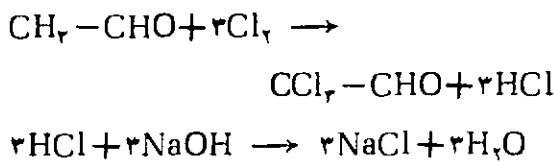
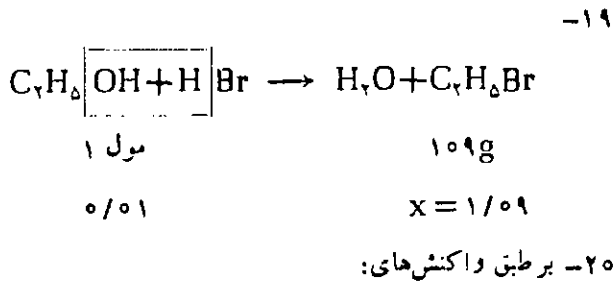
پاسخ
آزمون شیمی
گروه
آزمایشی علوم تجربی
سال تحصیلی ۲۰-۲۱
(مرحله اول)



۱۶- با توجه به اینکه قدرت فلایایی متیل آمین (به علت اثر القایی مثبت گروه متیل) از آمونیاک بیشتر است K_b مربوط به متیل آمین نیز از K_b آمونیاک بیشتر است.

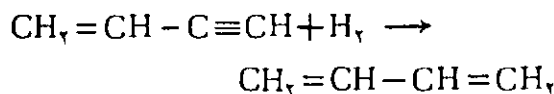
۱۷- ترکیب مورد نظر که در آن OH متصل به کربن شماره (۵) (اولین کربن نامتقارن از پایین) که در سمت راست است ایزومر D نامیده می‌شود و دستگاه پلاریمتر نشان می‌دهد که این جسم راست گردان است.

۱۸- نوپرن که از پلیمریزاسیون کلروپرن حاصل می‌شود نوعی کائوچوی مصنوعی است.



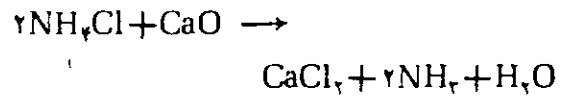
به ازاء تشکیل يك مول کلرال سه مول کلرید هیدروژن حاصل می‌شود که با ۳ مول هیدروکسید سدیم خنثی می‌گردد بنابراین اسید حاصل از تشکیل ۱/۵ مول کلرال می‌تواند ۳/۵ مول سود را خنثی کند.

۲۱- بر اساس واکنش:

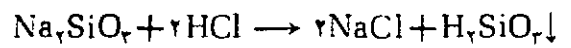


هر مول وینیل استیلن با يك مول (۲ گرم هیدروژن) يك مول بوتادیان تولید می‌کند بنابراین ۲/۵ مول وینیل استیلن با ۴/۵ گرم هیدروژن به بوتادیان تبدیل می‌شود.

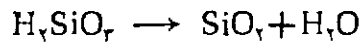
۷- از واکنش کلرید آمونیم (نشادر) با آهک طبق واکنش زیر آمونیاک حاصل می‌شود:



۸- از واکنش اسیدها بر روی سیلیکات سدیم Na_4SiO_4 طبق واکنش زیر اسید سیلیسیک حاصل می‌شود.



لازم به تذکر است که این اسید در اثر گرما به صورت زیر تجزیه می‌شود:



علت تجزیه شدن را زیاد بودن انرژی پیوندها در SiO_2 می‌توان دانست.

۹- اولفینها (آلکنها) فرمول کلی C_nH_{2n} را دارند، باید دانست که اولفین به معنی روغن ساز است زیرا ترکیبات هالوژن دار آنها چرب مانند و روغنی شکل است.

۱۰- در آلکانها هر چه تعداد کربن کمتر و تعداد چه شاخه بیشتر باشد نقطه جوش در فشار یکسان پایین تر است.

۱۱- چون در بنزن تمام هیدروژنها در وضعیت یکسانی هستند ترکیب يك جانشینی بنزن ایزومر ندارد. لازم به یادآوری است که ترکیبات مربوط به گزینه‌های (۱) و (۳) و (۴) ترکیبات دو جانشینی بنزن بوده و هر کدام دارای سه ایزومر ارتو، متا و پارا می‌باشند.

۱۲- گروههای الکترونگیر که به جای هیدروژنهاي هسته بنزنی در فنل قرار گیرند قدرت الکترونگیری حلقه بنزنی را از عامل فنلی بیشتر کرده و قدرت اسیدی آنرا افزایش می‌دهند و هر چه قدرت الکترونگیری گروه جانشین شده بیشتر و تعداد آنها نیز بیشتر باشد اثر آن در افزایش قدرت اسیدی بیشتر است.

۱۳- $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ فرمول عمومی استرها و اسیدهای یکظرفیتی سیر شده خطی است.

۱۴- در واکنش استری شدن که در آن اسیدهای کربوکسیلیک با الکلها واکنش می‌دهند اسید عامل OH - خود را در واکنش شرکت می‌دهد.



دکتر علی سیدی
دانشیار دانشگاه تهران

با ایزوتوپهای ^{12}C و ^{13}C از طریق چرخه طبیعی CO_2 مخلوط می شود. سرعت از بین رفتن ^{14}C به وسیله رابطه زیر توصیف می شود ($N =$ تعداد اتمهای ^{14}C ؛ $t =$ زمان؛ $\lambda =$ ثابت از بین رفتن):

$$\text{سرعت از بین رفتن} = -\frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N \quad (1)$$

اگر از (۱) انتگرال بگیریم، قانون سرعت مشهور (۲) برای از بین رفتن رادیوآکتیوی به دست می آید:

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad (2)$$

پرسشهای نظری

شیمی معدنی ۱

(۱۸ امتیاز)

(۱) عنصر کربن از ایزوتوپهای پایدار ^{12}C (۹۸/۹۰ اتم درصد) و ^{13}C (۱/۱۰ اتم درصد) تشکیل شده است. افزون بر این، کربن شامل جزء کوچکی از رادیوایزوتوپ ^{14}C (نیم عمر $t_{1/2} = 5730$ سال) نیز می باشد که پیوسته در آتمسفر زمین به وسیله اشعه کیهانی به صورت CO_2 تشکیل می شود. ^{14}C

$N_0 =$ تعداد اتمهای ^{14}C در $t = 0$ است.

شیمی معدنی II

(۲۷ امتیاز)

پیش از آغاز این قرن، لودویگ موند Ludwig Mond کشف کرد که نیکل به صورت ذرات بسیار ریز با مونوکسید کربن واکنش می دهد و تراکربونیل نیکل، $Ni(CO)_4$ ، که مایعی بیرنگ و بسیار فرار است، تشکیل می شود. ترکیب درصد $Ni(CO)_4$ مثالی از قاعده گاز نجیب «قاعده ایان EAN» به دست می دهد.

الف) از قاعده هجده الکترونی (قاعده گاز نجیب) استفاده کنید و فرمول کربونیل های دوتایی Fe^0 و Cr^0 را پیش بینی کنید.

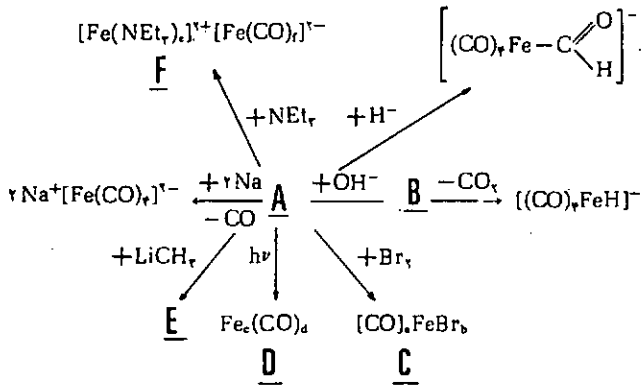
ب) قاعده هجده - الکترونی چه ترکیب درصدی را برای ساده ترین ترکیب دوتایی کروم (۰) - نیتروزیل پیش بینی می کند؟

ج) توضیح دهید که چرا Mn^0 و Co^0 کمپلکسهای موسوم به کربونیل تک هسته از نوع $M(CO)_x$ ($M = فلز$) تشکیل نمی دهند، بلکه ترکیبهایی با پیوند فلز - فلز به وجود می آورند.

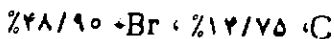
د) ساختارهایی برای $Mn_7(CO)_{10}$ و $Ni(CO)_8$ پیشنهاد کنید.

ه) پاسخ بدهید که $V(CO)_6$ و ترکیبهای یاد شده در بندهای الف) و د) دیامگنتیک هستند یا پارامگنتیک؟

و) چرا اتصال لیگاندهای مونوکسید کربن با فلزها خیلی محکمتر از اتصال این لیگاندها با بور در ترکیبهای اضافی بورانی (مثلاً R_3B-CO ؛ $R =$ بنیان آلکیل) است؟
 ز) ترکیب درصد ترکیبهایی را که در طرح واکنش زیر با $A-F$ مشخص شده اند، تعیین کنید:



۱) دارای تجزیه عنصری زیر است:



الف) رابطه ریاضی موجود بین پارامترهای λ و $t_{1/2}$ (نیمه عمر) کدام است؟

ب) سرعت از بین رفتن کربن که بخشی از چرخه طبیعی CO_2 می باشد، برابر $13/6$ تجزیه در دقیقه، به ازاء یک گرم کربن، به دست آمده است. وقتی گیاهی (مثلاً یک درخت) می میرد، دیگر در چرخه CO_2 مشارکت ندارد. در نتیجه، سرعت از بین رفتن کربن کاهش می یابد. در سال ۱۹۸۳، سرعت از بین رفتن کربن برای یک تکه چوب، متعلق به یک کشتی و ایکنینگها، $12/0$ تجزیه رادیوآکتیوی در دقیقه، به ازاء یک گرم کربن، اندازه گرفته شده است. درختی که این تکه چوب در ابتدا متعلق به آن بوده است، در چه سالی قطع شده است؟

ج) فرض کنید که اشتباه محاسبه در سرعت از بین رفتن $12/0$ تجزیه رادیوآکتیوی در دقیقه، به ازاء یک گرم کربن، $\pm 0/2$ تجزیه رادیوآکتیوی در دقیقه، به ازاء یک گرم کربن، باشد. اشتباه محاسبه در سن چوب مورد بررسی در بند ب چقدر است؟

د) نسبت ایزوتوپی $^{14}C/^{12}C$ کربن که در چرخه طبیعی CO_2 مشارکت دارد، چقدر است؟ (۱ سال = ۳۶۵ روز)

۲) عنصرهای استرونیسم و روییدیم دارای ترکیب درصد ایزوتوپی زیر می باشند:

استرونیسم: $^{86}Sr = 9/86\% ; ^{84}Sr = 56/50\%$

$^{88}Sr = 82/58\% ; ^{87}Sr = 7/00\%$

(این ایزوتوپها همگی پایدارند).

روییدیم: $^{85}Rb = 72/17\%$ (پایدار)

$^{87}Rb = 27/83\%$

(رادیوآکتیو؛ $t_{1/2} = 4/7 \times 10^{10}$ سال)

از بین رفتن رادیوآکتیوی ^{87}Rb موجب به وجود آمدن ^{87}Sr می شود. در گرین لند، نوعی گنیس gneiss (= سنگ معدن سیلیکاتی) یافت می شود که شامل استرونیسم و روییدیم است.

الف) رابطه ای که تشکیل ^{87}Sr از ^{87}Rb را به صورت تابعی از زمان توصیف کند، کدام است؟

ب) فرض کنید که نسبت ایزوتوپی $^{87}Sr/^{86}Sr$ (تعیین شده به وسیله طیف نگار جرمی) و نسبت ایزوتوپی $^{87}Rb/^{86}Sr$ برای این گنیس معلوم باشد. رابطه ریاضی که به آن وسیله بتوان سن این گنیس را محاسبه کرد، کدام است؟

۲) D شامل Fe^{3+}/Fe^{2+} است؛ جرم مولکولی آن $363/8^{a.m.u.}$ است.

۳) برای سنتز F مقداری تری اتیل آمین اضافی به کار برده شده است. F شامل $C\%57/82$ و $N\%10/11$ است.

ح) چرا در واکنش تسهیم نامتناسب (داده شده در بند ز)، ترکیب F تشکیل شده است و ایزومر ترکیب درصدی آن $[Fe(CO)_5]^{2+} + [Fe(NEt_3)_6]^{2-}$ تشکیل نشده است؟

ط) قاعده هجده - الکترونی، در مورد ترکیبی که از عنصر کروم و بنزن تهیه شده، نیز صادق است.

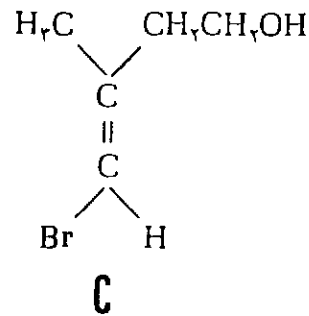
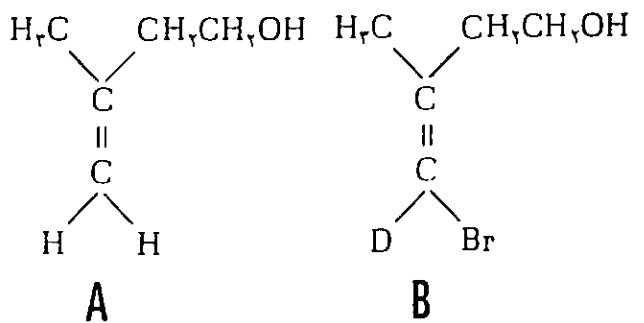
ط - ۱) ساختار این کمپلکس را رسم کنید.

ط - ۲) از واکنش گرد آهن با سیکلوپنتادیان چه کمپلکسی (فرمول؟) تهیه می شود؟ معادله شیمیایی تشکیل شدن آن را بنویسید. ساختار این کمپلکس را رسم کنید.

شیمی آلی I

(۱۸ امتیاز)

یکی از پروتونهای متیلن در پیوند دوگانه ترکیب A را بطور گزینشی به وسیله دوتریم جانشین کرده اند. وقتی بر آن برم بیافزایند و سپس از آن برمید هیدروژن جدا سازند، محصول دو تریمر دار B و محصول بدون - دوتریم C به دست می آید:



الف) با تکیه بر محصولهای به دست آمده از این واکنش،

چه آرایشی برای ترکیب A موندوتریم دار پیشنهاد می کنید؟ (باسخ به این پرسش مستلزم نوشتن فرمول واکنش و توضیحی مختصر در این مورد است که چرا فقط B و C تشکیل شده اند).

ب) با ترکیب A بدون - دوتریم شروع کنید و روشی برای تشکیل فضا - گزین ترکیب A، موندوتریم دار ارائه دهید.

شیمی آلی II

(۲۷ امتیاز)

هیدروکربن A، که از دیدگاه تکنیکی جالب توجه است و شامل ۵ اتم کربن می باشد، با دایمر کردن آن از نخستین برش تقطیر نفت جدا شده است. دایمر کردن A با گرم کردن برش C_5H_{10} تا $140-150^\circ C$ تحت فشار، یا با گرم کردن این برش به مدت چندین ساعت در $100^\circ C$ انجام می شود. هیدروکربن A دوباره در $20^\circ C$ به دست می آید. وقتی A را در یک محلول تامپون (بافر buffer) با pH خنثی، در $20^\circ C$ ، در دی کلرومتان، تحت تأثیر اسید پراکسی اتانویک (اسید پراکسی استیک) قرار می دهند، B به دست می آید. B، در واکنش با محلول کربنات سدیم آبی، دوایزومر C و D ($C_5H_8O_2$) را به وجود می آورد. در محصول اصلی C، از دیدگاه فضا - شیمیایی، پنج اتم کربن متفاوت وجود دارد. C یک مخلوط راسمیک است.

الف) فرمولهای A، B، C و D را به طوری که روابط فضا - شیمیایی آنها را نشان دهد، بنویسید.

ب) نام واکنش شیمیایی مورد استفاده در روش جداسازی بالا چیست؟

ج) در واکنش دایمر شدن، کدام قواعد فضا - شیمیایی رعایت می شود؟

د) ساختارهای محصول دایمر شدن را نشان دهید.

ه) مکانیسم تشکیل C و D را از B بنویسید.

و) چه نوع ایزومری در مورد C و D رعایت می شود؟

ز) از دیدگاه نظری، چند ایزومر فضایی برای C و D امکان پذیر است؟ فرمولهای ساختمانی هر یک را بنویسید و

روابط فضا - شیمیایی آنها را نشان دهید.

شیمی فیزیک I

(۱۸ امتیاز)

یک اسید ضعیف با غلظت کلی 10^{-2} mol/l در $210 \times$ در یک تامپون (بافر) با $\text{pH} = 8.80$ حل شده است. آنیون A^{-} مربوط به این اسید رنگی است و دارای ضریب جذب مولی ده تایی (ε) برابر با $2.1 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ می باشد. لایه ای از این محلول با ضخامت 1.0 cm ، 60% از شدت نور ورودی I_0 را جذب می کند.

الف) معادله ای که خاموشی را به ضخامت لایه جاذب ربط می دهد، کدام است؟

ب) غلظت آنیون اسید در محلول تامپون (بافر) چقدر است؟ (دو رقم با معنی)

ج) pKa این اسید چقدر است؟

شیمی فیزیک II

(۳۷ امتیاز)

15 cm^3 از یک هیدروکربن گازی را با 120 cm^3 اکسیژن مخلوط کسره و سوزانده اند. بعد از واکنش، گازهای حاصل را با محلول آبی غلیظ KOH تکان داده اند. بخشی از گازها به طور کامل جذب می شود ولی $67/5 \text{ cm}^3$ گاز باقی می ماند. دما و فشار این گاز همان دما و فشار مخلوط اولیه قبل از سوختن است.

الف) ترکیب درصد گاز باقی مانده چیست؟ توضیح دهید.

ب) تغییر مقدار جسم به ازاء هر مول هیدروکربن C_xH_y ، وقتی این هیدروکربن به طور کامل سوخته باشد، چقدر است؟

ج) فرمول شیمیایی هیدروکربن مورد استفاده در این آزمایش چیست؟ مراحل محاسبه را نشان دهید.

بیوشیمی I

(۱۸ امتیاز)

اسید داکسی ریبونوکلئیک (DNA) معرف برنامه ژنتیک تمام موجودات زنده است. برنامه ژنتیک انسان به 23 کروموزوم تقسیم می شود.

الف) جرم یک رشته DNA را که از زمین تا ماه کشیده شده باشد $(340/000 \text{ Km})$ بر حسب گرم حساب کنید. جرم

10^{-18} g معرف $1/000$ جفت نوکلئوتید است.

یک جفت نوکلئوتید (جفت باز) دارای طول 0.34 nm است.

ب) تخمین بزنید که چند جفت نوکلئوتید در یک مجموعه کروموزومی انسان گرد آمده است؟ (سلولهای انسان می توانند $50/000$ پروتئین مختلف سنتز کنند، که به طور میانگین به اندازه 300 آمینواسید طول دارند، فقط 2% DNA در سنتز پروتئینها مشارکت می کند).

ج) DNA متعلق به باکتریوفاژ M_{13} دارای ترکیب درصد بازی زیر است:

A: 23 ، T: 36 ، G: 21 ، C: 20 مول درصد

این ترکیب درصد بازی، در مورد ساختار DNA، چه اطلاعاتی در اختیار می گذارد؟

بیوشیمی II

(۱۸ امتیاز)

ترتیب آمینو اسیدهای موجود در یک پپتید را می توان با کمک توأم روشهای شیمیایی و آنزیمی تعیین کرد. پپتید مورد نظر در بدن انسان به عنوان مسکن درد عمل می کند.

۱- هیدرولیز این پپتید، در اسید کلریدریک M_6 ، در 110°C ، و به دنبال آن تجزیه آمینواسیدهای آزاد شده، نسبت مولی Gly، Leu، Phe و Tyr را برابر $1:1:1:2$ به دست داد. Phe و Tyr از آمینواسیدهای آروماتیک به شمار می روند.

۲- وقتی این پپتید با 2 ، 4 -دی نیتروفلوئورو بنزن (DNFB) واکنش داد و سپس هیدرولیز شد و به روش کروماتوگرافی تفکیک گردید. مشتقی از تیروزین به دست داد.

۳- از هیدرولیز جزئی این پپتید با شیموتریپسین، Leu، Tyr و یک پپتید کوچکتر به دست آمد. بعد از هیدرولیز پپتید اخیر، Phe و Gly با نسبت $1:2$ شناسایی شد. شیموتریپسین یک پروتناز است که پیوند پپتیدی بعد از یک آمینو اسید آروماتیک را می شکند.

الف) ترتیب آمینو اسیدها را از روی اطلاعات داده شده تعیین کنید.

ب) فرمولهای ساختمانی مشتقات DNFB - و دانسیل تیروزین را بنویسید. کلرید دانسیل عبارت است از کلرید

(۱ امتیاز) $\lambda = \frac{\ln^{\circ}}{t_{1/2}}$

(ب) $t = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \times \ln(N_0/N) = \frac{5730}{0.693}$

$\times \ln(13/6/12/10) = 1035$ سال

این درخت ۱۰۳۵ سال قبل، یعنی در

سال $(1983-1035) = 948$

قطع شده است.

(۳ امتیاز) $t = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \times \ln(N_0/N)$ (ج)

برای $t = 1035$ ، $N_0/N = 13/6/12/10$ سال به دست می آید.

برای $t = 898$ ، $N_0/N = 13/6/12/2$ سال به دست می آید.

برای $t = 1174$ ، $N_0/N = 13/6/11/8$ سال به دست می آید.

بنابراین، درخت مورد نظر،

۱۰۳۵ (۱۳۷- / +۱۳۹) سال قبل قطع شده است. (۲ امتیاز)

(د) $N = \frac{13/6 \times t_{1/2}}{\ln 2}$

$= \frac{13/6 \times 5730 \times 365 \times 24 \times 60}{0.693}$

$= 5/91 \times 10^{10}$ کربن /g اتم ^{14}C

$1g \cong 1/989g$ ^{12}C

$0/989g$ $^{12}C \cong \frac{0/989}{12} \times 6/023 \times 10^{23}$

اتم ^{12}C

(۴ امتیاز) $^{12}C/^{14}C = \frac{0/989 \times 6/023 \times 10^{23}}{12 \times 5/91 \times 10^{10}}$

$= 8/40 \times 10^{11} : 1$

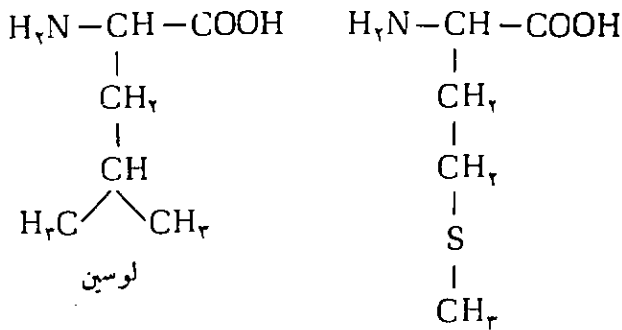
(۲- الف) (امتیازهای ارزشیابی)

معادله (۲) از بین رفتن ^{87}Rb را توصیف می کند.

$^{87}Rb = ^{87}Rb \cdot e^{-\lambda \cdot t}$

۵- (N ، N) -دی متیل آمینو) - نفتالن سولفونیل. امتیاز
دانسیل دار کردن در مقایسه با روش DNFB کدام است؟

(ج) در یک پتید مشابه که همین نوع فعالیت بیولوژیکی را از خود نشان می دهد، لوسین به وسیله متیونین جانشین شده است. با نکیه بر ساختارهای شیمیایی این دو آمینو اسید، توضیح دهید که چرا جانشین کردن این دو آمینو اسید، بدون از بین رفتن فعالیت بیولوژیکی، امکان پذیر است؟ لوسین و متیونین دارای ساختارهای زیر می باشند:



متیونین



پاسخ به پرسشهای نظری و ارزشیابی آنها

شیمی معدنی I

(امتیازهای ارزشیابی)

۱- الف) این رابطه عبارت است از:

Co...Co پیوند و پلهای CO- : $Co_4(CO)_8$ (امتیاز ۱)

ه) شش ترکیب؛ برای هر پاسخ درست $\frac{1}{4}$ امتیاز

(۳ امتیاز)

و) توضیح با استفاده از «مفهوم پس پیوند» (۴ امتیاز)

ز) شش ترکیب؛ برای هر پاسخ درست $\frac{1}{4}$ امتیاز

(۳ امتیاز)

ح) این نتیجه از توانایی متفاوت NET_4 و CO در تشکیل پس پیوند ناشی می‌شود. (۳ امتیاز)

ط - ۱) فرمول ساختمانی دی‌بنزن کروم (۱ امتیاز)

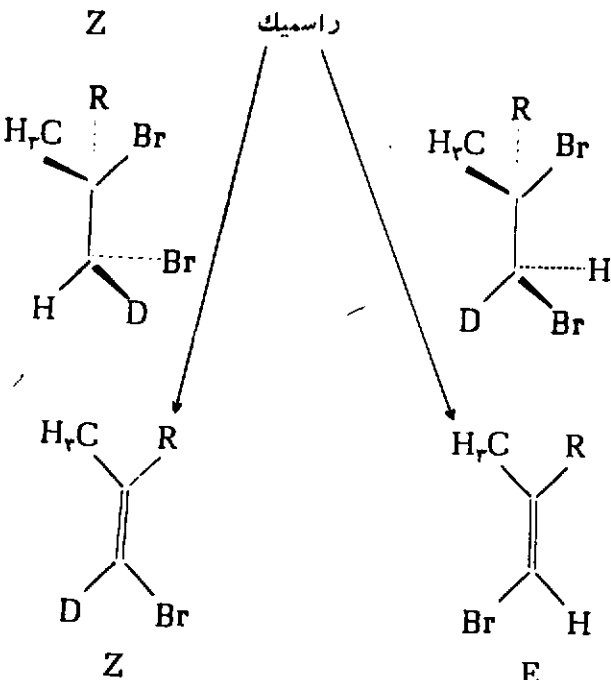
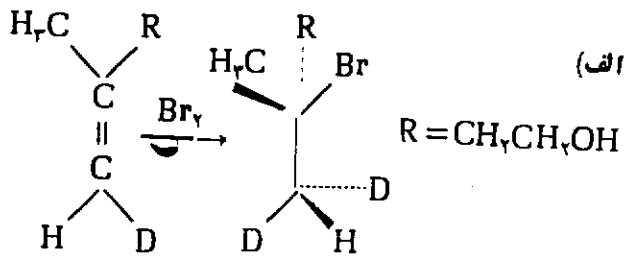
ط - ۲) ساختار فروسن (۲ امتیاز)

فرمول، معادله شیمیایی (۲ امتیاز)

(جمع: ۲۷ امتیاز)

شیمی آلی I (پاسخها)

(امتیازهای ارزشیابی)



نماد (سمبول) ^{87}Rb نمایانگر تعداد اتمهای این ایزوتوپ (نوکلید Nuclide) است. در نتیجه، برای تشکیل ^{87}Sr از ^{87}Rb معادله زیر به دست می‌آید:

$$^{87}Sr = ^{87}Rb_0 - ^{87}Rb = ^{87}Rb \cdot e^{\lambda \cdot t} - ^{87}Rb$$

(الف) $= ^{87}Rb(e^{\lambda \cdot t} - 1)$ (۳ امتیاز)

ب) تشکیل رادیوژنیک (ایزوتوپ رادیوآکتیو) ^{87}Sr از معادله (الف) پیروی می‌کند. باید به این نکته توجه داشت که در زمان $t = 0$ ، یعنی هنگامی که سنگ معدن تشکیل شده است، از پیش مقداری استرونیسم غیر رادیوآکتیو در آن موجود بوده است:

$$^{87}Sr = (^{87}Sr)_0 + ^{87}Rb(e^{\lambda \cdot t} - 1)$$

(ب) (۲ امتیاز)

نسبت ایزوتوپی $^{87}Sr/^{86}Sr$ به وسیله معادله زیر توصیف می‌شود:

$$^{87}Sr/^{86}Sr = (^{87}Sr/^{86}Sr)_0 + ^{87}Rb/^{86}Sr(e^{\lambda \cdot t} - 1)$$

(ج)

نسبت ایزوتوپی $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ از ترکیب درصد ایزوتوپی استرونیسم نتیجه می‌شود. زمان t در معادله (ج) با سن گنیس مطابقت می‌کند.

(۳ امتیاز)

(جمع: ۱۸ امتیاز)

شیمی معدنی II

(امتیازهای ارزشیابی)

الف) فرمول $Fe(CO)_5$ (۱ امتیاز)

فرمول $Cr(CO)_6$ (۱ امتیاز)

ب) فرمول $Cr(NO)_4$ (۱ امتیاز)

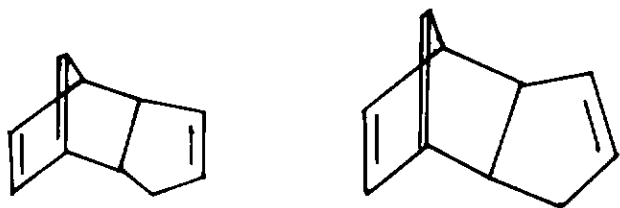
ج) توضیح با استفاده از تعداد الکترونهاى فرد در اجزاء $Co(CO)_4$ و $Mn(CO)_5$ (۲ امتیاز)

د) $Ni(CO)_4$: آرایش هندسی چهاروجهی (۱ امتیاز)

$Mn(CO)_5$: $Mn_2(CO)_{10}$ هشت وجهی - ساختاری که دارای يك پیوند $Mn \cdots Mn$ است. (۱ امتیاز)

جهت گیری نسبی (کنفورماسیون) گروههای کربونیل (۱ امتیاز)

(د)

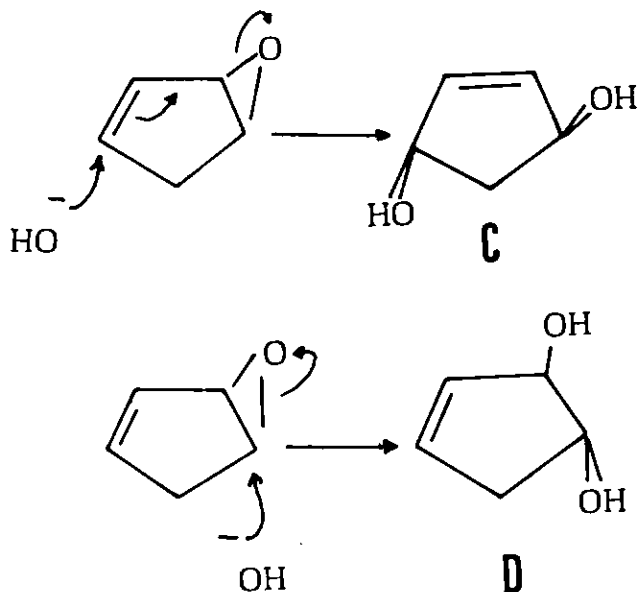


اندو endo

اگزو exo

(۳ امتیاز)

ه) از طریق واکنش S_N2' تشکیل می‌شود. این واکنش می‌تواند به یک محصول سیس یا ترانس منجر شود. و چون **C** کایرال است، محصول ترانس می‌شود. **D** از طریق واکنش S_N2 تشکیل می‌شود.



(۶ امتیاز)

و) **C** و **D** ایزومرهای ساختمانی به شمار می‌روند.

(۲ امتیاز)

ز) دو دیاستریومر (سیس و ترانس) از **C** وجود دارد.

فرم ترانس کایرال است، یعنی دارای یک جفت انانتیومراست. فرم سیس کایرال نیست (کاهش تعداد ایزومرهای فضایی به علت تقارن ساختمانی است، یعنی فرم مزو). **D** دو دیاستریومر تشکیل می‌دهد و هر دو کایرال هستند.

افزایش از طریق افزایش ترانس (پشت‌ورو *antarafacial*) انجام می‌شود. حذف HBr از طریق مکانیسم $E2$ نیز مستلزم آرایش گرفتن H و Br به صورت هم صفحه - آنتی *Anti-Periplanar* (ترانس) است. محصولهای داده شده در این پرسش فقط از ترکیب اضافی با آرایش Z تشکیل می‌شوند.

(۱۲ امتیاز)

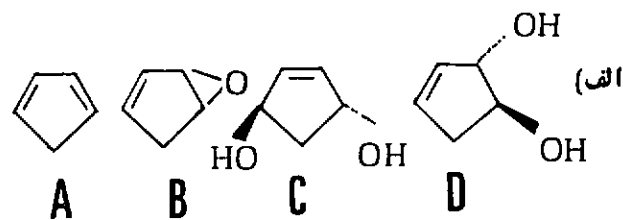
ب) افزایش برم به **A** و سپس حذف برمید هیدروژن از آن، دو برمواولفین ایزومر E و Z را به وجود می‌آورد که باید از یکدیگر جدا شوند. جانشین کردن برم با دو تریم در ایزومر Z و تبدیل آن به **A**، تحت تأثیر یک فلز (بهرتر است: $Na/t-BuOD$) در شرایطی انجام می‌شود که آرایش محفوظ بماند.

(۶ امتیاز)

(جمع: ۱۸ امتیاز)

شیمی آلی II

(امتیازهای ارزشیابی)



راسمیک (۱ امتیاز) راسمیک (۱ امتیاز)

(۲+۱ امتیاز) (۲+۱ امتیاز) (۸ امتیاز)

ب) واکنش دیلز-آلدر، افزایش حلقوی (۲+۲)

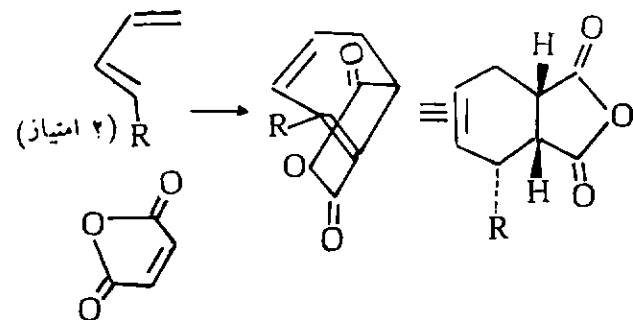
(۲ امتیاز)

ج) افزایش سیس = افزایش رودرو *Suprafacial*

نسبت به دیان و دیانوفیل.

قاعده اندو endo: گروه استخلافی موجود در دیانوفیل

بیشتر به سوی دیان جهت می‌گیرد. برای مثال:

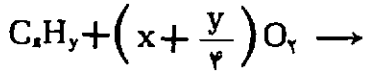


(۲ امتیاز)

شیمی فیزیک II

الف) گاز باقی مانده اکسیژن است زیرا محصولهای سوختن یعنی CO_2 و H_2O ، به طور کامل در محلول KOH غلیظ جذب می‌شوند. (۴ امتیاز)

ب) معادله استوکیومتری کلی برای سوختن کامل هیدروکربن C_xH_y عبارت است از:

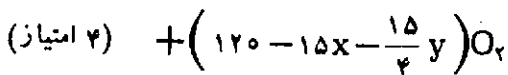
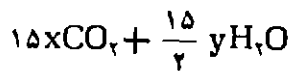
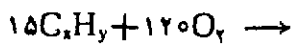


تغییر مقدار جسم به ازاء هر مول C_xH_y عبارت است از:

$$\left[x + \frac{y}{4} - \left(1 + x + \frac{y}{4}\right)\right] \text{mol}$$

$$= \left(\frac{y}{4} - 1\right) \text{mol} \quad (۵ \text{ امتیاز})$$

ج) معادله تبدیل شیمیایی برای شرایط تجربی داده شده عبارت است از:



برای اکسیژن باقی مانده:

$$(I) \quad 120 - 15x - \frac{15}{4}y = 67/5$$

(۴ امتیاز)

و برای موازنه کلی مقدار جسم:

$$(II) \quad 15x + \frac{15}{4}y + 67/5$$

$$= 15 + 120 + 15\left(\frac{y}{4} - 1\right) \quad (۳ \text{ امتیاز})$$

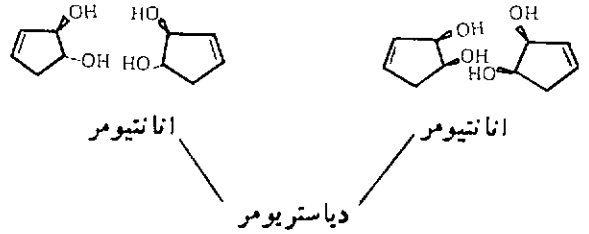
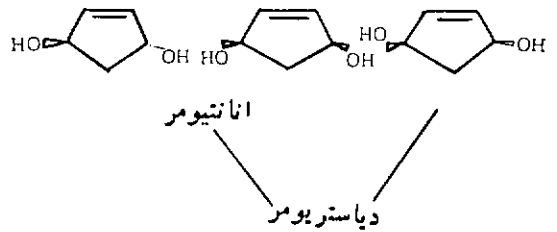
از معادله (I) و (II) نتیجه می‌شود که $x=2$ و $y=6$ (۴ امتیاز)

هیدروکربن مورد نظر اتان (C_2H_6) است. (جمع: ۲۷ امتیاز)

بیوشیمی I

(امتیازهای ارزشیابی)

الف) ۱- تعداد جفت‌های نوکلئوتید (جفت‌های باز) که از روی



(۴ امتیاز)

(جمع: ۲۷ امتیاز)

شیمی فیزیک I

(امتیازهای ارزشیابی)

الف) قانون لامبرت - بیر مثلاً

$$\log \frac{I_0}{I} = E = \epsilon \times C \times l$$

(۳ امتیاز)

با معادله‌ای هم ارز آن
ب)

$$\log \left(\frac{100 - 60}{100} \right) = -2/1 \times 10^4 \times A^- \times 1$$

(۴ امتیاز)

$$A^- = 1/895 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2}$$

$$= 1/895 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

(۱ امتیاز)

ج) بنا بر معادله هندرسن - هاسلباخ:

Henderson - Hasselbalch

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{A_{\text{eq}}^-}{HA_{\text{eq}}}$$

و با غلظت کل

$$HA_{\text{tot}} = HA_{\text{eq}} + A_{\text{eq}}^- = 2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot l^{-1} \quad (۶ \text{ امتیاز})$$

$$\text{pK}_a = 7/52$$

$$8/8 = \text{pK}_1 + \log \frac{1/895 \times 10^{-2}}{2 \times 10^{-2} - 1/895 \times 10^{-2}}$$

(۴ امتیاز)

(جمع: ۱۸ امتیاز)

طولهای داده شده محاسبه شده است:

جفت نوکلئوتید

$$\frac{340,000 \text{ Km}}{0.34 \text{ nm}} = \frac{3/4 \times 10^4 \text{ m}}{3/4 \times 10^{-10}} = 10^{18}$$

۲- محاسبه جرم:

$$1,000 = 10^{-18} \text{ g}$$

$$10^{18} = 1 \text{ mg}$$

(۶ امتیاز)

(ب) DNA انسان $50,000 \times 300$ آمینو اسید را به

شکل پروتئین تدوین می کند.

هر آمینو اسید به وسیله ۳ نوکلئوتید یا به علت ساختار دو رشته ای DNA، به وسیله ۳ جفت نوکلئوتید تدوین می گردد که بر $4/5 \times 10^7$ جفت نوکلئوتید بالغ می شود. و چون فقط ۲٪ DNA در تدوین پروتئینها مشارکت می کند، می توان تعداد جفتهای نوکلئوتید را در DNA انسان برابر $2/25 \times 10^9$ جفت نوکلئوتید محاسبه کرد.

DNA انسان شامل $2/25 \times 10^9$ جفت نوکلئوتید است.

(۶ امتیاز)

(ج) DNA باید یک رشته ای باشد، زیرا نسبت آدنین: تیمین

و گوانین: سیتوزین مخالف یک است.

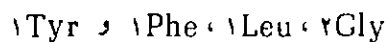
(۶ امتیاز)

(جمع: ۱۸ امتیاز)

بیوشیمی II

الف) از (۱) می توان نتیجه گرفت که ترکیب درصد خالص

پپتید عبارت است از:



(۲ امتیاز)

از (۲) می توان نتیجه گرفت که آمینو اسید N - پایانی

باید نیروزین باشد، زیرا DNFB مخصوص N - پایانی است. (۴ امتیاز)

(۳) نشان می دهد که پپتید درونی باید Phe - Gly - Gly

باشد.

حل: ترتیب آمینو اسیدها عبارت است از:

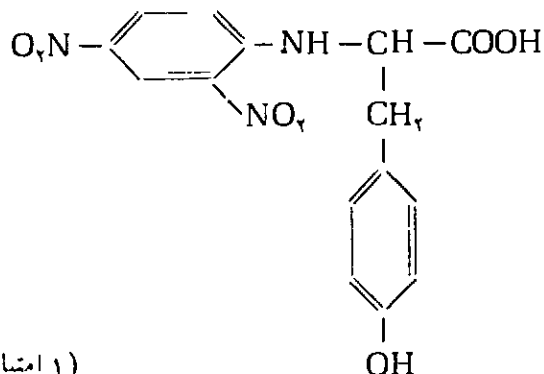


(۴ امتیاز)

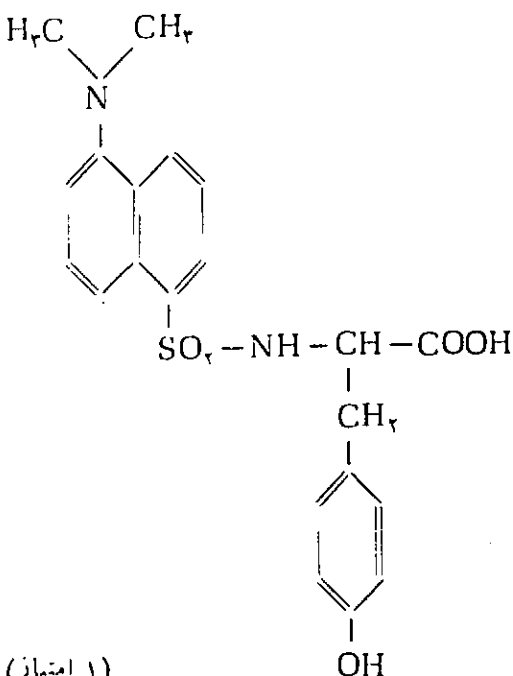
(۱۰ امتیاز)

(امتیازهای ارزشیابی)

(ب)



(۱ امتیاز)



(۱ امتیاز)

مشتقات دانسیل حساسیت بیشتری دارند زیرا دازای فلورسورسانس

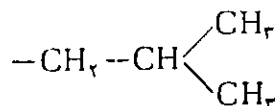
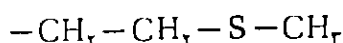
شدید می باشند. (۲ امتیاز)

(۴ امتیاز)

(ج) این ترکیب مت - انکفالین است. لوسین و متیونین هر دو

از آمینو اسیدهای غیر قطبی به شمار می روند. هر دو زنجیر

جانسی دارای شعاعهای وان دروالسی قابل قیاسی می باشند.



(۴ امتیاز)

(جمع: ۱۸ امتیاز)

دستگاه:

بالن ۲۵۰ml چهار دهانه با همزن مکانیکی

ترمومتر

خنک کننده ریفلاکس با لوله هدایت گاز به هود

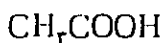
حمام

جراغ بونزن

سرنگک شیشه‌ای

مواد شیمیایی

اسید استیک (اسید اتانویک) با برجسب Ethansauere

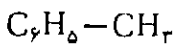


اسید نیتريك HNO_3

$$d = 1.4 \text{ g cm}^{-3}, W(\text{HNO}_3) = 65\%$$

فناستین

تولون (متیل بنزن) با برجسب Methylbenzol



استون (پروپانون) با برجسب Dimethyl Keton



تمام واکنشگرهای بالا از نوع بسیار خالص می باشند.

واکنشگر افشانه (Spray):

۱۰۰ml محلول $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 = 5/0 \text{ W/V}$

۲۰۰ml محلول $\text{FeCl}_3 = 10/0 \text{ W/V}$

۷۰۰ml آب مقطر

طرز تهیه

بما استفاده از سرنگک شیشه‌ای، ۴۰ml اسید اتانویک

(اسید استیک) را در بالن تگسرد چهار دهانه قرار دهید.

سپس ۲/۰g فناستین بیافزایید و آن را در اسید اتانویک حل

کنید. بعد، بما استفاده از سرنگک، شیشه‌ای، در زیر هود،

۲/۵ml اسید نیتريك ۶۵٪ به بالن اضافه کنید. مخلوط را به

مدت پنج دقیقه در حمام آب در 90°C گرم کنید.

جدا کردن و خالص سازی

حمام آب گرم را با حمام آب یخ عوض کنید. بعد از حدود

۱۰ دقیقه، لوله هدایت گاز را جدا سازید و از طریق خنک

کننده، حدود ۱۲۰ml آب مقطر به داخل بالن پایین بفرستید

تا محلول ابتدایی رقیق شود. همزدن را ادامه دهید تا دما به



آزمایشهای عملی

لطفاً پیش از آغاز هر کار آزمایشگاهی، هر دو آزمایش (۱) به طرد کامل بخوانید.

شیمی تجربی ۱

(۷۲ امتیاز)

نیتراسیون فناستین به کمک اسید نیتريك با استفاده از

اسید استیک (اتانویک) به عنوان حلال.

یادآوری: فناستین دارای نام‌های شناخته شده‌ای همچون

۴- اتوکسی استانیلید و ۴- اتوکسی -N- استوانیلین و

۴- اتوکسی -N- اتانوییل فنیل آمین نیز می باشد.

احتیاط: اسید استیک (اتانویک) و اسید نیتريك ۶۵٪ هر دو

به پوست آسیب می‌رسانند. اگر چنین اتفاقی روی دهد، پوست

را بلافاصله باید با آب و سپس با محلول اشباع کربنات سدیم در

آب شستشو داد. بخارهای اسید نیتريك به دستگاه تنفسی

آسیب می‌رسانند؛ افزودن براین گازهایی که از ظرف واکنش

خارج می‌شوند، بسیار سمی هستند. محل اتصالات شیشه‌ای

قطعات گوناگون دستگاه را باید کمی روغنکاری کرد.

حدود 5°C برسد. رسوب جامد را صاف کنید، آن را جمعاً با 100ml آب سرد بشویید و به مدت $2/5$ ساعت در اطو (آون) خشک کن در 60°C خشک کنید.

بررسی محصول

الف) نقاط ذوب:

دمای ذوب فناستین و محصول واکنش را تعیین کنید و آن را در دفتر یادداشت خود ثبت کنید.

دمای ذوب فناستین بالاتر از 120°C است.

دمای ذوب محصول بالاتر از 80°C است.

برای تعیین دمای ذوب، از یک لوله مویین و دستگاه تپله Thiele استفاده می شود.

در این مورد می توانید از مسئول آزمایشگاه کمک بگیرید.

ب) کروماتوگرام لایه - نازک

مواضع نسبی لکه های فناستین و محصول واکنش را باید ثبت کنید.

برای این منظور مقادیر کوچکی از دو نمونه باید بطور جداگانه در مقداری (۱ تا 2ml) استون (پروپانول) حل شود. یک لکه کوچک از هر محلول باید با استفاده از لوله مویین بر روی صفحه قرار داده شود. برای گسترده کردن کروماتوگرام از مخلوط 90ml تولوئن، 25ml استون و 5ml اسید استیک استفاده می شود. بعد از این صفحه باید خشک شود.

صفحه گسترده را ابتدا در زیر نور بررسی کنید. دور لکه ها را با یک مداد دایره بکشید و مقدار R_f هر لکه را یادداشت کنید. بعد در زیر هود واکنشگر افشانه را که شامل کلرید آهن (III) و هگزاسیانو فرات (III) پتاسیم می باشد، بر روی صفحه گسترده پاشید.

توجیه نتایج

۱- در واکنش نیتراسیون چه محصولی (محصولهایی) تشکیل شده است؟

این بحث باید بر موضع نسبی لکه ها در دفتر یادداشت شما متمرکز باشد.

۲- این واکنش در شرایطی انجام می شود که به عنوان «شرایط ملایم» شناخته شده است.

این شرایط از چه نظر «ملایم» می باشند؟

چرا این شرایط برای اجرای این واکنش کفایت می کند؟

۳- واکنش رنگی فناستین با واکنشگرافشانه را توضیح دهید.

۴- به طور خلاصه شرح دهید که برای جلوگیری از آلودگی محیط زیست، با مایع صاف شده چه باید کرد؟

شیمی تجربی II

(۴۸ امتیاز)

تعیین غلظت اسید فسفریک در یک نوشابه کولا

دستگاه

بالن ته گرد 500ml با همزن

همزن مغناطیسی

خنک کننده ریفلاکس

بالن گرم کن دستگاه صاف کن

حمام آب

دما سنج (ترموتر) دستگاه نیتراسیون

بیبت 100ml و بیبت 50ml

مواد شیمیایی

زغال فعال نرم

محلول هیدروکسید سدیم

$[\text{NaOH}] = 0.0500\text{mol l}^{-1} (0.0500\text{md dm}^{-3})$

محلولهای تامپون (بافر buffer)

تهیه نمونه

محتوای یک بطری نوشابه کولا را به بالن ته گرد وارد کنید و به مدت دو تا سه دقیقه بهم بزنید. $6/\text{og}$ زغال فعال به آن

بیافزایید. تمامی مخلوط معلق را در شرایط ریفلاکس به مدت ده دقیقه بجوشانید.

یادآوری: اتصالهای شیشه ای خنک کننده ریفلاکس نباید

روغنکاری شوند. بالن گرم کن را سردارید و بجای آن یک حمام آب یخ قرار دهید. وقتی نمونه تا 20°C سرد شد،

مخلوط را بر روی دو لایه کاغذ صافی چین دار صاف کنید. مایع صافی را باید چندین بار از روی کاغذ صافی عبور داد.

تنظیم pH متر

pH متر را باید با استفاده از دو محلول تامپون تنظیم کرد.

(در صورت لزوم، مسئول آزمایشگاه چگونگی استفاده از pH

متر را توضیح خواهد داد.)

تیتراسیون

با استفاده از pH متر، ۱۵۰ ml از محلول کولای تهیه شده را با محلول هیدروکسید سدیم ($0.0500 \text{ mol l}^{-1}$ غلظت)

تیتراسیون کنید. بعد از افزایش حدود ۶ ml از محلول هیدروکسید سدیم، به نخستین نقطه هم ارز اسید فسفریک می‌رسید. تیترا

کردن را باید آنقدر ادامه دهید تا بیش از ۱۲ ml از محلول هیدروکسید سدیم اضافه شده باشد.

یادآوری: نقایجی را که از عمل تیتراسیون به دست می‌آورید، حتماً یادداشت کنید.

نتایج آزمایش

الف) منحنی تیتراسیون را رسم کنید و نخستین نقطه هم ارز را تعیین کنید.

ب) pH نوشابه کولا را بعد از گرم کردن، و سرد کردن تا 20°C و pH نخستین نقطه هم ارز را تعیین کنید.

ج) غلظت اسید فسفریک را در نوشابه کولا حساب کنید. در گزارش خود چگونگی محاسبه را به‌طور کامل و نتیجه به دست آمده را بنویسید.

توجیه نتایج

د) مشاهدات خود را در جریان تیتراسیون توصیف کنید و توضیح دهید.

ه) آیا امکان دارد که زغال فعال بر روی نتایج تیتراسیون شما تأثیر گذاشته باشد؟ دلایلی برای پاسخهایتان ارائه دهید.



پاسخ پرسشهای تجربی و مقیاس نمره گذاری

پرسش تجربی I

الف) دماهای ذوب

فناستین: 135°C

۴- اتوکسی -۲- نیترواستانیلید: 103°C (مقدار نظری)

ب و ج) مراجع، کروماتوگرم لایه - نارک

۱- توجیه نتایج

۱-۱- مجصول تیتراسیون، در مقام مقایسه با ترکیب ابتدایی یعنی فناستین، دارای مقدار R_f تقریباً دو برابر است. وقتی تیتراسیون انجام شد، مولکولها از خود خصلت دوقطبی کمتری نشان می‌دهند که نمایشگر بله‌های پیوند هیدروژنی درون مولکولی است. این مطلب فقط هنگامی امکان پذیر است که گروههای NHCOCH_3 و NC_4 - در مواضع ۱، ۲- قرار گرفته باشند. بنابر اثر $+M$ گروه استیل آمینو، باید انتظار داشت که گروه نیترو بیشتر یک موضع (آزاد) ارتو را ترجیح دهد، زیرا انرژی آکتیواسیون را پایین می‌آورد. از طرف دیگر، نمی‌توان انتظار داشت که نیتراسیون چندبار انجام

توزیع امتیازها در مورد کار تجربی

I - نیتراسیون فناستین

الف) چگونگی انجام کار تجربی

۲۷ امتیاز

- ۱- به انجام رساندن واکنش ۵ امتیاز
- ۲- جدا کردن و خالص سازی ۵ »
- ۳- شناسایی محصول ۱۱ »
- ۴- طرز کار کردن ۶ »

ب) ثبت نتایج

۱۸ امتیاز

- ۵- دماهای ذوب ۸ امتیاز
- ۶- کروماتوگرافی لایه - نازک ۱۰ »

ج) توجیه نتایج

۲۷ امتیاز

- ۷- محصول نیتراسیون ۱۱ امتیاز
- ۹- طرز نیتراسیون ۸ »
- ۱۰- مسایل محیط زیست ۵ »

II - تجزیه نوشابه کولا

الف) چگونگی انجام کار تجربی

۳۰ امتیاز

- ۱- تهیه نمونه ۸ امتیاز
- ۲- pH متر ۴ »
- ۳- نیتراسیون ۴ »
- ۴- طرز کار ۴ »

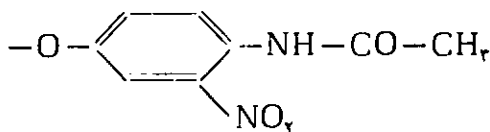
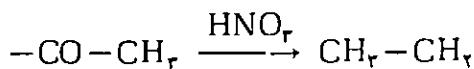
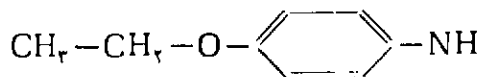
ب) ثبت نتایج

۲۸ امتیاز

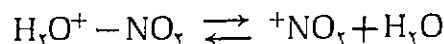
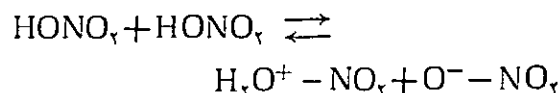
- ۵- منحنی نیتراسیون/ نقطه عطف ۱۰ امتیاز
- ۶- مقادیر pH ۶ »
- ۷- محاسبه/ نتایج ۶ »
- ۸- مشاهدات/ توصیف ۶ »

شود زیرا «شرایط واکنش ملایم» است (زیر را ببینید) و نیز به این علت که گروه نیترو وارد شده در مولکول، دارای اثر مزومری الکترون گیرنده (اثر $-M$) و اثر القایی الکترون گیرنده (اثر $-I$) می باشد.

محصول نیتراسیون: ۴- اتوکسی - ۲- نیترواستاناید.
دمای ذوب، این مشاهدات را تأیید می کند.

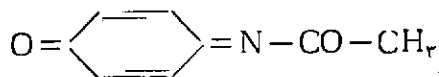


۱-۲- واکنش نیتراسیون، در دمای نسبتاً پایین، در محلول رقیق، و بدون استفاده از اسید نیتریک دود کننده، یا «اسید نیتراسیون»، نسبتاً سریع انجام می شود. بجای اسید سولفوریک از اسید استیک غلیظ استفاده شده است، مولکولهای این ترکیب، نه HNO_3 را به اندازه کافی پروتوندار می کنند و نه یونهای NO_2^+ را حلال پوش (سولواته) می نمایند؛ در نتیجه، واکنشهای تعادلی:



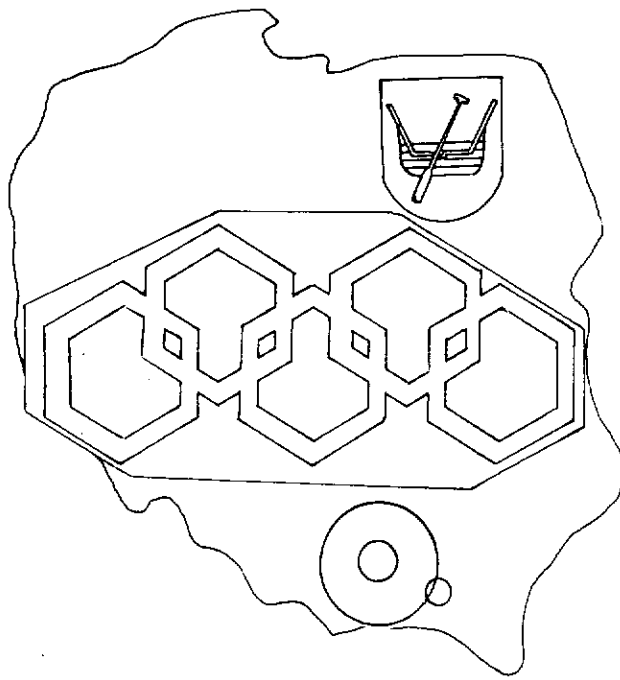
خیلی به سمت چپ متمایل می شوند؛ این اثر به وسیله فعالیت زیاد (اثر $+M$) فناستین جبران می شود.

۱-۳- فناستین به وسیله Fe^{2+} اکسیده می شود؛ در اینجا، مولکولی از نوع پارا - کینونی



و Fe^{2+} تشکیل می شود. یونهای آهن (II) به محض تشکیل شدن با یونهای $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ واکنش می دهند و رنگ آبی تورنبل Turnbells را به وجود می آورند.

۱-۴- خنثی کردن با محلول هیدروکسید سدیم یا پتاسیم، استفاده از محلول هیدروکسید کلسیم و دلایل: یونهای NO_2^- ، CH_3-COO^- و ۴- اتوکسی - ۲- نیترواستاناید از طریق متابولیسم بیولوژیکی از بین می روند.



شیمی آلی

المپیاد شیمی جهانی ۱۳۷۰

(۱۹۹۱ م) در لهستان

دکتر مسعود روحی لاریجانی

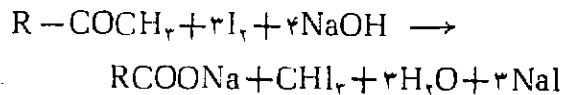
$$(C = 12, H = 1, O = 16, Br = 80, I = 127)$$

در محلول رقیق با افزایش برم و هم‌چنین با ازن واکنش می‌دهد.

تجزیه حرارتی X با بازده حدود ۵۸٪ تولید مایع فرار Y می‌کند که در ۳۴°C می‌جوشد و شامل C = ۲۵٪ و H = ۷۵٪ است. محصولات با تقطه‌جوش بالاتر هم در تجزیه حرارتی X و هم در واکنش حلقوی شدن Y از نوع واکنش دیلز-آلدر تشکیل شدند. بخار ۴۳Y مرتبه چگال‌تر از هیدروژن است. محصول واکنش برم با Y شامل (۸۲/۵) درصد جرمی برم می‌باشد. ترکیب Y با ازن متعاقب با احیاء مسلایم تولید دو محصول A و B با نسبت مولکولی $\frac{A}{B} = \frac{2}{1}$ می‌کند. فقط محصول B در واکنش یدوفرم جواب

اطلاعات اولیه

ترکیب‌هایی با ساختمان $R-CO-CH_3$ باید در محلول شدیداً قلیایی به صورت زیبر واکنش می‌دهند (واکنش یدوفرم)



جرمهای اتمی نسبی:

$$H = 1; C = 12; O = 16; Br = 80, I = 127$$

مسئله‌ای که باید حل شود:

۱-۲- پلیمر X که تخلیص و تجزیه شده است:

مثبت می‌دهد.

۵-۲-۲ در شکل‌های ایزومری وجود دارد که استرئو کولار

هستند (فضایی منظم).

پرسش ۱-۲:

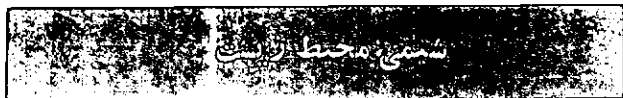
الف - فرمول مولکولی و جرم مولکولی y را مشخص کنید.

ب - فرمول ساختمانی A ، B و y را مشخص کنید.

ج - معادله‌ای برای واکنش فوق بین y و برم بنویسید.

پرسش ۵-۳- نوع استرئو ایزومری و قسمتی از ساختمان مولکولی (حداقل - مشتمل بر ۳ مونومر) برای دو استرئو ایزومر ممکن x را پیشنهاد کند.

نمره ۱۵



بسیاری از مشتقات هالوژندار نیدرو کسرتنها در صنعت و کشاورزی به کار می‌روند. از این ترکیب‌های بسیار پایدار و شدیداً سمی مخلوط‌های پیچیده‌ای که با x مشخص می‌شوند. به عنوان مسایع دی‌الکتربک در ترانسفرمر، محیط تبادل حرارتی، ماده اولیه پلاستیک‌سازی و ماده اولیه و حلال برای حشره کش‌ها بکار می‌روند. به علت این کاربردهای عمومی مقدار کمی از x می‌تواند وارد محیط زیست شود و ایجاد آلودگی کند. این مشتقات هالوژندار به علت مقاومتشان بتدریج به صورت رسوب در خاک و در ارگانسیم حیاتی مثلاً در ماهی‌ها و پرندگان، که به عنوان ماده غذایی هستند و غیره تجمع روی بعضی از اعمال حیاتی آنها اثر می‌گذارد. روش‌های تخریب (نابودی) این نوع سموم موضوع تحقیقات قابل ملاحظه‌ای بوده است.

۲-۲- در هیدروژناسیون کاتالیتیکی $13/6g$ از ماده x ، $0/2$ مول هیدروژن جذب شده است. ترکیب ماده x با ازن متعاقب با احیاء ملایم تولید ترکیب Z ($60/10\%C$ و $H=8/10\%$) کرده است.

پرسش ۲-۲- فرمول مولکولی Z و درجه سیر نشدگی x را مشخص کنید.

۲-۳- ترکیب Z با محلول فهلینگ واکنش مثبت می‌دهد. اکسیداسیون ملایم Z اسید C را تولید می‌کند. محلولی از C با KOH آبی (در مجاورت فل فلنائین به عنوان معرف) سنجیده شده است و $0/116g$ از ماده $0/001C$ مول KOH را خنثی نموده است. در واکنش یدوفرم $2/90g$ از ماده C تولید $9/86g$ یدوفرم (CHI_3) کرده است بعلاوه مایع قلیایی زیر صافی در اثر اسیدی شدن ماده E را تولید کرده است.

پرسش ۳-۲:

(a) جرم مولی C چقدر است؟

(b) چه گروه‌های عاملی در Z وجود دارند؟

I. اطلاعات در مورد هیدروکربن‌ها:

بعد از عبور 25% مول از هیدروکربن A روی سنگ با دمای حدود $95^\circ K$ در لوله آهنی. ترکیب B با بازده 80% یعنی $(15.4g)$ و هیدروژن به حجم $2.4dm^3$ در شرایط $(295^\circ K$ و $102Kpa)$ به دست آمده است

$$(R = 8.3/4] \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$$

هیدروژن تنها محصولی است که در واکنشی که تولید B می‌کند به دست می‌آید.

۲-۴- در اثر حرارت، ماده E با از دست دادن آب به‌سبب تولید F می‌کند هر دو محصول E و F وقتی که با مقدار اضافی از اتانول اسیدی شده مخلوط تولید شوند ماده G ($C_8H_{14}O_2$) می‌کنند.

پرسش ۴-۲:

(a) ساختمان‌های C و E و F و G و Z را بنویسید.

(b) یک طرح غیر موازنه شده از تبدیل‌های



بنویسید.

II. اطلاعات در مورد محصولات:

مخلوطی از مشتقات هالوژندار C ، D ، E ، F ، G از

ترکیب B در اثر واکنش یکی از هالوژن‌ها در مجاورت یک اسید لوئیس به دست می‌آید.

۱- برای مشخص نمودن ساختمان کلیه محصولات C، D، E، F، C این مطلب را در نظر بگیرید که:

(a) در ترکیب B یک اثر فعال‌کنندگی مشاهده شده است $K_{Ortho} > K_{Para}$ (در یک حلقه استخلاف شده فیل: موقعیت ۱-۶ و ۲-۴ پارا نامیده می‌شود).

(b) اثر اولین هالوژن در حلقه بسیار اختصاصی است $K_{Para} > K_{Ortho}$.

(c) ترکیب‌های D و F در یکی از شکل‌های خود دارای یک مرکز تقارن می‌باشند.

۲- در تفسیر طیف جرمی ترکیب E:

(a) فرمول $(x+y)^n$ را بکار برید که معرف تعداد و شدت نسبی نقاط ماکزیمم ایزوتوپی می‌باشد. در حالیکه:

$n =$ تعداد اتم‌های عنصری که دارای دو ایزوتوپ در مولکول است.

x و y فراوانی ایزوتوپ‌های مربوط می‌باشند.

مثلاً در موردی که $n = 2$ اتم‌های که دارای دو ایزوتوپ می‌باشند نسبت شدت پیک‌های ایزوتوپ چنین است:

$$x^2 : 2xy : y^2$$

(b) مشارکت ایزوتوپ‌های کربن و هیدروژن در طیف جرمی ترکیب E در نظر گرفته نشده است زیرا قابل صرف‌نظر کردن می‌باشد.

(c) فراوانی طبیعی ایزوتوپ‌های هالوژن چنین است:

$$^{19}F = 100\% \quad ^{79}Br = 50.64\%$$

$$^{37}Cl = 24.27\% \quad ^{35}Cl = 75.52\%$$

$$^{127}I = 100\% \quad ^{81}Br = 49.46\%$$

III. نتایج واکنش‌های ترکیب B:

مخلوطی از مشتقات هالوژندار E، D، C و F و G از اثر یکی از هالوژن‌ها بر ترکیب B در حضور اسید لوئیس به دست آمده است.

ترکیب‌های C تا G به تدریج دارای مقدار اتم‌های هالوژن بیشتری می‌باشند (افزایش مرتب یک هالوژن در هر کدام). برای ترکیب‌های C تا F فقط یکی از ایزومرهای ممکن تشکیل شده است. (به قسمت دوم مراجعه شود) در ترکیب G چنین ترجیحی وجود ندارد و همرسه ایزومر آن G_1 و G_2 و G_3 می‌توانند در مخلوط وجود داشته باشند.

از لحاظ تئوری همه این ترکیب‌ها می‌توانند دارای استرنوایزومر باشند (ایزومر نوری) اما این ایزومری نوری برای ترکیب‌های C تا F به علت سهولت نسبی راسمیک شدن مفهومی ندارد گرچه راسمیک شدن در ترکیب‌های G_1 تا G_3 دشوار است و بیشترین دشواری مربوط به G_3 می‌باشد. در طیف جرمی ترکیب E سه قله ایزوتوپی مشاهده شده است. شدت نسبی آنها تقریباً $3/5 : 1 : 1$ می‌باشد (سایر قله‌ها به علت شدت بسیار پایین آنها مشاهده نشده است).

IV. مسائلی که باید حل شود:

۱- فرمول ساختمانی ترکیب‌های A و B و C و D و E و F و G_1 و G_2 و G_3 را مشخص کنید.

۲- مشخص کنید کدام یک از هالوژن‌ها بکار رفته دلایل انتخاب خود را بیان کنید.

۳- رسم و نشان‌دار کنید:

a- فرمول فضایی ترکیب D و ایزومرهای چرخشی برای

$$\varphi = 0 \quad \text{و} \quad \frac{\pi}{2} \quad \text{و} \quad \pi \quad \text{و} \quad \frac{3\pi}{2}$$

($\varphi = 0$ معرف شکل فضایی با انرژی حداکثر)

φ : زاویه دو وجهی یا پیچشی بر حسب رادیان.

b- نمایش تقریبی تغییرات انرژی بر حسب زاویه چرخش حول پیوند C-C برای ترکیب‌های C و D.

۴- سه ایزومر ترکیب‌های G_1 و G_2 و G_3 را بر حسب افزایش دشواری راسمیک شدن مشخص و پاسخ خود را توجیه کنید.

۵- فرمول‌های فضایی انانتیومرهای ترکیب G_3 را رسم کنید.

۶- واکنش شیمیایی یا روشی بیولوژیکی پیشنهاد کنید که از آن طریق شما می‌توانید ترکیبی نظیر X را تخریب کنید.



این مقاله به کتاب شیمی سال چهارم
هنرستان آموزش کشاورزی مربوط
است.

شیمی

و کشاورزی

خدمات علم شیمی در محافظت از گیاهان

آوات (آرمان) طاهرپور

«قسمت دوم»

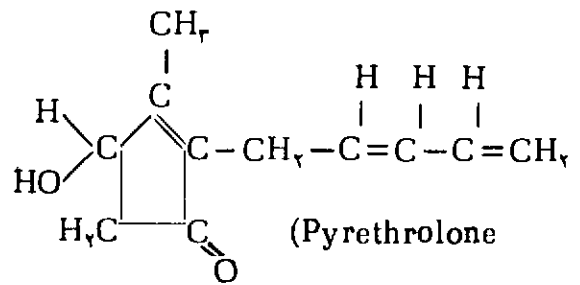
ارتفاعات تا حدود دو هزار متر از سطح دریای آزاد یافت می‌شود. بدرستی روشن نیست که درجه تاریخی این گیاه برای اولین مرتبه به عنوان یک حشره کش مورد استفاده و بهره برداری قرار گرفته است اما گفته می‌شود که گرد پیرترم در سال ۱۸۲۸ میلادی برای نخستین مرتبه بصورت تجاری و بدعنوان کلامورد خرید و فروش قرار گرفته است. گرد پیرترم در فرانسه در سال ۱۸۵۰ و در آمریکا در سال ۱۸۵۵ وارد شد.

سموم دفع آفات:

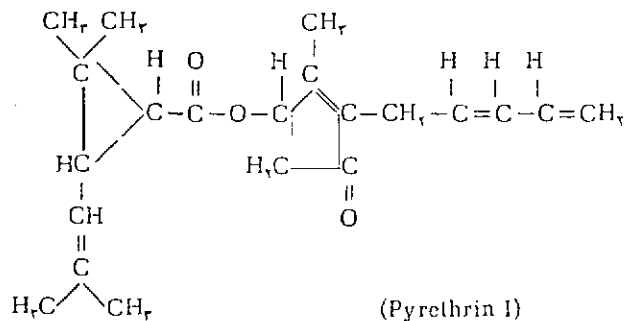
یکی از انواع سموم برای مبارزه با حشرات، گیاهی موسوم به «پیرترم» (Pyrethrum) است که از زمانهای گذشته برای این منظور به کار گرفته می‌شده است. این گیاه در کوههای شمال ایران، مناطق قفقاز و ارمنستان شوروی و در

کشت گسترده این گیاه از نیمه دوم قرن نوزدهم در سراسر دنیا گسترش یافت؛ به طوری که ژاپنها در سال ۱۸۸۱ با دست یافتن به این گیاه تا سال ۱۸۸۴ آن را به مقیاس تجارتي کشت کردند و تا سال ۱۹۱۴ بازده محصول ژاپنها از بسیاری از کشورهای پیش افتاد و تا چند دهه این بازار به دست ژاپنها بود. در فرانسه پس از جنگ بین الملل اول (۱۹۱۸-۱۹۱۴) کشت این گیاه آغاز شد و تا سال ۱۹۳۵ جهت ساختن حشره کش به کار رفت. پس از جنگ جهانی دوم (۱۹۴۵-۱۹۳۹) کشت آن گسترش یافت. در قدیم «پیرترم» در ایران به طور وحشی می روئیده است و به نظر می رسد که از آن بهره های دارویی و حشره کشی گرفته می شده است. در کتاب «مخزن الادویه» تألیف حکیم حسین بن هادی العقیلی العلوی» که در سال ۱۱۸۳ هجری قمری تألیف شده است، و همچنین کتاب دیگری بنام تحفة المؤمنین (۱۲۸۱ ق) درباره خواص دارویی این گیاه بحث شده است.

ماده مؤثر پیروتر مخلوطی از استرها است که محقق بنام «فوجیتانی» (Fujitani) آن را (Pyrethrone) نام نهاد. در سال ۱۸۸۱ دانشمندان پی بردند به این که مواد رزینی استخراج شده از گل های پیرتر با بنزین برای مگس سمی است. این استرها به صورت مایعی غلیظ، نامحلول در آب اما قابل حل در حلال های آلی هستند. و بسهولت تجزیه می شوند.



نمونه ای از مشتقات پیرترم بنام «پیرترین» می باشد:

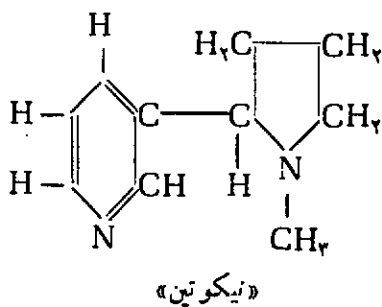


اگر به عصاره گیاه پیرترم روغن «کنجد» اضافه شود اثر حشره کشی آن حدود ده مرتبه افزایش می یابد. مسمومیت با این حشر کش در صورت ورود به دستگاه گردش خون بسیار شدید است و سبب فلج عصبی - عضلانی می گردد.

* مسافرت کریستف کلمب و دیگر جهانگردان ماجراجو به قاره آمریکا سبب شد که ممالک مختلف به بسیاری از گیاهان دست یابند از جمله آنها «تباکو» (Tabacco) بود که بومیان قاره آمریکا با آن آشنا بودند و آن را به کار می بردند اما تا سال ۱۶۹۵ در اروپا از آن استفاده علمی نشد از آن سال به بعد بود که از برگ تباکو به عنوان حشره کش جهت از بین بردن آفت درخت کلابی استفاده شد. اکنون می دانند که این اثر مربوط به نیکوتین موجود در تباکو بوده است. از تباکو در قرن هیجدهم به طور وسیع برای نابودی آفت های نباتات استفاده می شد. در سال ۱۸۲۸ میلادی دو محقق بنام های

«پوسلت» و «رایمان» (Posselt & Raiman) خواص حشره کشی تباکو را مورد مطالعه قرار دادند. نیکوتین خالص جسمی است شفاف، در سرما تقریباً بدون بو، در درجه حرارت آزمایشگاه فرار است و در اثر نور و هوا رنگ آن تیره تر می شد و غلظت آن افزایش می یابد. نیکوتین را از طریق تقطیر شیره تباکو و استخراج با اثر به دست می آورند. این ماده فوق العاده سمی است و از طریق استنشاق کردن و جذب از طریق پوست وارد گردش خون می شود و مسمومیت های شدید ایجاد می نماید نام شیمیایی آن:

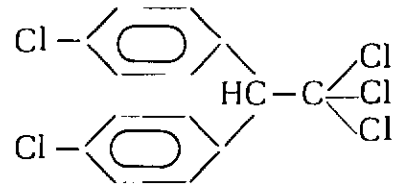
(1-methyl-2-Pyridyl)-Pyridine است و اولین بار توسط «بیکته» و «روچی» در سال ۱۹۰۴ به طریق سنتزی تهیه شد:



* از جمله حشره کش های گیاهی دیگر که از آن برای دفع آفات استفاده شده عصاره ای بنام «روتون» است. این حشره کش را از گیاهانی که موسوم به خانواده «پروانه واران» اند،

به دست می‌آید. از شواهد تاریخی چنین برمی‌آید که چینی‌ها از زمانهای بسیار دور از این ماده به عنوان حشره‌کش استفاده می‌کرده‌اند. ولسی تنها از سال ۱۹۲۰ به بعد که از ریشه این گیاهان برای این منظور بهره‌گرفته شد. «توبا» (Tuba) گیاهی است که شامل این ماده است و بومیان آفریقا و هندوستان از عصاره این گیاه به عنوان سم‌کننده ماهیها استفاده می‌کردند. («توبا» همان گیاه «دریس» Derris است.)

* به سال ۱۸۷۴ میلادی دانشجویی بنام «زایدلر» (Zeidler) که در مورد ترکیبات حلقوی کلردار مشغول تحقیق بود به ماده‌ای دست یافت که DDT نام گرفت. مدتی لازم بود تا به‌خواص این ماده پی برده شود، زیرا هنوز مقدمات لازم برای دستیابی به‌خواص ترکیبهای آلی به اندازه امروز فراهم نبوده زایدلر از مخلوط کردن کلرو بنزن با کلرال در مجاورت اسید سولفوریک توانست «د د ت» را به دست آورد.



در سال ۱۹۳۹ دکتر «مولر» برای اولین بار به‌خواص حشره‌کشی این ماده پی برد و تا سال بعد تأثیر قابل توجه د د ت بر روی حشرات به‌عنوان حشره‌کش به ثبوت رسید.

به علت جنگ بین‌المللی دوم و در محاصره بودن برخی از کشورها توسط ارتش آلمان و قطع ارتباط با جهان خارج، تا مدتی این کشف بزرگ به اطلاع جهانیان نرسید تا این که سرانجام در سه سال متوالی ۱۹۴۱، ۱۹۴۲ و ۱۹۴۳ نمونه‌های از این حشره‌کش به دست سایر ممالک افتاد و تهیه و سنتز آن آغاز شد در سال ۱۹۴۳ از د د ت در شهر ناپل ایتالیا برای مبارزه با اپیدمی شدید تیفوس با موفقیت استفاده شد. این ماده به‌عنوان یکی از عوامل آلوده‌کننده نیز شناخته شده است. DDT قادر است که در بافتهای چربی بدن ذخیره شوند و حتی چربی بدن سگهای آبی و پنگوئنهای قطب جنوب نیز در اثر مصرف بی‌رویه این ماده آلوده شده است. میزان د د ت در طبیعت به حد خطرناکی رسیده است. با توجه به اثری که این ماده در مخلوط کردن حملات حشرات به مزارع دارد و در حفاظت آنها نقش گسترده‌ای ایفا

می‌کند، منع آن در شرایط کنونی که هیچ حشره‌کش دیگری به گستردگی آن استفاده نمی‌شود راه حل قانع‌کننده‌ای نمی‌باشد و باید به دنبال راه‌حلهای بهتری گشت. گفته می‌شود خوردن حیوانات آبی و یا پرندگان نظیر مرغابی که در آبهای آلوده به DDT هستند می‌تواند باعث ورود DDT به بدن و سبب بروز مسمومیت‌هایی شود. به‌عنوان ضد سم از باریتورانها و سایر مسکنهای اعصاب استفاده می‌شود. نام شیمیایی این ماده: ۲-bis و ۲-trichloro-۱ و ۱

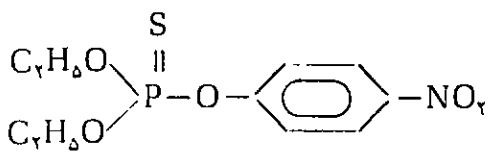
(Para Chloro Phenylethane)

است و آن را با نامهای دیتان، دیکوفان، نشوسید... که اسامی تجارتهای هستند نیز می‌شناسند.

* از جمله سموم دیگری که برای دفع آفات توسط عالمان علم شیمی در اختیار قرار گرفت سموم فسفردار هستند، یکی از این سموم «پاراتیون» (Parathion) است. نام ژنریک آن O-diethyl-O-Paranitrophenyl و O

Phosphorothioate

است که با نام مستعار (AATP) نیز نامیده می‌شود. به مقدار جزئی در آب حل می‌شود و به‌طور کامل در اثرها، الکلها تنها و هیدروکربنهای آروماتیک و روغنهای نباتی و حیوانی حل می‌شوند و غیر قابل حل در اثر نفت و روغنهای اسپری هستند.



«پاراتیون»

سم فسفردار دیگری که مورد استفاده قرار می‌گیرد «مالاتیون»،

(Malathion) با نام ژنریک

S-[۱ و ۲-bis (ethoxycarbonyl) ethy

O و O-dimethyl Phosphorodithio

است. مایعی زرد رنگ با نقطه جوش است. در صنعت آن را

تا ۹۵٪ به صورت خالص به دست می‌آورند. از طریق پوست جذب می‌شود و از طریق استنشاق و دستگاه گوارشی نیز سمیت

گفتگو با برادر ملك طاهر مقصودلو

مدیر محترم گروه آموزش شیمی دانشگاه تربیت معلم زاهدان

س - استاد لطفاً شرح حال خود را به طور خلاصه برای خوانندگان محترم مجله رشد بنویسید.

ج - اینجناب ملك طاهر مقصودلو در سال ۱۳۳۴ هـ ش در شهرستان گرگان متولد شدم و در سال ۱۳۵۲ در همان شهر دیپلم گرفتم. در سال ۱۳۵۳ در دانشگاه رازی در رشته شیمی مشغول تحصیل شدم. و در بهمن ماه ۱۳۵۶ در این دانشگاه دوره لیسانس را به پایان رساندم. در سال ۱۳۵۷ در دانشگاه تبریز برای دوره فوق لیسانس شیمی پذیرفته شدم و در آبان ماه ۶۱ به اخذ فوق لیسانس شیمی آلی موفق شدم. در سال ۱۳۶۲ برای انجام طرح سربازی در دانشگاه تربیت معلم زاهدان مشغول کار شدم. در سال ۱۳۶۳ با تأسیس گروه شیمی، مسئولیت گروه و تجهیز آزمایشگاههای آن به عهده اینجناب واگذار شد. که تا به حال همه آزمایشگاهها تا حد الامکان مجهز شده است و اکنون دانشجویان شیمی همه آزمایشگاههای شیمی را در دانشگاه تربیت معلم زاهدان می گذرانند. و گروه شیمی این دانشگاه به دانشگاههای دیگر این استان نیز در این مورد سرویس می دهد. از آغاز تشکیل گروه شیمی در این دانشگاه

اینجناب همه دروس شیمی عمومی و شیمی آلی و آزمایشگاههای مربوط را در دانشگاه تربیت معلم زاهدان تدریس کرده ام. ضمناً در دانشگاه سیستان و بلوچستان دروس شیمی آلی و در دانشگاه علوم پزشکی زاهدان نیز دروس شیمی عمومی را تدریس می کنم.

س - آیا تاکنون تألیفات چاپ شده ای داشته اید؟

ج - تا به حال به علت ساعات بالای تدریس و مشغله زیاد تألیفاتی نداشته ام. ولی در حال حاضر با سایر همکاران در گروه شیمی، مشغول ترجمه کتابهایی در زمینه شیمی آلی هستیم که در آینده چاپ خواهد شد.

س - تاکنون در چه زمینه ای پژوهش داشته اید؟

ج - اینجناب در زمینه سنتز هتروسیکل ها و شیمی کلرو اپوکسیدها پژوهش نموده ام که نتایج آن منتشر شده است.

س - در گروه شیمی دانشگاه تربیت معلم زاهدان، چند نفر در امر تدریس و پژوهش فعالیت دارند.

س - در گروه شیمی دانشگاه تربیت معلم زاهدان چند نفر در امر تدریس و پژوهش فعالیت دارند؟

ج - در گروه شیمی دانشگاه تربیت معلم زاهدان ۳ نفر عضو هیأت علمی در زمینه شیمی آلی و شیمی فیزیک تدریس می کنند. که يك نفر رسمی و دو نفر دیگر طرح سربازی می باشند. ضمناً چهار نفر کارشناس رسمی و سه نفر حق التدریس نیز مشغول کار هستند. برای جبران کمبود کادر علمی، اساتیدی از دانشگاههای تربیت معلم تهران، تربیت مدرس، مسرکز تحقیقات شیمی و مهندسی شیمی برای جبران کمبود کادر علمی دعوت شده و مشغول تدریس اند.

س - به نظر جنابعالی در کتابهای شیمی دوره دبیرستان در کدام مبحث و مباحث کمبود وجود دارد، نمونه هایی از آن را بیاورید؟

ج - در کتابهای شیمی دوره دبیرستان در زمینه ساختار اتم و نظریه های مربوط به آن مطالب کمی ارائه شده است. در زمینه شیمی آلی اهمیت کمی به مکانیسم داده شده است و آنچه در رابطه با شیمی صنعت و ارائه شده کافی نیست.

س - به نظر جناب عالی چه عواملی سبب شده است که بیشتر دانش‌آموزان استقبال شایانی از درس شیمی به عمل نمی‌آورند؟

ج - به نظر اینجانب عدم تدریس مفهومی شیمی، بی‌اهمیت شمردن آزمایشگاه در دوره دبیرستان و عدم آگاهی دانش‌آموزان از کاربرد شیمی در صنعت و زندگی روزمره از عوامل مهم بی‌علاقگی دانش‌آموزان نسبت به شیمی است.

س - آیا درس بررسی متون شیمی دبیرستان در دانشگاه تربیت معلم زاهدان ارائه می‌شود؟ آیا به نظر شما این درس برای آماده کردن دانشجویان شیمی برای تدریس این درس ضرورت دارد؟ آیا ۲ ساعت تدریس و یکساعت حل تمرین در هفته آن هم تنها در یک ترم برای نیل به این هدف مهم کفایت می‌کند. آیا پیشنهادی در این زمینه دارید؟

ج - این درس در دانشگاه تربیت معلم زاهدان توسط اساتید با تجربه ارائه می‌شود و برای دانشجویانی که در آینده در دبیرستان‌ها شیمی تدریس خواهند کرد بسیار سودمند است. بهتر است که زمان این درس به علت متنوع بودن مطالب کتابهای شیمی دوره دبیرستان به چهار ساعت در هفته افزایش یابد و زمینه‌های گسترده تری را در رابطه با کتابهای شیمی دبیرستانی داشته باشد.

س - رشته شیمی در دانشگاه تربیت معلم زاهدان از چه سالی تأسیس شده است و تاکنون چند دوره فارغ‌التحصیلی داده است و در حال حاضر چند دانشجو مشغول تحصیل اند؟

ج - رشته شیمی در این دانشگاه در سال ۱۳۶۳ هـ ش تأسیس شده است و تا به حال ۳ دوره فارغ‌التحصیل داشته و اکنون نیز تعداد ۱۴۷ نفر در رشته شیمی این دانشگاه مشغول تحصیل اند.

س - چند درصد دانشجویان تربیت معلم بومی هستند یا از نقاط دیگر می‌آیند؟

ج - متأسفانه در حال حاضر درصد کمی از دانشجویان بومی‌اند. و بیشتر از استانهای مجاور می‌باشند. امید است که با اجرای طرح منطقه‌ای در کنکور سراسری این درصد افزایش یابد.

س - گروه شیمی دانشگاه تربیت معلم زاهدان از نظر آزمایشگاهها و تجهیزات آزمایشگاهی در چه وضعی است.

ج - تمام آزمایشگاههای شیمی این دانشگاه از جمله آزمایشگاههای شیمی معدنی، شیمی آلی، شیمی فیزیک، شیمی تجزیه و آنالیز دستگاهی فعال‌اند. همچنین دستگاههای پژوهشی از جمله IR، UV، جذب اتمی، فتومتر شعله و کروماتوگرافی گاز خریداری شده است که با نصب شده‌اند و با درآینده نزدیک نصب خواهند شد. این دستگاهها امکانات پژوهش را در این دانشگاه افزایش خواهد داد. با وجود اینکه کوشش‌های فراوانی در امر خرید مواد شیمیایی و وسایل آزمایشگاهی از خارج صورت می‌گیرد ولی به علت محدود بودن تخصیص ارز سالانه، همواره کمبودهایی در زمینه مواد شیمیایی و تجهیزات آزمایشگاهی وجود دارد.

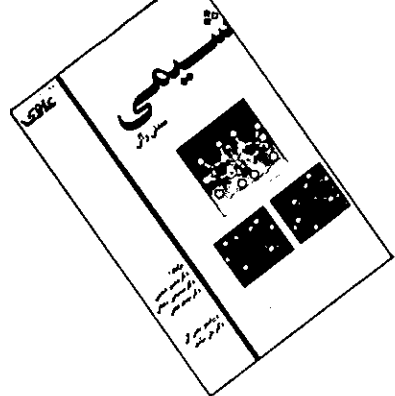
س - آیا تاکنون از فارغ‌التحصیلان شیمی دانشگاه تربیت معلم زاهدان افرادی در حوزه کارشناسی ارشد پذیرفته شده‌اند؟

ج - بله در حال حاضر از سه دوره فارغ‌التحصیلی گروه شیمی تعداد هفت نفر در مقطع کارشناسی ارشد پذیرفته شده‌اند که در دانشگاههای تبریز، تربیت مدرس، صنعتی شریف و کرمان تحصیل می‌کنند.

س - آیا تاکنون مجله رشد شیمی را مطالعه کرده‌اید. نظر شما درباره این مجله چیست؟ آیا به آموزش شیمی در دبیرستان کمک می‌کند؟ آیا پیشنهادی برای بالاتر بردن و مفیدتر واقع شدن سطح مطالب آن دارید؟

ج - بیشتر شماره‌های مجله رشد را مطالعه کرده‌ام. این مجله برای بالاتر بردن سطح آگاهی دبیران و دانشجویان شیمی بسیار سودمند است. بهتر است که بخشی از این مجله به کاربرد شیمی در زمینه‌های مختلف صنعت اختصاص یابد و بخشی نیز برای افزایش علاقه دبیران شیمی کشور به مطالعه و تحقیق اختصاص یابد.

آشنایی با کتاب



فصلهای ۶ تا ۹ و پاسخ تعدادی از تمرینهای فصلهای ۶ تا ۹ است.

فصل اول - (اتم، مولکول و یون)

فصل دوم - (آشنایی با واکنشهای شیمیایی)

فصل سوم - (شیمی و انرژی «ترموشیمی»)

فصل چهارم - (ساختمان اتم، آرایش الکترونی اتمها و خاصیت تناوبی)

فصل پنجم - (مفاهیم اساسی تشکیل پیوند و ساختمان مولکولی)

فصل ششم - (عناصر گروه ۴A)

فصل هفتم - (عناصر گروه ۵A)

فصل هشتم - (عناصر گروه ۶A)

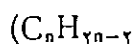
فصل نهم - (عناصر ۷A)

بخش دوم، شیمی آلی، ۱۲ فصل دارد:

فصل اول - (هیدروکربنهای سیر شده زنجیری (آلکانها))

فصل دوم - (هیدروکربنهای سیر نشده اتیلن C_nH_{2n} - آلکنها)

فصل سوم - (آلکینها «هیدروکربنهای استیلنی»)



فصل چهارم - (سیکلوآلکانها «هیدروکربنهای سیر شده حلقوی»)

فصل پنجم - (هیدروکربنهای آروماتیک یا معطر)

فصل ششم - (ترکیبهای اکسیژندار)

فصل هفتم - (فنلها)

فصل هشتم - (اترها، $(R-O-R')$)

فصل نهم - (آلدئیدها و ستونها یا کتونها)

فصل دهم - (اسیدها، استرها، اسیدآلکلها، قندها)

فصل یازدهم - (ترکیبهای نیتروژندار)

فصل دوازدهم - (صنایع شیمیایی)

نام کتاب : تمرینهای الکتروشیمی مقدماتی

مؤلف : مرتضی خلخالی

ناشر : مؤسسه نشر کلمه

تاریخ نشر : ۱۳۷۰

مطالب این کتاب:

۱- مفاهیم عدد اکسایش و ظرفیت عنصر

۲- مفاهیم تغییر عدد اکسایش و واکنشهای اکسایش و کاهش

۳- در قلمرو موازنه معادله واکنشهای اکسایش و کاهش

۴- در قلمرو استوکیومتری

۵- در قلمرو پیلها و واکنشهای پیل

۶- در قلمرو جدول پتانسیل الکترودی و کاربردهای آن

۷- در قلمرو الکترولیز (از دیده گاه کیفی)

۸- در قلمرو الکترولیز (از دیده گاه کمی و قراین فارادی)

۹- در قلمرو پیلهای تجارتهی و انباره سربی

۱۰- در قلمرو زنگ زدن و کوروزیون

۱۱- در قلمرو حفاظت کاتدیک و زنگ زدن

۱۲- مجموعه پرسشهای مختلط در الکتروشیمی

نام کتاب : شیمی معدنی و آلی

مؤلفان : دکتر منصور عابدینی، دکتر سید یحیی سلطان،

دکتر مهدی شفائی

ویراستاران: دکتر علی سیدی، دکتر عیسی یآوری

ناشر : سازمان آموزشی و انتشاراتی علوی

تاریخ نشر : ۱۳۷۰

این کتاب دو بخش دارد:

بخش اول شیمی معدنی و بخش دوم شیمی آلی

بخش اول، شیمی معدنی: دارای ۹ فصل همراه با تمرینهای



بقیه از صفحه ۳

کرده است بفشارید و در پر بار کردن مجله ما را یاری کنید و مطمئن باشید که گام شما در رشد سطح علم شیمی نسل کنونی و آینده مؤثر خواهد بود و بسیار متشکر خواهیم شد اگر مقاله‌های ارسالی شما در عین برخوردار از محتوای مناسب، به مطالبهای کتابهای درسی مقطع راهنمایی و متوسطه نیز مربوط باشد؛ همچنین آیین نگارش، سادگی و روان نویسی در مقاله رعایت شده باشد. این مقاله‌ها پس از بررسی در صورت تصویب شورای نویسندگان مجله به چاپ خواهند رسید.

امید است که همکاران ارجمند و دستداران محترم این غلم؛ گروه شیمی این دفتر را در جریان نظریه‌های خود در مورد کتابهای درس شیمی قرار دهند تا از آنها در برنامه تغییر اساسی محتوی و روش تدریس شیمی استفاده شود. همچنین از خوانندگان ارجمند انتظار می‌رود که پرسشنامه صفحه ۵۸ مجله را کامل کنند و ما را در برداشتن گامهای آینده راهنما و مشوق باشند. احساس مسوولیت شما در پاسخ دادن به پرسشنامه و ارسال آن نشان می‌دهد که هستند کسانی که خوبتر شدن را به خوب بودن برتری می‌دهند و مجله را از خودشان و برای خودشان و آینده سازان می‌دانند.

سردبیر

بذری که هشت سال پیش در زمین استعدادها افشاند شده، اکنون نهالی شده است و این نهال همچنان نیاز به نور و غذا دارد تا رشد کند و به مرحله شکوفایی، که هدف پایانی است، برسد. پیدا است که در این راه، چشم امید شورای نویسندگان مجله به استادان، معلمان، دانشجویان، دانش آموزان و دستداران این علم است که با ارسال مقاله‌های مناسب و یا پرسشها به این مجله، ما را در پیمودن راه درست و داشتن انگیزه کار و تلاش بیشتر راه گشایند.

آنچه از خوانندگان محترم رشد شیمی انتظار می‌رود، آن است که دست کم این نشریه را به دیگر علاقه مندان بشناسانند، امید است مجله رشد شیمی در کنار کتابهای درسی، کمک - آموزشی، آموزش ضمن خدمت و سایر نشریه‌هایی که در زمینه موضوعهای کتابهای درسی اند بر گک سبزی باشد و به یاری خدا همچنان سبز بماند.

شما خواننده صمیمی رشد، می‌توانید دستی را که رشد شیمی برای ارسال مقاله‌ها به سوی همه دستداران علم شیمی دراز

پاسخ جدول کلمات مقاطع شیمی شماره ۵

(مربوط به شماره ۲۸ تابستان ۱۳۷۰)

تهیه و تنظیم: عبدال... جهانباب
کارشناس آزمایشگاهی دانشگاه شهید چمران

۱	س	ن	ا	ر	ت	س	ق	ا	ل	ک	ن
۲				ا	ت	ی	ل	ی	د	س	د
۳	ا	ب	ز	د	ی	م	ر	ت	ا	م	
۴	ی		ا	ک	ی	م		ا	ی		
۵	ت		گ	ل	و	ت	ا	م	ی	ک	
۶	ر		ن	ر	ا	م	ل				
۷	ب		و					پ	ا	ن	م
۸	ی		ی		ن	ن	ف	ا	ل	ک	ل
۹	م		و	ل	ی	ب	د	ن	ا	ک	ا
۱۰			ت		د	ر	ی	س	ن	م	ت
۱۱	ا	ر	ب	ی	ت	ا	ل	ض	د	پ	ی
۱۲			ا		د	و	د	ی	ل	ت	و
۱۳								ی	ب	ا	ی
۱۴	ت	ر	ی	ا	ک	س	ا	ن	ا	ل	ی
۱۵	ا	س	ت	و	ک				ا	ت	ر

ارتباط مجله با دستداران علوم به ویژه شیمی

سلام بر شما

نام خانوادگی نام شهرستان

شغل

محل کار آدرس منزل
تلفن محل کار تلفن منزل۱- سابقه تدریس در دبستان راهنمایی دبیرستان مدارس عالی ۲- چند سال شیمی تدریس کرده اید؟ ۳- در کدام مقطع تحصیلی، شیمی تدریس کرده اید؟ دبیرستان مدارس عالی ۴- مقاله های مجله رشد آموزش شیمی در مجموع از نظر آموزش با مطالب کتب شیمی دبیرستان و مطالب علمی مربوط به دوره راهنمایی تحصیلی، چه ارتباطی دارد؟ کامل متوسط

۵- آیا مقاله های مجله رشد آموزش شیمی می تواند برخی از دشواریهای شما را در علم شیمی حل کند، چگونه؟

۶- این مجله از لحاظ شیمی و آموزش در دبیرستان دارای چه کمبودهایی است آنها را به اختصار شرح دهید.

۷- به نظر شما این مجله تا چه حد کمبودهای کتاب معلم (راهنمای تدریس) را جبران می کند.

کاملاً تا اندازه ای هیچ ۸- به نظر شما غیر از معلمان شیمی دیگران هم می توانند از این مجله بهره گیرند؟ بلی خیر
در صورت پاسخ بلی چرا؟

۹- در صورت داشتن تألیفات نام و موضوع آن را ذکر کنید و از ارسال مقالاتی برای درج در مجله قبلاً از شما تشکر می نمایم.

۱۰- بالاترین مدرک تحصیلی رشته تحصیلی رشته تخصصی از چه دانشگاهی فارغ التحصیل شده اید

۱۱- به کدام يك از زبانها تسلط کامل دارید و می توانید صحیح ترجمه بفرمائید؟

اظهار نظر و پیشنهادات در مورد مجله رشد آموزش شیمی و کتابهای شیمی



A
Positive ions that form
compounds of LOW solubility
with **Cl⁻, Br⁻, I⁻**

H ⁺																	He				
Li ⁺	Be ⁺²															B	CO ₃ ⁻²	NH ₄ ⁺ / NO ₃ ⁻	OH ⁻	F ⁻	Ne
Na ⁺	Mg ⁺²															Al ⁺³	Si	PO ₄ ⁻³	S ⁻² / SO ₄ ⁻²	Cl ⁻	Ar
K ⁺	Ca ⁺²	Sc ⁺³	Ti	V	Cr ⁺³	Mn ⁺²	Fe ⁺² / Fe ⁺³	Co ⁺²	Ni ⁺²	Cu ⁺ / Cu ⁺²	Zn ⁺²	Ga ⁺³	Ge	As ⁺³ / As ⁺⁵	Se	Br ⁻	Kr				
Rb ⁺	Sr ⁺²	Y ⁺³	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag ⁺	Cd ⁺²	In ⁺³	Sn ⁺² / Sn ⁺⁴	Sb ⁺³ / Sb ⁺⁵	Te	I ⁻	Xe				
Cs ⁺	Ba ⁺²	La ⁺³ & R.E.	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg ⁺¹ / Hg ⁺²	Tl ⁺	Pb ⁺²	Bi ⁺³	Po	At ⁻	Rn				
Fr ⁺	Ra ⁺²																				

B
Positive ions that form
compounds of LOW solubility
with **SO₄⁻²**

H ⁺																	He				
Li ⁺	Be ⁺²															B	CO ₃ ⁻²	NH ₄ ⁺ / NO ₃ ⁻	OH ⁻	F ⁻	Ne
Na ⁺	Mg ⁺²															Al ⁺³	Si	PO ₄ ⁻³	S ⁻² / SO ₄ ⁻²	Cl ⁻	Ar
K ⁺	Ca ⁺²	Sc ⁺³	Ti	V	Cr ⁺³	Mn ⁺²	Fe ⁺² / Fe ⁺³	Co ⁺²	Ni ⁺²	Cu ⁺ / Cu ⁺²	Zn ⁺²	Ga ⁺³	Ge	As ⁺³ / As ⁺⁵	Se	Br ⁻	Kr				
Rb ⁺	Sr ⁺²	Y ⁺³	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag ⁺	Cd ⁺²	In ⁺³	Sn ⁺² / Sn ⁺⁴	Sb ⁺³ / Sb ⁺⁵	Te	I ⁻	Xe				
Cs ⁺	Ba ⁺²	La ⁺³ & R.E.	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg ⁺¹ / Hg ⁺²	Tl ⁺	Pb ⁺²	Bi ⁺³	Po	At ⁻	Rn				
Fr ⁺	Ra ⁺²																				

C
Positive ions that form
compounds of LOW solubility
with **S⁻²**

H ⁺																	He				
Li ⁺	Be ⁺²															B	CO ₃ ⁻²	NH ₄ ⁺ / NO ₃ ⁻	OH ⁻	F ⁻	Ne
Na ⁺	Mg ⁺²															Al ⁺³	Si	PO ₄ ⁻³	S ⁻² / SO ₄ ⁻²	Cl ⁻	Ar
K ⁺	Ca ⁺²	Sc ⁺³	Ti	V	Cr ⁺³	Mn ⁺²	Fe ⁺² / Fe ⁺³	Co ⁺²	Ni ⁺²	Cu ⁺ / Cu ⁺²	Zn ⁺²	Ga ⁺³	Ge	As ⁺³ / As ⁺⁵	Se	Br ⁻	Kr				
Rb ⁺	Sr ⁺²	Y ⁺³	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag ⁺	Cd ⁺²	In ⁺³	Sn ⁺² / Sn ⁺⁴	Sb ⁺³ / Sb ⁺⁵	Te	I ⁻	Xe				
Cs ⁺	Ba ⁺²	La ⁺³ & R.E.	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg ⁺¹ / Hg ⁺²	Tl ⁺	Pb ⁺²	Bi ⁺³	Po	At ⁻	Rn				
Fr ⁺	Ra ⁺²																				

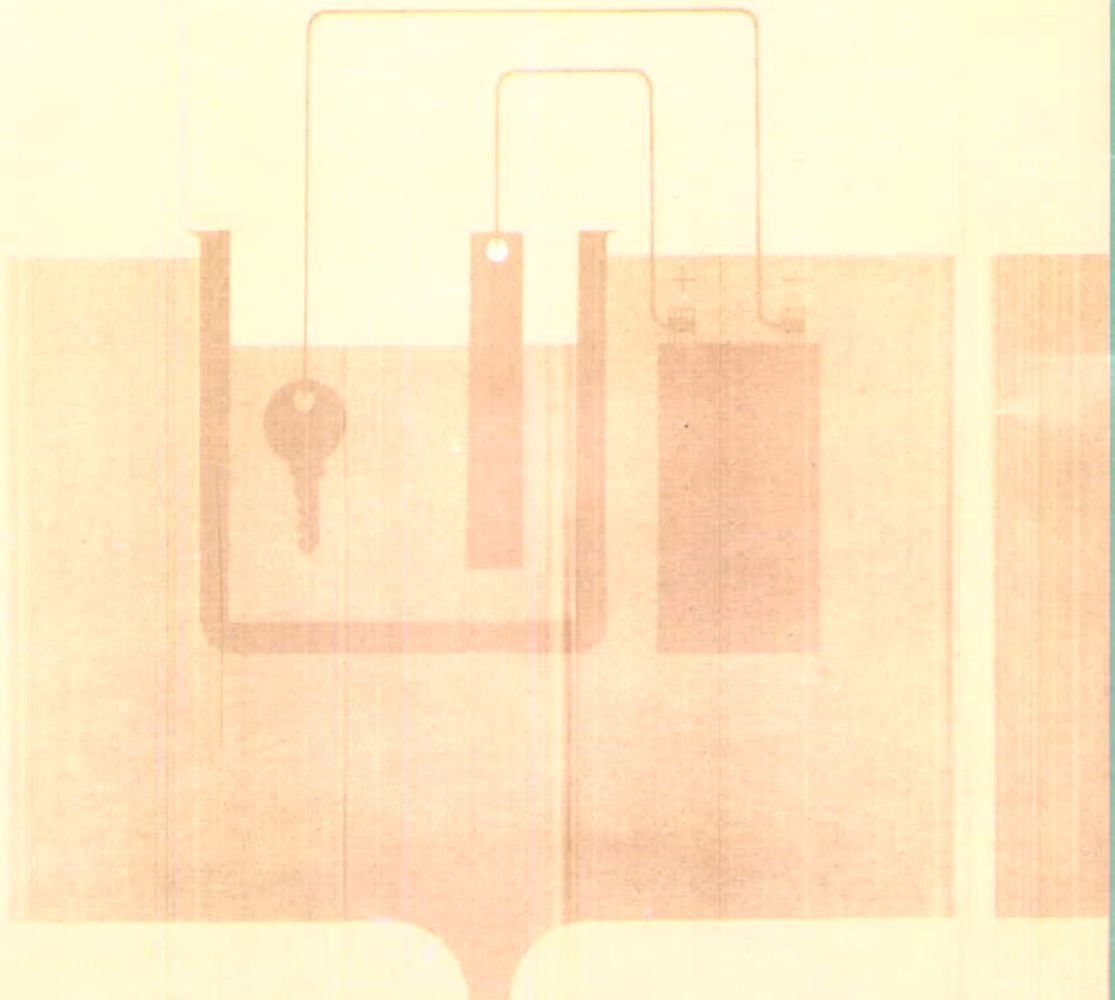


جمهوری اسلامی ایران
وزارت آموزش و پرورش
تیرم، خردادماه

کتاب معلم

(روش تدریس)

شیمی



سال سوم

آموزش متوسطه عمومی - علوم تجربی - ریاضی و فیزیک