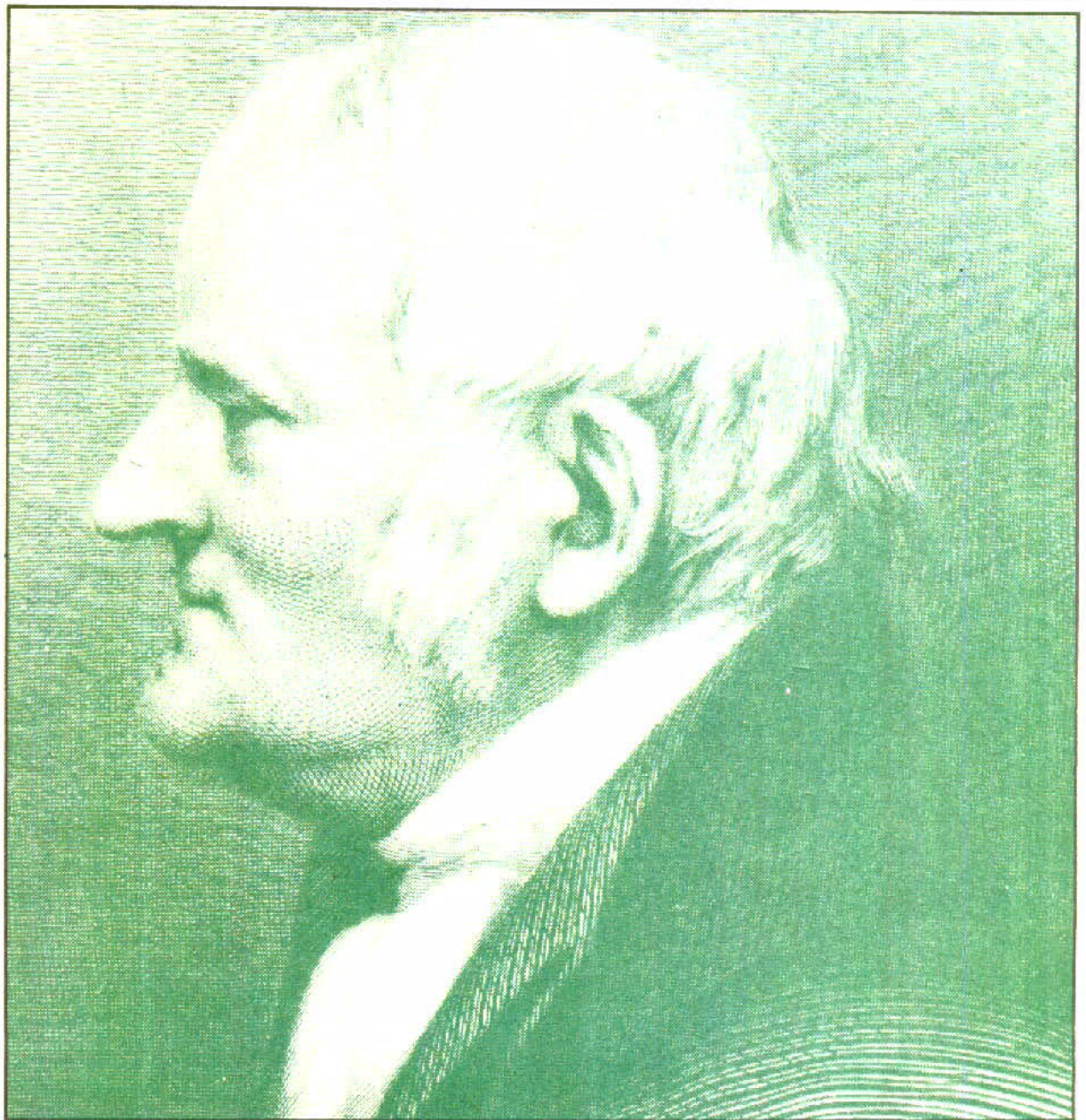
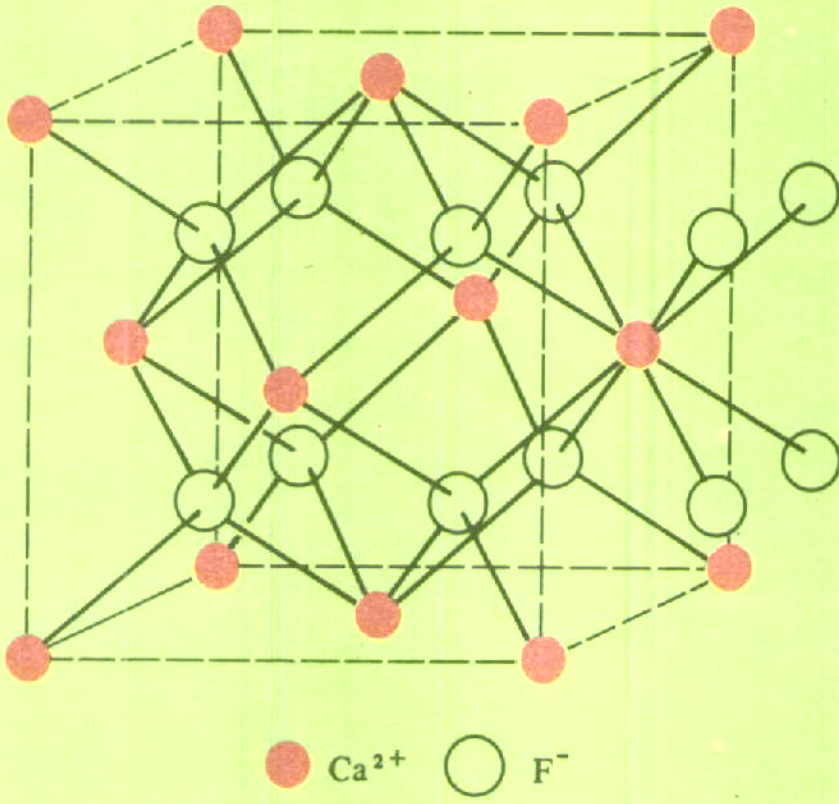


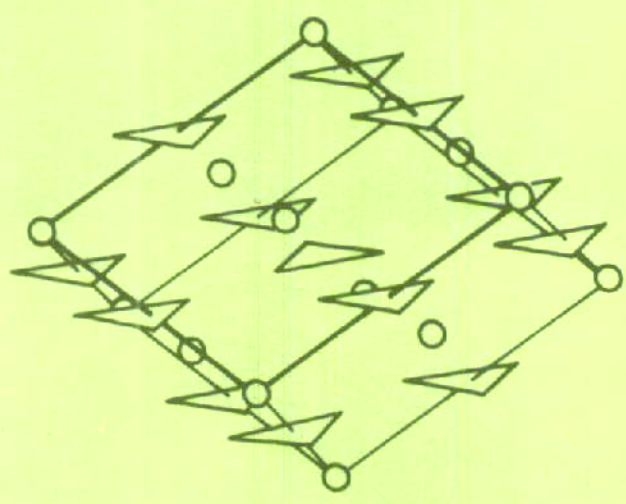
# رشد آموزش شیمی

سال دوم - شماره ۸ - تابستان ۱۳۶۵ - بها: ۱۰۰ ریال

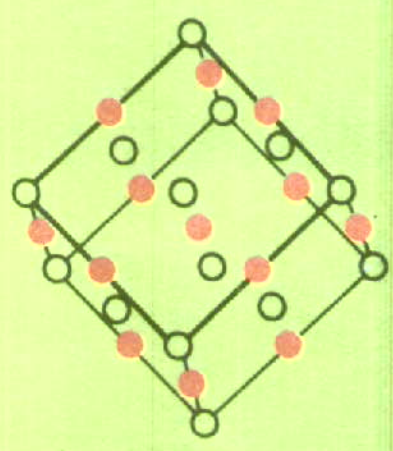




ساختمان فلوریت  $\text{CaF}_2$



$\text{Ca}^{2+}$   
  $\text{CO}_3^{2-}$   
 ساختمان کلسیت  $\text{CaCO}_3$



$\text{Na}^{+}$   
●  $\text{Cl}^{-}$   
 ساختمان کلرید سدیم  $\text{NaCl}$

نشریه گروه شیمی دفتر تحقیقات و برنامه ریزی و تألیف کتابهای درسی سازمان پژوهش و برنامه ریزی آموزشی  
نشانی: خیابان ایرانشهر شمالی ساختمان شماره ۴ وزارت آموزش و پرورش و پرورش تلفن: ۸۳۹۲۶۱ (داخلی ۴۲)

سر دبیر: سید رضا آقا پور مقدم  
تولید: واحد مجلات رشد تخصصی  
صفحه آرا: محمد پریسی

## اجتماع زنده

اجتماع زنده در سایه همفکری و هماهنگی به وجود می آید. دین اسلام توجهی به نژاد، زبان، رنگ پوست و منطقه جغرافیایی ندارد و مسلمانان جهان را مانند یک موجود واحد می داند. دستورهای دین اسلام همیشگی و جهانی است. آنچه جامعه اسلامی را مشخص می کند و از سایر جوامع بشری برتری می دهد وحدت آن از نظر ایمان به خداست و این وحدت و هماهنگی ریشه سایر همبستگی ها و روابط عمومی است. بسیاری از احکام الهی سبب وحدت و هماهنگی است. مثلاً درباره ای از عبادتها به غیر از تکامل روح و تقویت جنبه های معنوی، جهات اجتماعی هم منظور شده است. چنانکه در نماز جماعت و نماز جمعه کاملاً به چشم می خورد. قرآن کریم چه نیکو می فرماید که مؤمنین برادر یکدیگرند و نیز امام صادق (ع) می فرماید «مؤمن برادر و راهنمای مؤمن است و هیچگاه به او ستم و خیانت نمی کند، فریبکاری، دروغ، غیبت و پیمان شکنی در مؤمنان دیده نمی شود.» برادری اسلامی، سلمان فارسی و بلال حبشی را در ردیف نزدیکترین یاران پیامبر (ص) قرار داد. برادری اسلامی، مسوولیت همگانی برای همه مسلمانان نسبت به یکدیگر به وجود می آورد به طوری که هیچ یک نمی تواند خود را فارغ از دشواریها و گرفتاریهای دیگران بداند، این مسوولیت شامل دو بخش است:

بخش اول: تعاون اقتصادی: آن همکاری بر اساس رفع نیازمندیهای اقتصادی مانند تأمین بهداشت، فرهنگ همگانی، تهیه مسکن و... است که بخشی از دستورهای قرآن کریم و پیشوایان مذهبی در این زمینه وارد شده و دستورهای اساسی و جالبی به عنوان ذکوة، خمس، انفاق و... داده شده است.

بخش دوم: تعاون علمی و تربیتی، یعنی امر به معروف و نهی از منکر که اسلام آن را لازمه برادری اسلامی و وظیفه حتمی مسلمانان قرارداده است. مسلمانان جهان به خاطر به وجود

مجله رشد آموزش شیمی هر سه ماه یک بار به منظور اعتلای دانش دبیران و دانشجویان دانشگاهها و مراکز تربیت معلم و آشنایی آنان با شیوه های صحیح تدریس شیمی منتشر می شود.

## فهرست

۳	اجتماع زنده
	سر دبیر
۴	دالتون، جان
	سید رضا آقا پور مقدم
۶	آزارش
	علی اکبر نوروزی
۸	فلزات (خواص شیمیایی)
	دکتر محمد رضا ملاردی
۲۲	سینتیک شیمیایی و تعادل شیمیایی
	دکتر حسین آقائی
۲۱	چگونه باید ساختمان لوئیس را نوشت
	دکتر مسعود روحی لاریجانی
۲۶	سرکه سازی
	مرتضی نیکپور
۳۹	راههای تثبیت دی نیتروژن
	دکتر منصور عابدینی
۴۴	علم و روش علمی
	علی اکبر نوروزی
۴۸	از هدفهای آرمانی تعلیم و تربیت تا هدفهای آموزش شیمی
	مرتضی خلیخالی
۵۶	لاستیکهای سنتزی
	دکتر علی پورجوادی
۶۲	آشنایی با صنعت نفت ایران
	سید رضا آقا پور مقدم
۶۴	فهرست سه شماره قبل سال دوم



سیدرضا آقا پور مقدم

Dalton, John

# دالتون، جان

- به دنبال افتخار ظاهری نمی گشت و به آنها ارج نمی گذاشت.
- در تشکیل مواد مرکب از عناصر، اتمهای عناصر با یکدیگر ترکیب می شوند و «ذرات مرکب» را پدید می آورند.

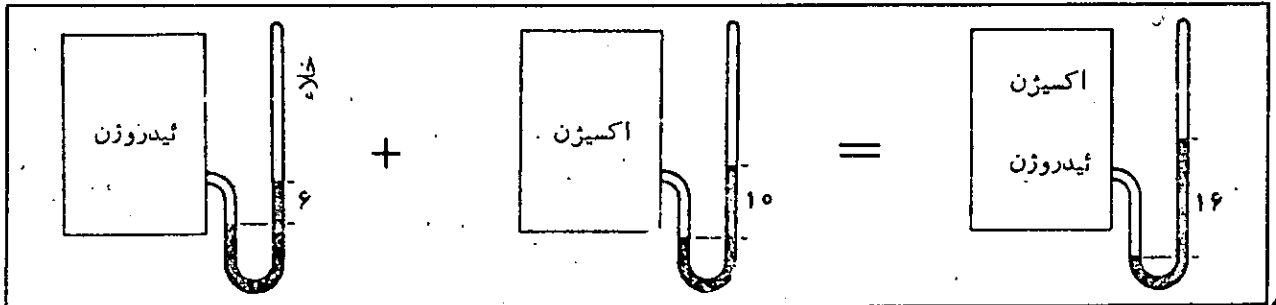
دالتون هنگام مطالعه در تغییرات نور، عیبی در چشم خود پیدا کرد که بعدها در پزشکی به نام دالتونیزم (۱) نامیده شد. وی نخستین کسی بود که به توصیف دالتونیزم پرداخت. در ۱۷۹۴ کتابی نوشت و در آن کتاب، دالتونیزم را توصیف کرد. در ۱۸۳۲ از دانشگاه آکسفورد، درجه دکتری خود را دریافت کرد. پس از لاوازیه، دالتون در ۱۸۵۵ از نظریه های قدیمی دموکریت (دمقراطیس - Démokritos: Démokrite) و پژوهشهای سایر دانشمندان استفاده کرد و با نگاه به روش علمی و بر اساس بررسیها و آزمایشهای خود توانست نظریه اتمی خود را درباره ساختمان ماده بیان کند. این مطالب را در جلد اول کتاب «سیستم جدید فلسفه شیمیایی» آورده است. در ۱۸۵۸ با بهره گیری از شواهد و نتایج پژوهشهای خود و دیگران با روش علمی و استدلالی، نظریه اتمی خود را به عنوان مدلی برای توجیه و تفسیر واقعیهتهای مشاهده شده بیان کرد. با در نظر گرفتن تعریف و مشخصاتی برای اتم، قسوانین وزنی مربوط به ترکیب عنصرهای شیمیایی را که در آن زمان شناخته شده بود، توانست توجیه و تفسیر کند. پیشرفت نظریه اتمی سبب شد که نظریاتی منطبق با آنها در باره ظرفیت به وجود آید. مطالعه و بررسی ظرفیت شیمیایی، خود سبب پیشرفت فوق العاده ای در رشته های گوناگون شیمی شد.

دالتون در ۱۸۱۵ درباره واکنشهای شیمیایی چنین می گوید، «به همان اندازه که می توانیم سیاره جدیدی در منظومه

شیمیدان و فیزیکدان انگلیسی در ۶ سپتامبر ۱۷۶۶ در دهکده کوچک یگلسفیلد (Eaglesfield) در ناحیه کمبرلند (Cumberland) انگلستان زاده شد. پدرش بافنده تهیدستی بود. تحصیلاتش در مدرسه این دهکده آغاز شد. در کودکی به تحصیل علاقه وافری داشت و در جوانی به ریاضی عشق می ورزید و اوقات بیکاریش را به تحصیل ریاضیات و فیزیک می پرداخت و در ضمن، به پژوهشهای گوناگون دست می زد. نخست آموزگار یکی از دبستانها و سپس دبیری یکی از دبیرستانها شد و در سال ۱۷۷۸ در یکی از مدارس فرقه مذهبی تدریس می کرد و خودش نیز به مذهب بسیار علاقه مند بود. نخستین دانشی که توجه او را جلب کرد و بدان علاقه مند شد، هواشناسی بود. وی پژوهش در وضع هوا را با اسباب و لوازمی آغاز کرد که خودش آنها را ساخته بود. در ۱۷۹۳ کتابی در زمینه هواشناسی نوشت که بسیار سودمند بود و مورد توجه قرار گرفت. چندین قانون هواشناسی را بیان کرد. وی با آزمایش ثابت کرد که فشار کل مخلوط دو یا چند گاز، برابر است با مجموع فشارهای جزیی آن گازها. فشار جزیی یک گاز در مخلوط چند

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

گاز برابر است با فشار آن گاز اگر به تنهایی حجم مخلوط را اشغال می کرد، و این به قانون دالتون درباره فشارهای جزیی (Dalton's law of partial Pressures) مشهور است.





نیدروژن  
نیتروژن (ازت)  
کربن  
اکسیژن  
فسفر  
گوگرد  
آهن



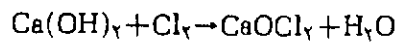
روی  
مس  
سرب  
نقره  
طلا  
پلاتین  
جیوه

برخی از نشانه‌های دالتون برای عنصرها (۷-۱۸۰۶ م)

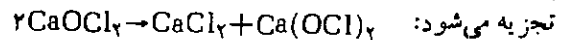
برای پاره‌ای از عنصرها و ترکیبهای شیمیایی، نشانه‌هایی را پیشنهاد کرد که تا مدتی متداول بود و از آن بهره می‌گرفتند. دالتون، دانشمندی سخت‌کوش بود و در زمان خود بسیار شهرت داشت، از این رو شیمیدانان کشورهای دیگر مانده بلنیه (Polletier) شیمیدان فرانسوی برای دیدنش به‌منچستر رفت هنگامی که وی در پاریس بود. لاپلاس (Laplace) ریاضیدان و منجم فرانسوی و تنی چند از دانشمندان دیگر با شوق هر چه تمام‌تر به دیدارش شتافتند. دالتون به پیروی از معتقدات مذهبی خود، دنبال افتخار ظاهری نمی‌گشت و به آنها ارج نمی‌نهاد. هنگامی که دره ۱۸۱۰ برای عضویت انجمن نامزد شد به شدت با آن به مخالفت برخاست. اما در ۱۸۲۲ بدون آگاهی وبدون تشریفات به عضویت انجمن برگزیده شد. در ۲۷ ژوئیه ۱۸۴۴ در منچستر درگذشت.

۱- دالتونیزم (daltonism): رنگ کوری یا کوری رنگ، عدم تشخیص رنگ سرخ و سبز.

شمسی وارد کنیم یا یکی از سیاره‌های موجود آن را نابود کنیم می‌توانیم یک مولکول نیدروژن را آزاد یا نابود کنیم» همه تبدیلات عبارتند از جدا کردن ذره‌هایی که به صورت ترکیب‌اند یا وصل کردن ذره‌هایی که قبلاً از هم فاصله داشته‌اند. دالتون راهی کاملاً جدید، برای شناخت عنصرها مطرح کرد، این راه با کمال تعجب، بازگشتی به عقاید برخی از یونانیان بود که شاید مهمترین مفهومی که از آن گرفته می‌شد، درک ماده بود. وی فرمول گرد رنگ بر را بررسی کرد، در ۱۸۱۴ معتقد بود که این گرد، ترکیبی از آهک  $\text{CaO}$  و کلر به فرمول  $\text{CaOCl}_2$  یا  $\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{ClO})_2$  است، که کلرید آهک یا اکسی کلرید نام دارد. این ماده در واقع مخلوطی از کلرید کلسیم و هیپو کلریت کلسیم است که از تأثیر کلر بر نیدروکسید کلسیم به دست می‌آید:



$\text{CaOCl}_2$  طبق واکنش زیر به کلرید کلسیم و هیپو کلریت کلسیم



منابع و مآخذ:

- James A. Kent  
4. Chemistry by Michell J. Sienko, Robert A Plane  
5- Grand Larousse encyclopédique(3)

۱- آشنایی مختصر با تاریخ علوم، از دفتر تحقیقات و برنامه‌ریزی درسی.

2- An Introduction to modern chemistry  
D. Abbott, Ph. D.

3- Riegel's industrial chemistry edited by

# گزارش



که دبیران محترم شیمی همه ساله، از آخرین چاپ کتابهای شیمی مطلع شوند و با مطلع ساختن دانش آموزان از اصلاحات انجام شده در کتاب، کتاب سال قبل نیز مورد استفاده قرار گیرد (گرچه سعی می شود که همه ساله کتابهای جدید در اختیار دانش آموزان قرار گیرد).

اینک توضیحاتی چند در مورد کتابهای شیمی چاپ ۱۳۶۵ در مقایسه با چاپ ۱۳۶۴.

۱- کتاب شیمی سال اول علوم انسانی:

اصلاحات جزئی در این کتاب صورت گرفته به طوری که دانش آموزان می توانند از چاپ ۱۳۶۴ نیز استفاده کنند. ولی دبیران محترم شیمی، حتماً یک جلد از چاپ ۱۳۶۵ را مطالعه کرده داشته باشند که در صورت لزوم به تصحیح چاپ ۱۳۶۴ پردازند.

۲- کتاب شیمی سال اول علوم تجربی - ریاضی و فیزیک:

در این کتاب نیز اصلاحات جزئی صورت گرفته و دانش آموزان عزیز می توانند از کتاب شیمی سال اول چاپ ۱۳۶۴ نیز استفاده کنند. اصلاحات جزئی و نگرفتنی های چاپی اعمال شده در چاپ ۱۳۶۵، توسط دبیران محترم شیمی، به اطلاع دانش آموزان خواهد رسید.

۳- کتاب شیمی سال دوم علوم تجربی - ریاضی و فیزیک:

در این کتاب، علاوه بر اصلاحات جزئی و اعمال نگرفتنی های چاپی، چند تمرین جدید نیز اضافه شده که گمان می رود برای دانش آموزان مفید باشد. دبیران محترم شیمی با داشتن کتاب شیمی سال دوم چاپ ۱۳۶۵، اصلاحات و تمرینات جدید را، در صورت لزوم به اطلاع دانش آموزان خواهند رساند.

۴- کتاب شیمی سال سوم علوم تجربی - ریاضی و فیزیک:

چاپ ۱۳۶۴ این کتاب نیز قابل

برادر علی اکبر نوروزی در سال ۱۳۲۵ ه. ش در شناط - اهر (استان زنجان) متولد شد. در سال ۱۳۲۶ در کلاس اول ابتدایی دبستان کمالی شناط مشغول تحصیل گردید. پس از پایان دوره ابتدایی در ۱۳۳۲ وارد دبیرستان سپهر اهر شد، در خرداد ۱۳۳۸ با عنوان شاگرد اول رشته طبیعی فارغ التحصیل گردید. در مهرماه ۱۳۳۸ به استخدام وزارت آموزش و پرورش درآمد. در دبیرستان شناط به مدت ۸ سال به تدریس شیمی و دروس مختلف پرداخت. وی در همین زمان موفق به اخذ مدرک G.C.E شیمی از انگلستان از طریق مکاتبه شد. در سال ۱۳۴۶ به تهران منتقل و در دبیرستانها و نیز در مراکز تربیت معلم تهران به مدت هفت سال به تدریس اشتغال داشت. سپس در مهرماه ۱۳۵۳ به سازمان کتابهای درسی وزارت آموزش و پرورش منتقل و با عنوان کارشناس شیمی انجام وظیفه کرد، و پس از ۲۶ سال خدمت بازنشسته و فعلاً عضو گروه شیمی دفتر تحقیقات و برنامه ریزی درسی و تألیف است. وی دارای درجه لیسانس شیمی از دانشکده های علوم و علوم تربیتی دانشگاه تهران است. نامبرده چندین جلد کتاب و نشریه شیمی تألیف کرده است.

گزارشی از علی اکبر نوروزی عضو گروه شیمی در مورد کتابهای شیمی سال تحصیلی ۱۳۶۶-۱۳۶۵.

دبیران محترم شیمی و همکاران عزیز مطلع هستند که همه ساله، کتابهای شیمی، با توجه به پیشنهادات دبیران شیمی، در گروه شیمی دفتر تحقیقات و برنامه ریزی و تألیف سازمان پرودش و برنامه ریزی آموزشی، بررسی و اصلاح می شوند. دلیل اصلاحات، این است که گاهی مفهوم و یا پرسش و تمرین جدیدی در کتابهای شیمی آورده می شود که برای پاسخ دادن و یا توجیه آن، بین دبیران و استادان محترم شیمی بحث های مفصل و شورانگیزی صورت می گیرد. این امر باعث می شود که اعضای گروه شیمی با توجه و با مراجعه به منابع مختلف، تغییرات اصلاحی و

تکمیلی در بعضی از مفاهیم اصلی کتاب درسی بدهند. جهت روشن تر شدن موضوع به ذکر مثالی می پردازیم.  
در صفحه ۳۶ شیمی سال سوم علوم تجربی - ریاضی و فیزیک چاپ ۱۳۶۴، تمرین شماره ۱۲ اضافه شده که در چاپ ۱۳۶۳ موجود نبود و تمرین به صورت زیر است:

با آنکه حلالیت  $Ba SO_4$  بسیار کم است چرا این نمک را الکترولیت قوی می دانند؟ بحث در مورد این تمرین باعث شد که در صفحه ۷ شیمی سال سوم، تعریف الکترولیت قوی، اصلاح شده و علاوه بر صفحه ۷، در صفحه ۱۶ نیز تعریفی از الکترولیت قوی آورده شود. این نوع اصلاحات اجتناب ناپذیر باعث می شود

گزارشی از علی اکبر نوروزی عضو گروه شیمی در مورد کتابهای شیمی سال تحصیلی ۱۳۶۶-۱۳۶۵.

دبیران محترم شیمی و همکاران عزیز مطلع هستند که همه ساله، کتابهای شیمی، با توجه به پیشنهادات دبیران شیمی، در گروه شیمی دفتر تحقیقات و برنامه ریزی و تألیف سازمان پرودش و برنامه ریزی آموزشی، بررسی و اصلاح می شوند. دلیل اصلاحات، این است که گاهی مفهوم و یا پرسش و تمرین جدیدی در کتابهای شیمی آورده می شود که برای پاسخ دادن و یا توجیه آن، بین دبیران و استادان محترم شیمی بحث های مفصل و شورانگیزی صورت می گیرد. این امر باعث می شود که اعضای گروه شیمی با توجه و با مراجعه به منابع مختلف، تغییرات اصلاحی و

از سوی گروه تهیه و تولید  
رادیو ایزوتوپ مرکز تحقیقات هسته‌ای  
سازمان انرژی اتمی:

## رادیو داروهای پزشکی هسته‌ای برای اولین بار در ایران تولید شد

رادیو داروهای مورد مصرف بخش‌های پزشکی هسته‌ای، بیمارستانها و کلینیک‌های کشور پس از ده سال تحقیق و بررسی توسط گروه تهیه و تولید رادیو ایزوتوپ مرکز تحقیقات هسته‌ای سازمان انرژی اتمی ایران تولید شد و اولین رادیو داروی تولید شده (تکنسیم ۹۹: م) در این گروه هر روز به بیمارستانهای امام خمینی، دکتر شریعتی، آیت الله طالقانی، شهدا و کلینیک شهریار ارسال می‌شود.

با به اجرا درآمدن کامل این تلاش سالانه در حدود ۵ میلیون دلار ارز در کشور صرفه جویی خواهد شد.

به گزارش خبرنگار اقتصادی روزنامه کیهان روز گذشته «دکتر محمد حاجی سعیدی» معاون پژوهشی سازمان انرژی اتمی ایران، «دکتر اولیاء» سرپرست مرکز تحقیقات هسته‌ای این سازمان و دیگر همکاران گروه تهیه و تولید رادیو ایزوتوپ این مرکز در یک مصاحبه مطبوعاتی و رادیو تلویزیونی جزئیات تلاش ۱۵ ساله خود را برای تهیه و تولید رادیو دارو (داروی) که به بیماران تزریق یا خوراند می‌شود تا بتوان آنها را رادیو گرافی کرد و محل بیماری را مشخص نمود) در ایران در اختیار نمایندگان رسانه‌های گروهی قرار دادند.

دکتر حاجی سعیدی و همکارانش که در محل فعالیت گروه مذکور با خبرنگاران گفتگو می‌کرد در ابتدا گفت: همکاران ما در گروه تهیه و تولید رادیو ایزوتوپ مرکز تحقیقات هسته‌ای سازمان انرژی اتمی پس از ۱۰ سال تلاش (۲ سال قبل از انقلاب اسلامی و ۸ سال پس از انقلاب) موفق شدند تکنولوژی ساخت رادیو ایزوتوپ‌های مورد مصرف در پزشکی را بدون کمک خارجی بسازند.

وی گفت: در حال حاضر سالانه میلیونها دلار ارز کشور صرف خرید این رادیو داروها از خارج می‌شود و با آغاز فعالیت گروه ما به تدریج این رقم در کشور صرفه جویی شده و با به اجرا درآمدن کامل آن، رقم صرفه جویی به ۵ میلیون دلار خواهد رسید.

نقل از کیهان سه‌شنبه ۶۵/۴/۲۴ شماره ۱۳۷۸۸

استفاده است به شرطی که دبیران محترم شیمی، تغییرات اصلاحات انجام شده را، در صورت لزوم به اطلاع دانش آموزان آن منطقه برسانند. همانطوری که در مقدمه آمده است اصلاحات جزئی در چاپ ۱۳۶۵ انجام شده و نیز چند تمرین مفید اضافه شده است. یکی از این اصلاحات، اصلاح تعریف الکتروولت قوی می‌باشد. ۵- کتاب شیمی سال چهارم علوم تجربی - ریاضی و فیزیک:

در چاپ ۱۳۶۵ این کتاب نیز اصلاحات جزئی اعمال شده، که در صورت مطلع ساختن دانش آموزان توسط دبیر محترم از طریق مطالعه چاپ ۱۳۶۵، در آن منطقه به خصوص چاپ ۱۳۶۴ نیز قابل استفاده خواهد بود.

توجه دبیران محترم شیمی را به این نکته جلب می‌نمایم که تغییرات  $E^{\circ}$  در چاپ ۱۳۶۵ بر مبنای پتانسیل احیا صورت گرفته است. دلیل این اصلاح، آن است که در چاپ ۱۳۶۴ شیمی سوم،  $E^{\circ}$  ها بر مبنای احیاء بوده است.

۶- در شیمی دانشسرای تربیت معلم چاپ ۱۳۶۵ نیز اصلاحاتی صورت گرفته است و توصیه می‌شود که به خصوص دبیران محترم شیمی دانشسرا، حتماً یک نسخه از چاپ ۱۳۶۵ را مطالعه بفرمایند. ۷- در شیمی سال اول مراکز تربیت معلم ۱۳۶۵، اصلاحات و تغییراتی صورت گرفته است که با توجه به پیشنهادات مدرسین گرامی انجام شده است.

۸- در کتاب آزمایشگاه شیمی مراکز تربیت معلم ۱۳۶۵ نیز تغییراتی ملاحظه می‌شود. این کتاب برای دو ساله تربیت معلم نوشته شده است.

۹- در کتابهای شیمی سال‌های دوم و سوم هنرستان نیز اصلاحات جزئی انجام گرفته است.

۱۰- کتاب شیمی سال سوم رشته‌های بهداشت نیز جدیداً تألیف می‌باشد.

# فلزات

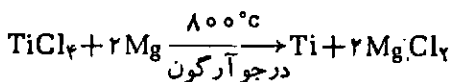
قسمت سوم - خواص شیمیایی

دکتر محمدرضا ملاردی  
استاد دانشگاه تربیت معلم

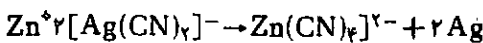
## کاربرد

از این واکنشها در فرایندهای استخراج فلزات، در صنعت استفاده می‌شود.

مثال ۱- در استخراج فلز تیتان



مثال ۲- در استخراج طلا و نقره:

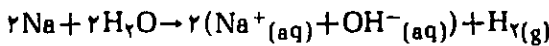


همان طوری که ملاحظه می‌شود، برخی از کاتیونها (معمولاً کاتیونهای فلزات نجیب) حتی به صورت کمپلکس نیز، توسط فلزات الکتروپوزیتیوتر، احیا و آزاد می‌شود.

## ب - واکنش جانشینی با آب

فلزات را از نظر واکنش با آب می‌توان به سه گروه تقسیم کرد:

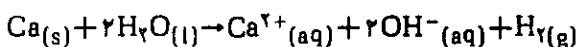
I - فلزات قلیایی (غیر از لیتیم): که با سرعت و شدت زیاد با آب واکنش می‌دهند. گرچه در مورد سدیم واکنش تا حدی قابل کنترل است ولی در مورد پتاسیم، روییدیم و سزیم، به حدی شدید است که فیدروژن حاصل از واکنش، مشتعل می‌شود.



II - فلزاتی که در دمای معمولی با آب به کندی و یا به آرامی واکنش می‌دهند: مانند لیتیم، فلزات قلیایی خاکی (غیر از بریلیم و منیزیم) و برخی از عناصر واسطه نظیر اسکاندیم، ایتربیم، لانتان و عناصر سری لانتانید.

## توجه

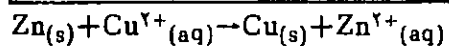
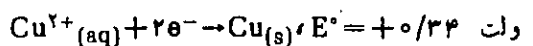
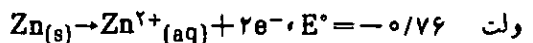
$E^\circ$  لانتان و فلزات لانتانید، در حد  $E^\circ$  فلزات قلیایی و قلیایی خاکی، یعنی بین  $-2/52$  - ولت (در مورد لانتان) تا  $-2/26$  - ولت (در مورد لوتسیم، آخرین عنصر لانتانید) می‌باشد:



از نظر شیمیایی، فلز عنصری است الکتروپوزیتیو که تمایل دارد (عمدتاً) با از دست دادن همه یا تعداد معینی از الکترونهای لایه ظرفیت خود، در واکنشها شرکت کند. اصولاً شدت خصصت فلزی و اندازه فعالیت شیمیایی هر فلز، به میزان تمایل آن به از دست دادن الکترونهای لایه ظرفیت و شرکت در نیم واکنشهای اکسیداسیون، بستگی دارد. از اینرو، هر چه پتانسیل الکتروود استاندارد (یعنی پتانسیل استاندارد احیای کاتیون آن،  $E^\circ$ ) عدد کوچکتری باشد (یا پتانسیل استاندارد اکسیداسیون آن،  $E^\circ_{\text{ox}}$  عدد بزرگتری باشد)، خصصت فلزی و فعالیت شیمیایی آن بیشتر خواهد بود. براین اساس، خواص شیمیایی و واکنشهای کلی فلزات را می‌توان به شرح زیر، دسته بندی کرده و مورد بررسی قرار داد:

## الف - واکنش جانشینی با محلول کاتیونهای فلزات دیگر

از نظر تئوری، هر گاه فلزی، در محلول کاتیون فلزی دیگر که پتانسیل الکتروود استاندارد بزرگتری دارد (یعنی در جدول الکتروشیمیایی عناصر، پایین تر از آن قرار دارد)، وارد شود، می‌تواند همه یا تعدادی از الکترونهای لایه ظرفیت اتم خود را به آن کاتیون داده، آنرا احیا کند و خود به صورت کاتیون درآمده، به جای آن در محلول وارد شود. بدیهی است که این رویداد، در صورتی کاملاً محسوس و قابل توجه خواهد بود که تفاوت پتانسیل الکتروود استاندارد دو فلز و یا به عبارت دیگر، نیروی الکتروموتوری پیل حاصل به حدود  $0/2$  ولت برسد. مثال.



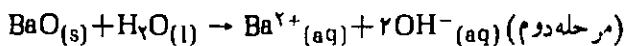
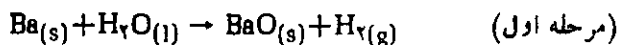
ولت  $1/1 =$  نیروی الکتروموتوری پیل  
در نتیجه، واکنش کاملاً مشهود و سریع است.

## توجه

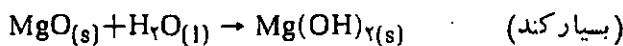
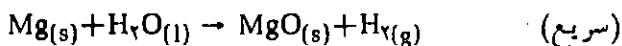
انجام این نوع واکنش در حالت مذاب نیز امکان پذیر است (به مثال ۱، رجوع شود).



تمیز و پیوسته در تماس با آب بوده، واکنش به‌طور خود به خودی تا تمام شدن فلز، ادامه خواهد یافت:



ولی در مورد برخی از فلزات، اکسید حاصل با آب و یا با بخار آب به‌طور جزئی واکنش و یا عملاً در واکنش شرکت نمی‌کند. در نتیجه، واکنش فلز با آب، در همان آغاز مرحله اول، متوقف می‌شود. زیرا، اکسید حاصل در آب حل نمی‌شود و مانند لایه غیر قابل نفوذ و محافظی، از تأثیر آب بر باقیمانده فلز ممانعت به عمل می‌آورد. بر این اساس است که برای مثال، منیزیم (ولت  $E^{\circ} = -2/37$ ) برخلاف انتظار در دمای معمولی با آب واکنش نمی‌دهد و یا آلومینیم (ولت  $E^{\circ} = -1/66$ ) حتی با بخار آب جوش نیز واکنش نمی‌دهد. زیرا، اکسید منیزیم که در مرحله اول تشکیل می‌شود، در آب سرد حل نمی‌شود ولی با بخار آب جوش به مقدار کم، حل می‌شود. از اینرو منیزیم به مقدار جزئی با بخار آب جوش واکنش می‌دهد:



ولی چون اکسید آلومینیم که به سرعت در مرحله اول تشکیل می‌شود و سطح فلز را کاملاً می‌پوشاند، در آب جوش و یا بخار آب در دماهای بالا، بدون تغییر باقی می‌ماند، آلومینیم عملاً با آب واکنش محسوسی ندارد.

### توجه

$\text{Al}_2\text{O}_3$  پایدارترین اکسید فلزی است و  $\Delta H^{\circ}$  تشکیل مولی آن برابر  $440$  - کیلوکالری است.

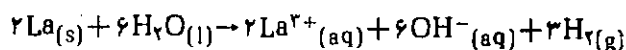
### ۲- پوشش سطح فلز از گاز فیدروژن حاصل

در برخی از موارد، مثلاً در مورد نیکل که قدرت جذب سطحی (Adsorption) فلز برای گاز فیدروژن زیاد است، گاز حاصل از واکنش، در سطح فلز جذب شده، و در نقش لایه‌ای محافظ تا حدی از تماس و تأثیر مولکول‌های آب بر اتم‌های واقع بر سطح فلز جلوگیری به عمل می‌آورد و از شدت سرعت واکنش فلز با آب کم کرده و یا باعث متوقف شدن آن می‌شود.

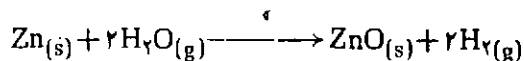
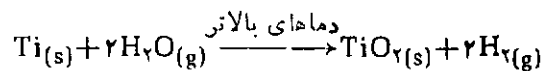
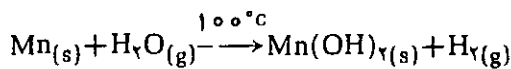
### ۳- تشکیل پیل الکترو شیمیایی با ناخالصی، در

#### سطح فلز

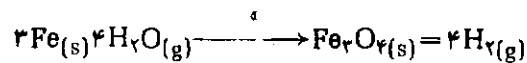
گاهی وجود ناخالصی فلز که موجب تشکیل پیل الکترو-



III- فلزاتی که با بخار آب جوش و یا بخار آب در دماهای بالا واکنش می‌دهند: مانند منیزیم و منگنز که با بخار آب جوش و یا نیتان، کروم، آهن، کبالت، نیکل و روی که با بخار آب در دماهای بالا واکنش می‌دهند.



(کبالت به  $\text{CoO}$  و نیکل به  $\text{NiO}$  تبدیل می‌شود)



### توجه

برخی از این واکنشها برگشت پذیر بوده و در شرایط مناسب به حالت تعادل درمی‌آید.

### یادآوری

برلییم، آلومینیم، و انادیم و مس با آب (حتی با بخار آب در دماهای بالا) واکنش نمی‌دهند.

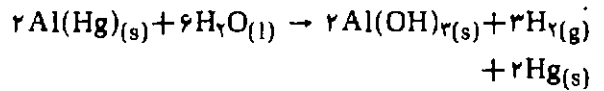
### توضیحات

باید توجه داشت که تنها بر اساس پتانسیل الکتروداستان ندارد، نمی‌توان درباره امکان واکنش و یا میزان سرعت واکنش فلزات با آب، پیشگویی کرد. بلکه به علت تأثیر عوامل دیگری که ممکن است دخالت کنند، هر نوع پیش بینی در این زمینه، احتمالاً نادرست خواهد بود. برای روشن شدن این موضوع، به چند مورد مهم اشاره می‌کنیم.

### ۱- پوشیده شدن سطح فلز از لایه اکسید نامحلول و محافظ

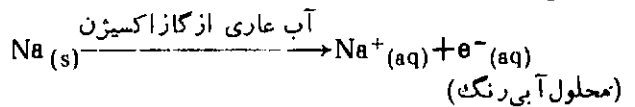
اصولاً در مرحله اول واکنش فلزات با آب، اکسید فلز تشکیل می‌شود. در مورد فلزات قلیایی و فلزات قلیایی سنگین و لانتانیدها، اکسید حاصل به سرعت و یا به آرامی در آب حل می‌شود و از سطح فلز جدا شده، به صورت کاتیون در محلول وارد می‌شود و در نتیجه سطح فلز ضمن پیشرفت واکنش، همواره

شیمیایی در سطح آن می‌شود، به طور غیرمنتظره‌ای، موجب شدت یافتن واکنش فلز با آب می‌شود. مثلاً، اگر مقدار کمی جیوه بر سطح یک قطعه فلز آلومینیم که سطح آن از لایه اکسید پوشیده شده است، بریزیم، ملغمه آلومینیم در سطح آن تشکیل می‌شود که اگر آنرا در آب قرار دهیم، با سرعت قابل توجهی، با آب واکنش می‌دهد. معادله واکنش چنین است:



### توجه

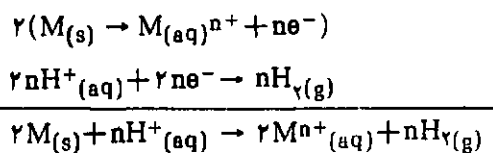
بررسیهای دقیقی نشان داده است که فلزات قلیایی، از جمله، سدیم با آب مقطر که مطلقاً فاقد گاز اکسیژن باشد، واکنش نمی‌دهد. بلکه الکترون لایه ظرفیت فلز از آن کنده شده، فلز به صورت کاتیون نئدراته و الکترون نیز به صورت نئدراته در می‌آید که مانند یون نئدراته در محلول آزادانه حرکت می‌کند. وجود این الکترونهاي آزاد در محلول، عامل پیدایش رنگ آبی تند و نیز رسانایی الکتریکی آب می‌شود. این پدیده جالب، از موارد نادری است که بر اساس آن، دستیابی به کاتیون فلزی بدون وجود آنیون در محلول، تحقق پیدا می‌کند:



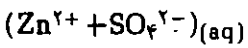
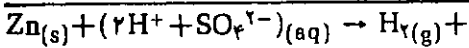
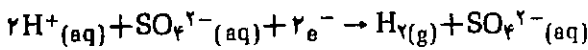
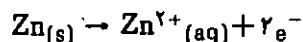
نظیر همین رویداد را می‌توان در مورد فلزات قلیایی و آمونیاک مایع مشاهده کرد.

### ج. واکنش جانشینی با $H^+(aq)$ (محلول اسیدهای غیر اکسیدکننده):

از نظر تئوری، هر فلزی که پتانسیل الکتروود استاندارد منفی دارد، یعنی در جدول الکتروشیمیایی عناصر، بالای نئدرود قرار دارد، می‌تواند با محلول یون  $H^+$  (یا یون نئدرودیم،  $H_3O^+$ ) به عبارت دیگر با محلول اسیدهای دو تایی (نئدراسیدها)، اسید استیک، اسید فسفریک، اسید سولفوریک رقیق و غیره، واکنش داده،  $H^+$  را احیا کرده و به صورت  $H_2$  آزاد کند. واکنش کلی را می‌توان به صورت زیر نشان داد:



مثال:



### توجه

بدیهی است هر چه فلز در جدول الکتروود شیمیایی فاصله بیشتری با نئدرود داشته باشد (یعنی  $E^\circ$  آن کوچکتر باشد)، قدرت احیاکنندگی آن زیاده‌تر و مقدار نیروی الکتروموتوری پیل تشکیل شده بیشتر و شدت و سرعت واکنش آن با اسید، بیشتر خواهد بود. مثلاً سدیم (ولت  $-2.714$ ) به شدت و به طور غیر قابل کنترل، منیزیم (ولت  $-2.363$ ) با شدت نسبتاً زیاد و لسی قابل کنترل، و قلع (ولت  $-0.136$ ) به کندی با محلول رقیق و سرد اسید سولفوریک واکنش می‌دهد. یادآوری می‌شود که در بسیاری از موارد، با افزودن غلظت اسید، می‌توان سرعت واکنش را افزایش داد. مثلاً قلع که با محلول رقیق اسید کلریدریک در دمای معمولی به کندی واکنش می‌دهد، با اسید غلیظ، در دمای معمولی، به شدت، واکنش می‌دهد.

### توجه ۲

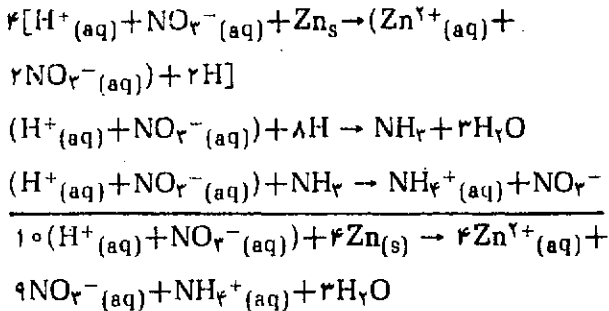
همان طوری که در مورد واکنش برخی از فلزات با آب، گفته شد، برخی از فلزات بالای نئدرود، برخلاف انتظار با اسید کلریدریک و یا محلول رقیق اسید سولفوریک در دمای معمولی واکنش محسوسی نمی‌دهند، علت آن است که نمکی که از واکنش اسید با فلز تشکیل می‌شود در محلول رقیق و سرد اسید حل نمی‌شود و مانند لایه محافظی بر سطح فلز می‌نشیند و از تأثیر اسید بر فلز جلوگیری می‌کند.

بر همین اساس است که مثلاً چون  $PbCl_2$  در محلول رقیق و سرد اسید کلریدریک و یا چون  $PbSO_4$  در محلول رقیق اسید سولفوریک حل نمی‌شود، سرب با محلول رقیق و سرد این اسیدها، واکنش قابل توجهی نمی‌دهد.

همچنین، برخی از فلزات بسیار فعال نظیر آلومینیم، برخلاف انتظار، ابتدا به کندی با محلول رقیق اسید سولفوریک و یا اسید کلریدریک واکنش می‌دهند. ولی به تدریج بر سرعت واکنش آنها افزوده می‌شود و سرانجام شدت زیادی پیدای می‌کند. علت چنین رویدادی را این طور می‌توان توجیه کرد. که به علت فعالیت زیاد فلز و میل ترکیبی شدید آن با اکسیژن، همواره سطح آن از لایه‌ای از اکسید پوشیده شده است که به کندی در اسید حل می‌شود ولی با حل شدن و برداشته شدن این لایه محافظ، و تماس مستقیم اسید با ذرات فلز، واکنش

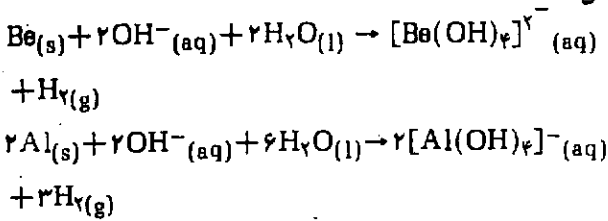
## توجه ۲

فلزات بالای تییدروژن می‌توانند با محلول بسیار رقیق اسید نیتریک واکنش داده و یون  $H^+_{(aq)}$  را در این محلول احیا کنند ولی به علت اینکه این اسید، حتی به صورت محلول رقیق خاصیت اکسیدکنندگی دارد، تییدروژن حاصل را اکسید کرده و خود نیز تا حد  $NH_3$  احیا می‌شود و آمونیاک حاصل با اسید موجود در محلول به صورت یون  $NH_4^+$  درمی‌آید. به عنوان مثال، معادله واکنش اسید نیتریک بسیار رقیق را با فلز روی می‌توان به صورت زیر نوشت:



## د- واکنش جانشینی با محلول بازها:

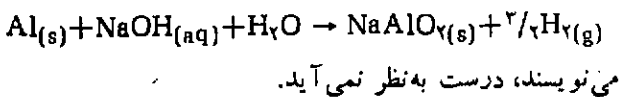
غیر از فلزات قلیایی، قلیایی خاکی (بریلیم را نباید مستثنی داشت)، ایندیم و تالیم، سایر فلزات اصلی (فلزات دسته p و بریلیم) می‌توانند با محلول بازهای قوی مانند محلول تییدروکسید سدیم و پتاسیم، واکنش دهند. محصول واکنش گاز تییدروژن و یون کمپلکس (آنیون تییدروکسو کمپلکس) است. مثال:



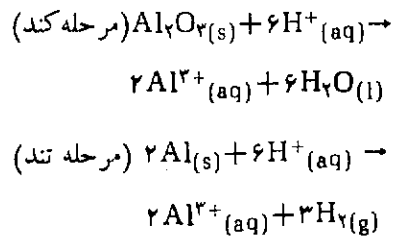
واکنش با گالیم، مانند آلومینیم است.

## توضیح

یون کمپلکس  $[Al(OH)_4]^-_{(aq)}$ ، فقط در محلول پایدار است و در حالت جامد و بلوری تجزیه شده به یون  $AlO_2^-$  (یون متآلومینات) تبدیل می‌شود. به بیان دیگر،  $NaAlO_2$  فقط در حالت جامد پایدار است و در محلول به یون  $[Al(OH)_4]^-$  تبدیل می‌شود، از اینرو، معادله واکنش آلومینیم با محلول تییدروکسید سدیم را که گاهی به صورت:



به شدت ادامه می‌یابد. معادله واکنش‌ها را می‌توان به صورت زیر نوشت:

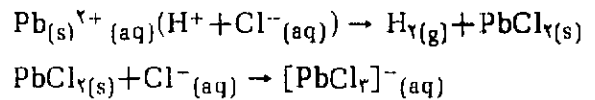


## یادآوری

همین رویداد در مورد واکنش تییدروکسید سدیم (یا پتاسیم) با آلومینیم، مشاهده می‌شود.

## توجه ۳

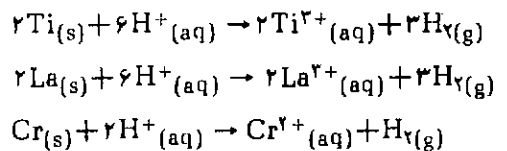
در مورد اسید کلریدریک، اگر محلول رقیق و یا غلیظ باشد، ممکن است تا حدی محصول عمل متفاوت باشد، علت را می‌توان افزایش غلظت یون کلرید و شرکت آن در تشکیل یون کمپلکس نسبت داد. مثلاً در مورد سرب، می‌توان نوشت:



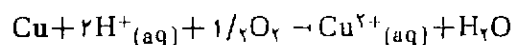
البته چون آنیون  $SO_4^{2-}$  کمتر از آنیون  $Cl^-$  تمایل به شرکت در تشکیل کمپلکس‌ها را دارد، محصول عمل در مورد، اسید سولفوریک تفاوتی نمی‌کند.

## توجه

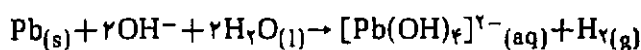
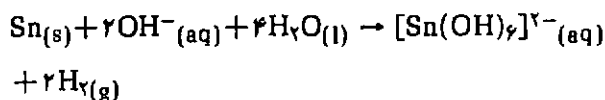
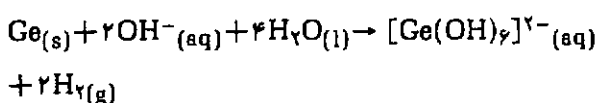
از فلزات واسطه دوره چهارم فقط مس و وانادیم با محلول رقیق اسید سولفوریک و اسید کلریدریک واکنش نمی‌دهند. قابل توجه است که اسکاندیم و تیتان به  $SCl_3^+$  و  $TiCl_3^+$  و سایر فلزات واسطه دوره پنجم فقط ایتریسم و کادمیم و از عناصر واسطه دوره ششم فقط لانتان و تمام عناصر لانتانید با محلول این دو اسید به طور قابل توجهی واکنش داده و گاز تییدروژن آزاد می‌کنند:



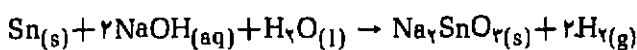
یادآوری می‌شود که مس در مجاورت هوا، به کندی با محلول اسید کلریدریک واکنش می‌دهد:



در مورد ژرمانیم، قلع و سرب، معادله واکنشها به صورت زیر است:

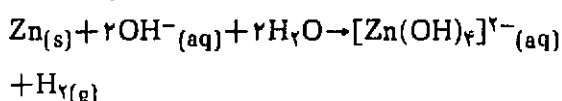
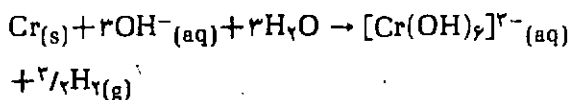


با توجه به توضیحی که در مورد واکنش آلومینیم با محلول نیدروکسیدسیدیم داده شد، معادله واکنش قلع و سرب را که برخی به صورت:

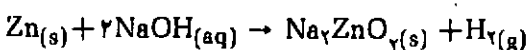


می نویسند، درست به نظر نمی آید، زیرا  $\text{Na}_2\text{PbO}_2$  و  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  فقط در حالت جامد پایدارترند.

از فلزات واسطه دوره چهارم، فقط کروم و روی با محلول بازهای قوی واکنش قابل توجهی می دهند. معادله واکنشها چنین است:

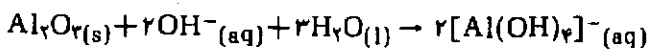


با توجه به توضیحات بالا، نباید معادله واکنش را مثلاً در مورد Zn در محلول به صورت زیر نوشت:



### توجه

معمولاً واکنش آلومینیم با بازها در ابتدا بسیار کند است، زیرا، واکنش در آغاز به اکسید آلومینیم که سطح فلز را پوشانیده است مربوط می شود، این اکسید به کندی با محلول باز واکنش می دهد:



هـ - واکنش فلزات بالای نیدروژن با اسیدهای اکسید کننده:

همانطوری که می دانید در واکنش فلزات بالای نیدروژن با محلول اسید کلریدریک و محلول رقیق اسید سولفوریک، یون  $\text{H}^+(\text{aq})$  نقش اکسیدکنندگی را به عهده داشته و بنیان اسید بدون

تغییر باقی می ماند، در صورتی که در مورد محلول اسید نیتریک و اسید سولفوریک غلیظ، بنیان اسید، نقش اکسیدکنندگی را به عهده داشته و قسمتی از آن دستخوش تغییراتی شده و تجزیه می شود.

به طور کلی می توان سه تفاوت اساسی زیر را بین واکنش فلزات با محلول رقیق اسید سولفوریک (و یا اسید کلریدریک) و با محلول اسید سولفوریک غلیظ و گرم (و یا اسید نیتریک) یا به طور کلی هر محلول اسیدی اکسیدکننده در نظر گرفت:

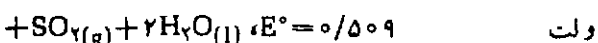
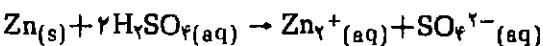
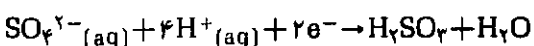
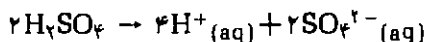
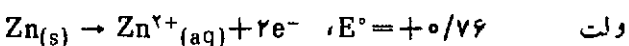
۱- تبدیل  $\text{H}^+(\text{aq})$  به  $\text{H}_2\text{O}$  در مورد اسیدهای اکسید کننده.

۲- احیای قسمتی از بنیان اسید اکسیدکننده، تجزیه شدن و تبدیل آن به مواد گازی شکل.

۳- غالباً، تبدیل فلز به کاتیون و یا ترکیبی که در آن عدد اکسیداسیون بالاتری دارد. برای توضیح بیشتر در این زمینه، واکنش فلزات بالای نیدروژن را با اسید سولفوریک غلیظ و اسید نیتریک مورد بررسی قرار می دهیم:

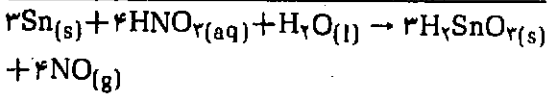
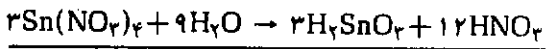
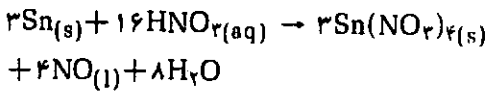
۱- واکنش فلزات بالای نیدروژن با اسید سولفوریک غلیظ و گرم:

در این واکنش، فلز اکسید شده و به صورت نمک (سولفات) درمی آید و قسمتی از بنیان اسید (آنیون سولفات) احیا شده به دی اکسید گوگرد تبدیل می شود. مکانیسم واکنش را مثلاً در مورد فلز روی می توان به صورت زیر نشان داد:



### توجه

در مورد آهن ظاهراً باید انتظار داشت که سولفات آهن (III) تشکیل شود، ولی با توجه به اینکه  $E^{\circ}_{\text{ox}}$  نیم واکنش:  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-}$  برابر  $+0.44$  ولت و  $E^{\circ}_{\text{ox}}$  نیم واکنش،  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-}$  برابر  $-0.77$  ولت است، مادام که فلز آهن در محیط عمل وجود دارد، فقط تشکیل  $\text{Fe}^{2+}$  امکان پذیر است، از اینرو معادله واکنش اسید سولفوریک غلیظ و گرم را با آهن باید، مشابه آنچه که در مورد روی، گفته شد، نوشت:



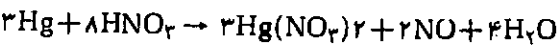
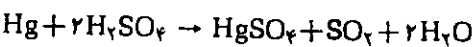
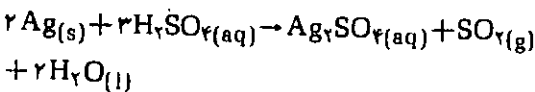
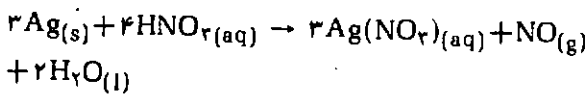
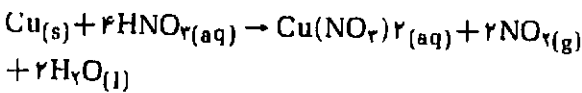
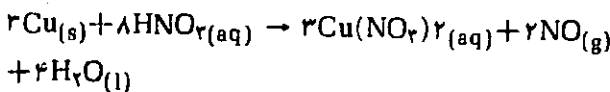
### توجه

بسیاری از فلزات فعال، از جمله آلومینیم، گالیم، نیکل، کبالت، آهن، کروم و بریلیم، نه تنها در اسیدنیتريك غلیظ و سرد واکنش نمی‌دهند، بلکه اگر آنها را از اسید خارج کرده و در محلول رقیق اسید قرار دهیم، در آن نیز حل نمی‌شود. این پدیده، اصطلاحاً روپین شدن (Passivation) نامیده می‌شود که مکانیسم آن دقیقاً مشخص نشده است ولی آنرا به تشکیل ترکیب نامحلول در اسید که به صورت لایه محافظی، سطح فلز را می‌پوشاند، نسبت می‌دهند. مثلاً در مورد آهن، علت را به تشکیل  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  مربوط می‌دانند.

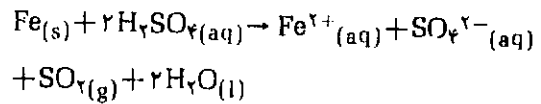
### واکنش فلزات زیر ئیدروژن (فلزات کم‌اثر و فلزات نجیب) با آیدها:

این فلزات را می‌توان به دو دسته تقسیم کرد:

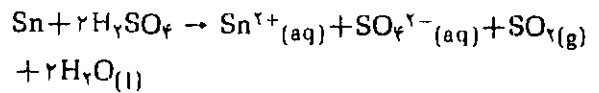
دسته اول: شامل فلزاتی است که پتانسیل الکتروداستانا ندارد ( $E^0$ ) آنها عدد مثبت ولی نسبتاً کوچک است مانند مس. جیوه و نقره که به خوبی با اسیدنیتريك و اسیدسولفوریک غلیظ و گرم واکنش می‌دهند. چند نمونه از معادله این واکنشها چنین است:



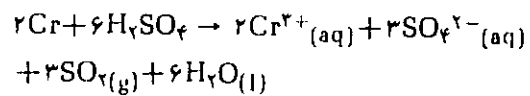
دسته دوم: شامل فلزاتی است که پتانسیل الکتروداستانا ندارد آنها عدد مثبت و نسبتاً بزرگ است. متداول‌ترین و آشنا‌ترین فلزات این دسته طلا و پلاتین است. این فلزات نه تنها با محلول رقیق اسیدها، بلکه حتی با محلول غلیظ و گرم اسیدهای اکسید



بر اساس همین توضیح، قلع و سرب نیز، در واکنش با اسیدسولفوریک غلیظ و گرم به سولفات قلع (II) و سولفات سرب (II) تبدیل می‌شوند و معادله واکنش آنها نیز مشابه معادله واکنش روی با این اسید است. مثلاً



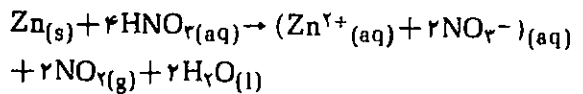
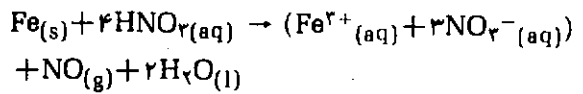
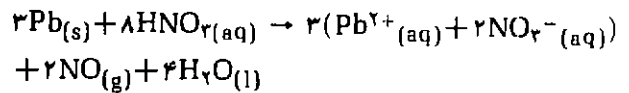
در مورد آلومینیم، کروم و اسکاندیم و سولفات فلز در حالت آکسایش ۳+ تشکیل می‌شود. مثلاً معادله واکنش در مورد کروم چنین است:



### II- واکنش اسیدنیتريك غلیظ و گرم با فلزات بالای ئیدروژن

در این واکنش اگر فلز دارای اعداد اکسایش متفاوت باشد، با عدد اکسایش بالاتر خود به نمک نترات تبدیل می‌شود و قسمتی از اسید احیا شده، مونواکسید نیتروژن ( $\text{NO}$ ) و یا دی‌اکسید نیتروژن ( $\text{NO}_2$ ) تولید می‌شود (معمولاً اگر غلظت اسید از حدود ۵۰ درصد کمتر باشد گاز مونواکسید نیتروژن و چنانچه غلظت آن از این میزان بیشتر باشد، دی‌اکسید نیتروژن تشکیل می‌شود).

معادله چند نمونه از این واکنشها، چنین است:

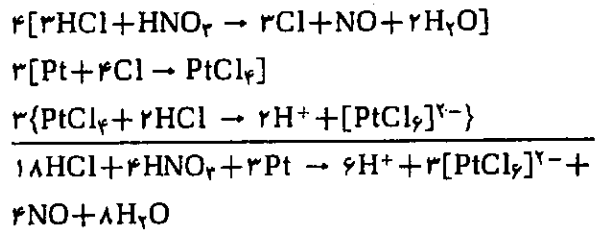


### توجه

در مورد قلع، برخلاف سرب، نترات قلع (II) تشکیل نمی‌شود، بلکه نترات قلع (IV) تولید می‌شود که به شدت در آب ئیدرولیز شده و به اسید مناستانیک (جامد سفید رنگ و نامحلول در آب) تبدیل می‌شود. معادله واکنشها را می‌توان به صورت زیر نوشت:

کننده، نظیر اسید نیتريك و اسید سولفوريك نیز واکنش نمی دهند. این فلزات در مخلوطی از اسید کلدردريك و اسید نیتريك (به نسبت مولی ۳ و ۱) که اصطلاحاً تیزاب سلطانی (Aqua regia) نامیده می شود، واکنش می دهد. علت تأثیر این مخلوط بر طلا و پلاتین را به تولید کلسر رادیکالی و الکترونخواهی کلر (که از الکترونخواهی فلئور و اکسیژن نیز بیشتر است) می توان نسبت داد. در این واکنشها، فلز به آنیون کمپلکس کلردار و محلول در آب، تبدیل می شود. معادله واکنشها را می توان به صورت زیر نوشت:

### در مورد پلاتین

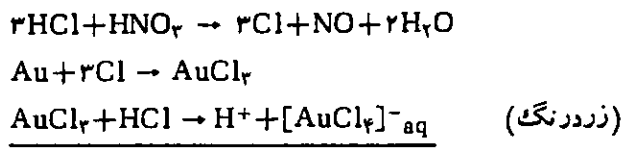


با تبخیر محلول می توان ترکیب حاصل را به صورت بلورهای نیدراته (زرد رنگ) با فرمول  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  به دست آورد. این نمک به علت آنیون نسبتاً بزرگی که دارد با کاتیون های حجیم، نظیر پتاسیم و آمونیم رسوب تشکیل می دهد، از اینرو در شناسایی و جدا کردن این نوع کاتیونها در شیمی تجزیه کاربرد دارد.

### توجه

بر اساس قواعد نامگذاری آیوپاک،  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  را اسید هگزا کلرو پلاتینیک (IV) و یا هگزا کلرو پلاتینات (IV) نیدروژن، می نامند.

### در مورد طلا



$4\text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + [\text{AuCl}_4]^{-} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$   
 با تبخیر محلول، می توان ترکیب حاصل را به صورت بلورهای نیدراته (زرد رنگ) با فرمول  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  به دست آورد.

بر اساس قواعد نامگذاری آیوپاک،  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  را اسید تترا کلرو اوریک (III) و یا تترا کلرو اورات (III) نیدروژن می نامند.

### بررسی اجمالی خواص شیمیایی فلزات اصلی

در این قسمت، خواص شیمیایی مهم فلزات اصلی گروههای IA و IIA مورد بررسی قرار می گیرد و به برخی از خواص شیمیایی فلزات اصلی گروههای دیگر و با واسطه بر حسب ضرورت اشاره خواهد شد.

### کلیات

فلزات قلیایی و قلیایی خاکی (غیر از بریلیم) جزو فعالترین عناصر شیمیایی و از الکترو پوزیتیوین فلزاتند. در گروه فلزات قلیایی انرژی اولین یونیزاسیون (جهت تبدیل آنها به یون  $\text{M}^+$ g)، بین ۱۲۴ (لیتیم) و ۹۰ (سزیم) کیلوکالری بر مول و پتانسیل الکتروداستاندارد ( $E^\circ$ ) آنها بین ۳/۰۴۵- ولت در لیتم تا ۲/۷۱- ولت در سدیم، تغییر می کند، در مورد فلزات قلیایی خاکی، مجموع انرژیهای یونیزاسیون اول و دوم (جهت تبدیل آنها به یون  $\text{M}^{2+}$ (g)) بین ۶۴۳ (بریلیم) و ۳۵۰ (باریم) کیلوکالری بر مول و پتانسیل الکتروداستاندار ( $E^\circ$ ) آنها بین ۲/۹۰۶- ولت در باریم و ۱/۸۴۷- ولت در بریلیم، قرار دارد. ( $E^\circ$  رادیم برابر ۲/۹۱۶- ولت است یعنی فعالترین فلز قلیایی خاکی است).

از اینرو، اتم آنها تمایل شدیدی به از دست دادن الکترون لایه ظرفیت خود داشته و جزو قویترین عوامل احیا کننده بوده و تقریباً (در شرایط مناسب) با تمام غیر فلزات و بسیاری از مواد مرکب واکنش می دهند و بر این اساس، هرگز در طبیعت به حالت آزاد یافت نمی شوند، بلکه به صورت ترکیبات گوناگونی در پوسته جامد زمین و یا به صورت محلول در آب دریاها و اقیانوسها و آبهای جاری سطحی و یا زیرزمینی وجود دارند.

### توضیح

در گروه فلزات قلیایی، لیتم به علت داشتن شعاع اتمی و یونی بسیار کوچک دارای دانسیته بار ( $\frac{q}{V}$ ) نسبتاً زیادی حدود  $10^5 \times 4/4$  کولن بر سانتیمتر مکعب است که یازده برابر دانسیته بار یون  $\text{K}^+$  است. از اینرو،  $\text{Li}^+$  برخلاف کاتیونهای قلیایی دیگر آنیونها را به شدت پولاریزه کرده و پیوند آن به ویژه با آنیونهای حجیم، خصلت کووالانسی پیدا می کند. و بر همین اساس است خواص فلزی لیتم ضعیفتر از فلزات قلیایی دیگر است و با آنها در بسیاری از جهات تفاوت دارد که به تدریج به آنها اشاره خواهد شد.

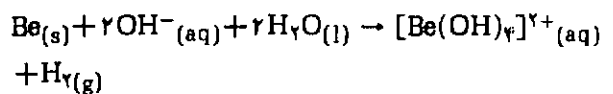
در فلزات قلیایی خاکی نیز، بریلیم به علت داشتن شعاع اتمی و یونی بسیار کوچک (کوچکتر از لیتم) و در نتیجه دانسیته

در جدول ۱، فعالیت شیمیایی فلزات در ارتباط با پتانسیل الکترواستاندارد (E°) آنها خلاصه شده است:

فلز	(ولت) E°	فعالیت شیمیایی در مقابل آب	فعالیت شیمیایی در محلول اسیدها
لیتیوم	-۳/۰۴۵		
پتاسیم	-۲/۹۲۵		
روبییدیم	-۲/۹۲۵		
سزیم	-۲/۹۲۳	در دمای معمولی، با آب با شدت و به آرامی واکنش داده، هیدروکسید و گاز هیدروژن تولید می کنند.	
رادیوم	-۲/۹۱۶		
باریم	-۲/۹۰۶		
استرونیسم	-۲/۸۸۸		به شدت و یا به آرامی با اسید کلریدریک و اسید سولفوریک رقیق واکنش داده و هیدروژن آزاد می کنند.
کلسیم	-۲/۸۶۶		
سدیم	-۲/۷۱۴		
منیزیم	-۲/۳۶۳	با آب جوش و یا بخار آب در دماهای بالا واکنش می دهد.	
بریلیم	-۱/۹۴۷	حتی با بخار آب در دماهای بالا واکنش نمی دهد.	
آلومینیم	-۱/۶۶۲	با بخار آب در دماهای بالا واکنش داده و به اکسید تبدیل می شوند.	
بئنگنز	-۱/۱۸۰		
روی	-۰/۷۶۳		
کرم	-۰/۷۴۴		
آهن	-۰/۴۴۰		
نیکل	-۰/۲۵۰	حتی با بخار آب در دماهای بالا واکنش نمی دهد.	با اسید کلریدریک و اسید سولفوریک رقیق به آرامی ولی با محلول نسبتاً غلیظ آنها به شدت واکنش می دهند.
قلع	-۰/۱۳۶		
سرب	-۰/۱۲۶		
Cu	+۰/۳۳۷		با اسید کلریدریک و اسید سولفوریک رقیق واکنش نمی دهند.
Ag	+۰/۷۹۹		
Hg	+۰/۸۵۴		با اسید نیتریک و اسید سولفوریک غلیظ و گرم واکنش می دهند.
پالادیم	+۰/۹۹		فقط با مخلوط اسید کلریدریک و اسید نیتریک واکنش می دهند.
پلاتین	+۱/۲		
طلا	+۱/۴۹۸		

به طور کلی خواص بریلیم و منیزیم به یکدیگر و خواص کلسیم، استرونیسم و باریم، به یکدیگر نزدیکتر است. به عنوان نمونه، سولفات بریلیم و منیزیم کاملاً در آب حل می شود، در صورتی که سولفات کلسیم کم محلول و سولفاتهای استرونیسم و باریم در آب نامحلول است. هیدروکسید بریلیم و منیزیم در آب بسیار کم حل می شود، در صورتی که هیدروکسید کلسیم، محلولتر از هیدروکسید منیزیم ولی هیدروکسیدهای استرونیسم و باریم، جزو مواد محلول در آبند (در مورد علت این دو مورد از اختلاف در خواص، به مقاله ای که در زمینه حلالیت، در شماره ۳-۴ این مجله درج شده است، رجوع شود).

بار فوق العاده زیاد ( $۶۴ \times ۱۰^۵ \text{C} \cdot \text{cm}^{-۲}$ ) چهارده و نیم برابر ( $\text{Li}^+$  و یا  $\text{Ca}^{۲+}$ ) خصلت فلزی ضعیفتر از لیتیم و از فلزات دیگر گروه IIB دارد، به طوری که مانند آلومینیم، دارای خصلت آمفوتری است. معادله واکنش آن با بازها چنین است:

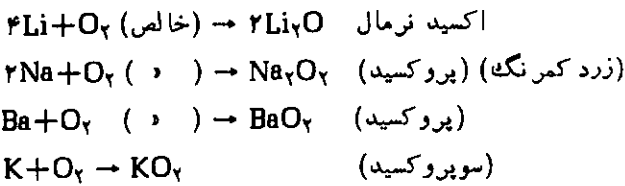


و یا بسیاری از ترکیبات آن در آب هیدرولیز می شود:



## واکنش با آب

می‌شود. البته فقط باریم علاوه بر اکسید نرمال به آسانی و استرونیسم در فشارهای زیادی از گاز اکسیژن، به پروکسید تبدیل می‌شوند و پروکسید کلسیم را به طریق غیر مستقیم می‌توان به دست آورد:



### اشاره‌ای به خواص سه نوع اکسید

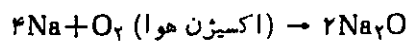
#### (I) اکسیدهای نرمال

همان طوری که اشاره شد، این نوع اکسیدها از ترکیب فلز با اکسیژن هوا و یا با اکسیژن خالص (به نسبت کمتر) تشکیل می‌شود. جامداتی یونی و با شبکه‌های کم یا بیش پایدار و دیرگدازند. البته همان‌طور که در جدول ۲ نشان داده شده است، اکسیدهای فلزات قلیایی خاکی دیرگدازترند. زیرا شعاع کاتیون

همان طوری که قبلاً اشاره شد، غیر از بریلیم و منیزیم که در دمای معمولی، واکنش محسوسی با آب نمی‌دهند و لیتیم که در دمای معمولی به آرامی با آب واکنش می‌دهد، سایر فلزات قلیایی و قلیایی خاکی با سرعت و شدت قابل توجه و یا غیر قابل کنترل، حتی با آب سرد، واکنش می‌دهند.

#### تأثیر هوا

غیر از بریلیم و منیزیم که سطح آنها در هوا از یک لایه اکسید محافظ پوشیده می‌شود و تقریباً در هوا بدون تغییر باقی می‌مانند، سایر فلزات قلیایی و قلیایی خاکی، در دمای کمتر از ۲۰۰°C، در هوای خشک به اکسید تبدیل می‌شوند:



قابل توجه است که این فلزات در اکسیژن هوا به اکسید نرمال (Normal oxide) یعنی اکسیدی که در آن اکسیژن دارای عدد اکسایش ۲- است) تبدیل می‌شوند.

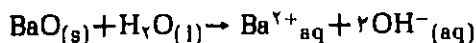
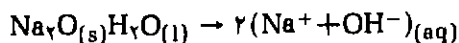
جدول ۲

BaO	SrO	CaO	MgO	Cs <sub>2</sub> O	Rb <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	اکسید
۱۹۲۳	۲۴۳۰	۲۵۸۰	۲۸۰۰	*۴۰۰	*۴۰۰	*۳۵۰۰	*۱۲۷۵	> ۱۷۰۰	نقطه ذوب (°C)

\* - در دمای ذکر شده تصعید می‌شود.

\* - تجزیه می‌شود.

آنها کوچکتر و بار الکتریکی آنها بیشتر است، در نتیجه دانسیته بار آنها در شبکه بلور بیشتر و شبکه متراکمتر و پایدارتر است. BeO و MgO بسیار کم و CaO بیشتر و بقیه اکسیدهای فوق به خوبی در آب حل می‌شوند و هیدروکسیدهایی که جزو قوی-ترین بازها می‌باشند، تشکیل می‌دهند:



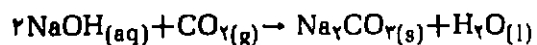
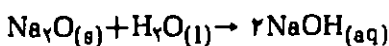
#### توجه

همان طوری که قبلاً اشاره شد، در میان هیدروکسیدهای فلزات قلیایی و قلیایی خاکی، فقط اکسید و هیدروکسید بریلیم خصلت آمفوتری دارد (مانند اکسید و هیدروکسید آلومینیم).

در میان اکسیدهای نرمال فلزات قلیایی خاکی، MgO و CaO اهمیت و کاربرد بیشتری دارند. آنها را از تکلیس کربنات منیزیم و کربنات کلسیم تهیه می‌کنند. هر دو، جامدی سفید رنگ و بسیار دیرگدازند و تمایل به واکنش با آب و دی‌اکسید

#### توجه

چنانچه هوا مرطوب باشد، اکسیدهای حاصل به هیدروکسید و کربنات، تبدیل می‌شوند. معادله واکنشها، مثلاً در مورد سدیم، چنین است:



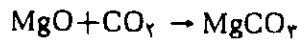
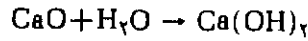
#### ترکیب با اکسیژن خالص

در گروه فلزات قلیایی، لیتیم فقط اکسید نرمال، سدیم پروکسید، پتاسیم پروکسید و سوپروکسید، رویسدیم و سزیم سوپروکسید می‌دهند (البته در صورتی که نسبت اکسیژن به فلز کم باشد، امکان تشکیل اکسید نرمال نیز برای این فلزات وجود دارد).

در گروه فلزات قلیایی خاکی، عموماً اکسید نرمال تشکیل



کربن دارند:



MgO عمدتاً از عایق کردن لوله‌های مخصوص انتقال بخار آب جوش، تهیه آجر نسوز، و گِل آتشیوار جهت پوشش بستر و جدار داخلی کوره‌ها و... به کار می‌رود. CaO یکی از پرمصرفترین مواد شیمیایی است، بهترین موارد کاربرد آن عبارتند از:

- خشک کردن گازها و بی‌آب کردن الکل (به علت تمایل شدید به جذب آب).

- مصرف شدن به عنوان ارزانه‌ترین و فراوانترین ماده قلیایی (به صورت محلول).

- جذب کردن دی‌اکسید گوگرد و گازهای اسیدی دیگر، به منظور جلوگیری از خوردگی در نیروگاهها.

- تنظیم کردن PH در کارخانه‌های کاغذسازی، قندسازی و حاصلخیزی خاکهای اسیدی در کشاورزی.

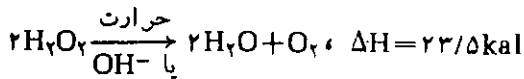
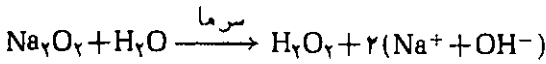
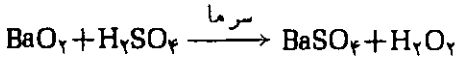
- جذب کردن آنیونهای فسفات از فضلابها و تهیه فسفات‌های کلسیم.

- مصرف شدن به عنوان سرباره در کوره ذوب آهن، جهت جذب و حذف ناخالصیهایی که به صورت سیلیس یا سیلیکات که با سنگ معدن همراه می‌باشند.

- تهیه تیدروکسید سدیم و بسیاری از فرآورده‌های شیمیایی دیگر.

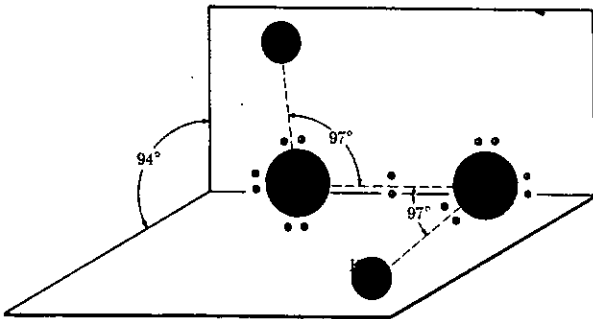
- کاربرد در تهیه شیشه معمولی.

صورت گیرد، پروکسید تیدروژن به دست می‌آید (روش تنار): ولی در گرما و یا در مجاورت یون  $\text{OH}^-$  (که کاتالیزور تجزیه پروکسید تیدروژن است)، پروکسید تیدروژن تجزیه شده و محصول عمل گاز اکسیژن و آب است:



### توجه

پروکسید تیدروژن، برخلاف پروکسید فلزات، دارای ساختمان کووالانسی است و شکل هندسی آن مسطح نیست (تمام آنها در یک صفحه قرار ندارند) بلکه همان طوری که در شکل ۱ نشان داده شده است، بین صفحاتی که دو پیوند O-H در آنها قرار دارند، زاویه  $94^\circ$  وجود دارد.

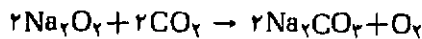


شکل ۱ - ساختمان مولکول پروکسید تیدروژن

### توضیح

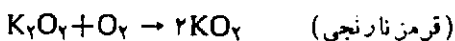
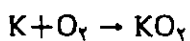
باید توجه داشت، در برخی از منابع به جای زوایای  $97^\circ$  و  $94^\circ$  در شکل فوق، زوایای  $106^\circ\text{C}$  و  $101^\circ\text{C}$  ذکر شده است.

پروکسید فلزات قلیایی و قلیایی خاکی علاوه بر آب و محلول رقیق اسید، با بسیاری از مواد دیگر از جمله دی‌اکسید کربن واکنش می‌دهند.



### (III) سوپروکسیدها (Superoxides)

از ترکیب مستقیم فلز یا پروکسید فلز با اکسیژن خالص (در گرما و تحت فشار نسبتاً زیاد از گاز اکسیژن) تشکیل می‌شود:



### (II) پروکسیدها

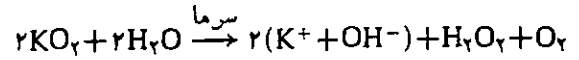
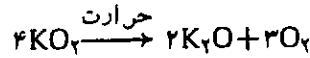
همان طوری که قبلاً اشاره شد از ترکیب فلز با اکسیژن خالص (عموماً در فشار زیادی از گاز اکسیژن) حاصل می‌شوند. جامداتی یونی اند که شبکه بلوری آنها پایداری زیادی ندارد و در آنها اکسیژن به صورت یون پروکسید ( $\text{O}_2^-$ ) شرکت دارد. مرتبه پیوند «اکسیژن-اکسیژن» در آن برابر ۱- است و ساختمان لوئیس (نمایش نقطه‌ای) آنرا می‌توان به صورت  $[\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{O}}:]^{2-}$  نشان داد. که مانند  $\text{O}_2^-$  فاقد الکترون منفرد بوده و دیامگنتیک است.

پروکسید این فلزات را می‌توان نمک پروکسید تیدروژن که اسیدی بسیار ضعیفی است دانست.

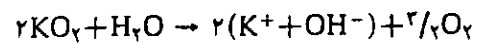
با محلول رقیق اسیدها و یا با آب واکنش می‌دهند. چون یون  $\text{H}_3\text{O}^+$  از تجزیه پروکسید تیدروژن جلوگیری می‌کند، و گرما باعث تجزیه آن می‌شود، از اینرو، اگر واکنش در سرما

سوپروکسیدها جامداتی یونی اند که در آنها اکسیژن به صورت یون  $O_2^-$  (یون سوپروکسید) با عدد اکسایش  $\frac{1}{2}$  -، شرکت دارد. این یون دارای یک الکترون منفرد است، از اینرو، برخلاف یونهای اکسید و پروکسید، پارامگنتیک است و مرتبه پیوند «اکسیژن - اکسیژن» در آن  $\frac{1}{2}$  است (یعنی یک پیوند سیگما و یک پیوند پی تک الکترونی).

سوپروکسیدها در اثر حرارت و یاد آب تجزیه می شوند:



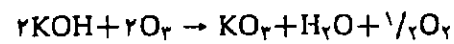
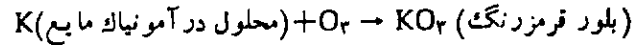
چون  $OH^-$  عامل ناپایداری پروکسید تیروژن است، معادله این واکنش را می توان به صورت زیر نوشت:



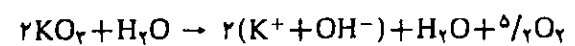
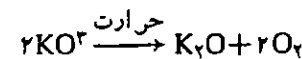
### توضیح

برای فلزات قلیایی سنگین، یعنی از پتاسیم به بعد، می توان علاوه بر سه نوع اکسید ذکر شده، نوع دیگری از اکسید در نظر گرفت که بنام ازونید (ozonid) موسوم است که جامداتی یونی اند و در آنها اکسیژن به صورت یون  $O_3^-$  با عدد اکسایش  $\frac{1}{3}$  - شرکت دارد و مرتبه پیوند «اکسیژن - اکسیژن» در آن برابر  $\frac{1}{3}$  است و مانند یون سوپروکسید، دارای یک الکترون منفرد بوده و پارامگنتیک است.

برخلاف انواع دیگر اکسیدها، ازونید فلزات قلیایی را از ترکیب مستقیم فلز با اکسیژن نمی توان به دست آورد، بلکه برای تهیه آن باید گاز ازون را از محلول فلز در آمونیاک مایع و یا از محلول تییدروکسید آن، عبور داد:



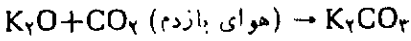
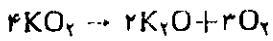
مانند پروکسیدها، ترکیباتی ناپایدارند و در اثر حرارت و یا در آب تجزیه می شوند:



### توجه

سوپروکسیدها و ازونیدها، یکی از منابع مهم تولید اکسیژن بوده و اهمیت و کاربرد قابل توجهی در امر فضانوردی

دارند. زیرا نه تنها در اثر تجزیه شدن، اکسیژن مورد نیاز فضانوردان را تأمین می کنند، بلکه گاز دی اکسید کربن هوای بازدم آنها را نیز جذب کرده و نقش اساسی در سالم سازی محیط تنفسی آنها، به عهده دارند:



یادآور می شود که در جریان مسافرت فضایی آپولوی ۱۱ به کره ماه، برای جذب گاز دی اکسید کربن هوای بازدم هوانوردان به جای ازونید پتاسیم از تییدروکسید لیتیم استفاده شده بود.

### توضیح

ممکن است این پرسش پیش آید که چرا مثلاً در واکنش با اکسیژن، لیتیم عمده‌تاً به اکسید نرمال تبدیل می شود، حال آنکه، سدیم تمایل بیشتری به تشکیل پروکسید و با پتاسیم تمایل زیادی به تشکیل سوپروکسید دارد؟

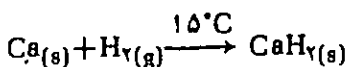
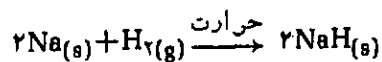
در پاسخ به این پرسش، یادآور می شود که یکی از شرایط اصلی تشکیل و پایداری جامدات یونی، نزدیک بودن اندازه شعاع کاتیون و آنیون در آنهاست که امکان هر چه نزدیکتر شدن یونهای غیر همنام و افزایش مقدار انرژی شبکه بلور یونی و در نتیجه پایداری جامد حاصل را فراهم خواهد ساخت.

بر اساس این توضیح، روشن است که چرا کاتیون کوچک  $Li^+$  ( $r = 0/68 \text{ \AA}$ ) تمایل به ترکیب شدن با آنیون نسبتاً کوچک  $O_2^-$  ( $r = 1/48 \text{ \AA}$ ) و کاتیون بزرگتر  $Na^+$  ( $r = 0/95 \text{ \AA}$ ) تمایل بیشتر به ترکیب شدن با آنیون بزرگتر  $O_2^{2-}$  ( $r = 1/88 \text{ \AA}$ ) و یا کاتیون حجیم  $K^+$  ( $r = 1/33 \text{ \AA}$ ) علاوه بر ترکیب شدن با آنیون  $O_2^{2-}$  تمایل به ترکیب شدن با آنیون نسبتاً حجیم  $O_3^-$  نیز دارد.

### ترکیب با تییدروژن

فلزات قلیایی و قلیایی خاکی با تییدروژن در اثر حرارت ترکیب شده و تییدریدهای یونی به وجود می آورند که همگی جامد بوده و در آنها، تییدروژن به صورت یون  $H^-$  (تییدرید) شرکت دارد و آنها را گاهی تییدریدهای نمک وار (Salt-like hydrides) نیز می نامند.

مثال



البته لیتیم و بریلیم به علت داشتن شعاع کوچکتر و شبکه بلوری

مطابقت دارد ولسی فرمول نیتريد آن در دمای ۱۸۰°C با PdH(۵/۶) و در دمای ۲۵۰°C با PdH(۵/۵) یا PdH(۵/۴) مطابقت دارد.

بايدارتر، فقط در دماهای بالاتر با نيتروژن واکنش می دهند (فلزات اصلی گروههای دیگر نيتريدهای بايداری تشکیل نمی دهند).

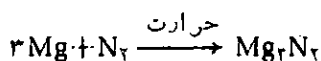
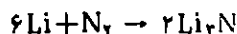
### ترکیب با نيتروژن

فلزات قلیایی و قلیایی خاکی در دماهای بالا با نيتروژن ترکیب شده، نيتريدهای یونی تشکیل می دهند که بايداری قابل توجهی ندارند. فقط نيتريدهای لیتیم، منیزیم، کلسیم و باریم بايدارند:

نيتريدهای یونی جامداتی نسبتاً نا بايدارند و با افزایش شمع کاتیون، بايداری آنها کاهش می یابد. همان طوری که داده های جدول ۳ نشان می دهد، گرمای تشکیل نيتريد فلزات قلیایی-خاکی از نيتريدهای فلزات قلیایی بیشتر است و بايدارتر می باشند.

جدول ۳

BaH <sub>۲</sub>	SrH <sub>۲</sub>	CaH <sub>۲</sub>	CaH	RbH	KH	NaH	LiH	نيتريد
۲۰/۹	۲۲/۳	۲۵/۱	۱۳/۵	۱۳/۵	۱۴/۱	۱۴/۴	۲۱/۷	گرمای تشکیل (kcal/mol)

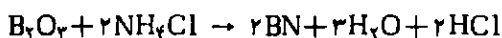


### توجه

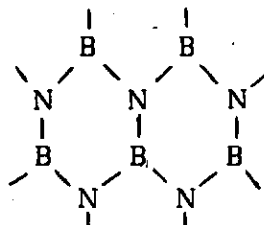
چون لیتیم و منیزیم در دماهای بالا با نيتروژن واکنش می دهند، از اینرو ضمن سوختن این فلزات در هوا در يك محفظه سربسته، عمل سوختن، حتی پس از تمام شدن اکسیژن، ادامه خواهد یافت.

### توضیح

معمولاً برای تهیه نيتريد فلزات، فلز و یا اکسید فلز را همراه با کربن یا آمونیاک و یا اکسید فلز را با کلريد آمونیم حرارت می دهند (زیرا ترکیب مستقیم فلز با نيتروژن مشکل تر است) مثال:

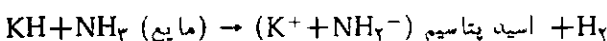
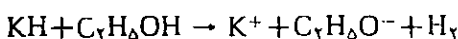
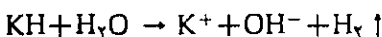
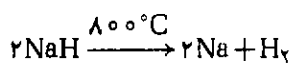
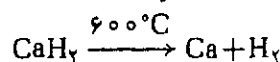


نيتريد بور (BN) و نيتريد آلومینیم (AlN) ساختمان کووالانسی دارند. مثلاً ساختمان نيتريد بور به صورت زیر است:



ولی نيتريدهای فلزات واسطه عموماً از نوع درون

در دماهای بالا تجزیه می شوند (غیر از LiH که ذوب می شود). در حلالهای پروتونی به شدت تجزیه می شوند. معادله چند نمونه از واکنشهای تجزیه نيتريدها، چنین است:



نيتريدهای لیتیم و سدیم به صورت LiAlH<sub>۴</sub> و NaBH<sub>۴</sub> + H<sub>۲</sub> اسید پتاسیم (K<sup>+</sup> + NH<sub>۴</sub><sup>-</sup>) (مایع) واکنش می دهند. به عنوان عوامل احیا کننده قوی کاربرد دارند.

### توجه

بسیاری از فلزات واسطه به ویژه فلزاتی که اریتهای d تک الکترونی دارند، تمایل به جذب نيتروژن و تشکیل ترکیباتی که اصطلاحاً نيتريدهای درون شبکه ای (Interstitial hydrides) می دهند که خصالت فلزی دارند و از اینرو گاهی آنها را نيتريدهای فلزی می نامند. با توجه به اینکه با جذب نيتروژن رسانایی ویژه فلز کاهش پیدا می کند. می توان قبول کرد که بین اتمهای فلز و نيتروژن پیوند کووالانسی برقرار می شود (یعنی تعداد الکترونهاي مفرد فلز کاهش می یابد). این ترکیبات عموماً غیر استوکیومتری اند و با تغییر دما، نسبت بین تعداد اتمهای فلز و نيتروژن تغییر می کند. مثلاً پالادیم در دمای ۹۰۰، ۸۰۰°C برابر حجم خود گاز نيتروژن را (تحت فشار يك اتمسفر) جذب می کند که با فرمول PdH(۵/۷۵)



### توجه

سولفید آهن (II) مانند آهن، خاصیت مغناطیسی دارد. پلاتین به صورت پودر بسیار نرم با گوگرد در گرما ترکیب شده و به سولفید پلاتین (PtS)، تبدیل می‌شود.

### ترکیب با هالوژنها

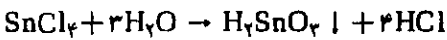
فلزات قلیایی و قلیایی خاکی در دماهای کم به آسانی با هالوژنها، ترکیب می‌شوند، از اینرو عمدتاً به صورت هالید، به تنهایی و یا همراه با سنگ معدنهای دیگر، در طبیعت یافت می‌شوند مثلاً:

لیتیم، روییدیم و سزیم به صورت کلرید، برمید و یدید همراه با سنگ معدنهای خود در طبیعت وجود دارند. - منیزیم و پتاسیم به صورت کارنالیت ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) در طبیعت یافت می‌شود و یا منیزیم به صورت کلرید به وفور در آب دریاها وجود دارد. غیر از هالیدهای بریلیم که ساختمان کووالانسی دارند، هالیدهای فلزات گروههای IA و IIA عمدتاً خصلت یونی دارند.

قابل توجه است که  $\text{LiF}$ ،  $\text{MgF}_2$ ،  $\text{CaF}_2$ ،  $\text{SrF}_2$  و  $\text{BaF}_2$  در آب بسیار کم حل می‌شوند (کمتر از ۰/۱ مول در یک لیتر آب  $20^\circ\text{C}$ )، ولی هالیدهای دیگر این فلزات در آب حل می‌شوند.

البته هالیدهای لیتیم و بریلیم (تأخدی منیزیم) در حلال-های قطبی مانند الکل و اتر حل می‌شوند که این پدیده را می‌توان به خصلت کووالانسی قابل توجه پیوند بین آنها در این هالیدها نسبت داد.

باید توجه داشت که این هالیدها در آب هیدرولیز نمی‌شوند، بلکه فقط به یون تفکیک شده و به یونهای تیدراته تبدیل می‌شوند. هالیدهای فلزات اصلی گروههای IIIA و IVA مانند  $\text{AlCl}_3$ ،  $\text{SnCl}_4$  خصلت کووالانسی داشته و در آب هیدرولیز می‌شوند:



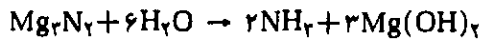
### توجه

$\text{PbCl}_2$  و  $\text{PbF}_2$ ،  $\text{AlF}_3$  در آب بسیار کم حل می‌شوند (کمتر از ۰/۱ مول در یک لیتر آب  $20^\circ\text{C}$ ).

### توضیح در مورد سه نکته قابل توجه

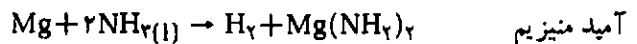
۱- نیترات فلزات قلیایی غیر از نیترات لیتیم در اثر

شبهه‌ای است (مانند  $\text{W}_2\text{N}$ ،  $\text{VN}$ ) که جامداتی بسیار سخت و دیرگداز، با خواص فلزی و خصلت رسانایی اند. نیتريد های یونی (نیتريد های فلزات قلیایی، قلیایی خاکی و فلزات واسطه گروه IIIB) در آب هیدرولیز، حاصل می‌کنند:

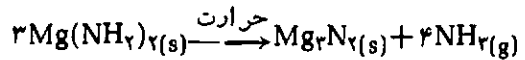


### توجه

فلزات قلیایی و قلیایی خاکی با آمونیاک مایع به کندی واکنش می‌دهند و به طور جزئی به آمید فلز تبدیل می‌شوند.

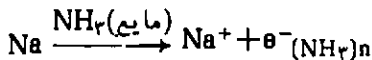


آمید فلزات ترکیبی ناپایدار بوده و در اثر حرارت به نیتريد فلز تبدیل می‌شوند:



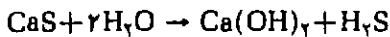
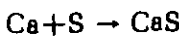
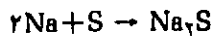
(همانطوری که اشاره شد. این یکی از روشهای تهیه نیتريد ها است).

ولی آمونیاک مایع در نقش يك حلال قطبی و یونیزه کننده، این فلزات را یونیزه کرده و الکترون به صورت سولواته (Solvated) در محلول آزاد می‌شود. از اینرو، محلول به علت داشتن الکترون آزاد، خصلت رسانایی داشته و به رنگ آبی تندی درمی‌آید:

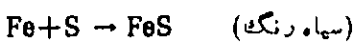


### ترکیب با گوگرد

اصولاً تمام فلزات (غیر از طلا) در اثر حرارت با گوگرد ترکیب شده و به سولفید تبدیل می‌شوند با فلزات قلیایی در دمای معمولی ولی با فلزات قلیایی خاکی در دمای بالاتر از  $300^\circ\text{C}$  (یعنی به حالت بخار) ترکیب می‌شود. سولفیدهای حاصل در آب هیدرولیز می‌شوند.

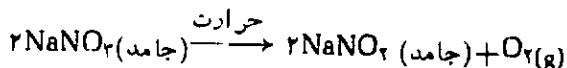


با مس، نقره و جیوه، حتی در دمای معمولی به سولفید تبدیل می‌شود ولی با آلومینیم، آهن، روی، منگنز و... در اثر حرارت ترکیب می‌شوند.

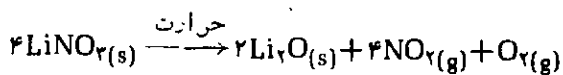


سولفیدهای روی، منگنز و آهن (II) در آب نامحلول است ولی با اسیدهای رقیق واکنش داده و گاز  $\text{H}_2\text{S}$  آزاد می‌کنند:

حرارت به نیتريت فلز و گاز اكسيژن تجزيه مي شود. مثلاً:

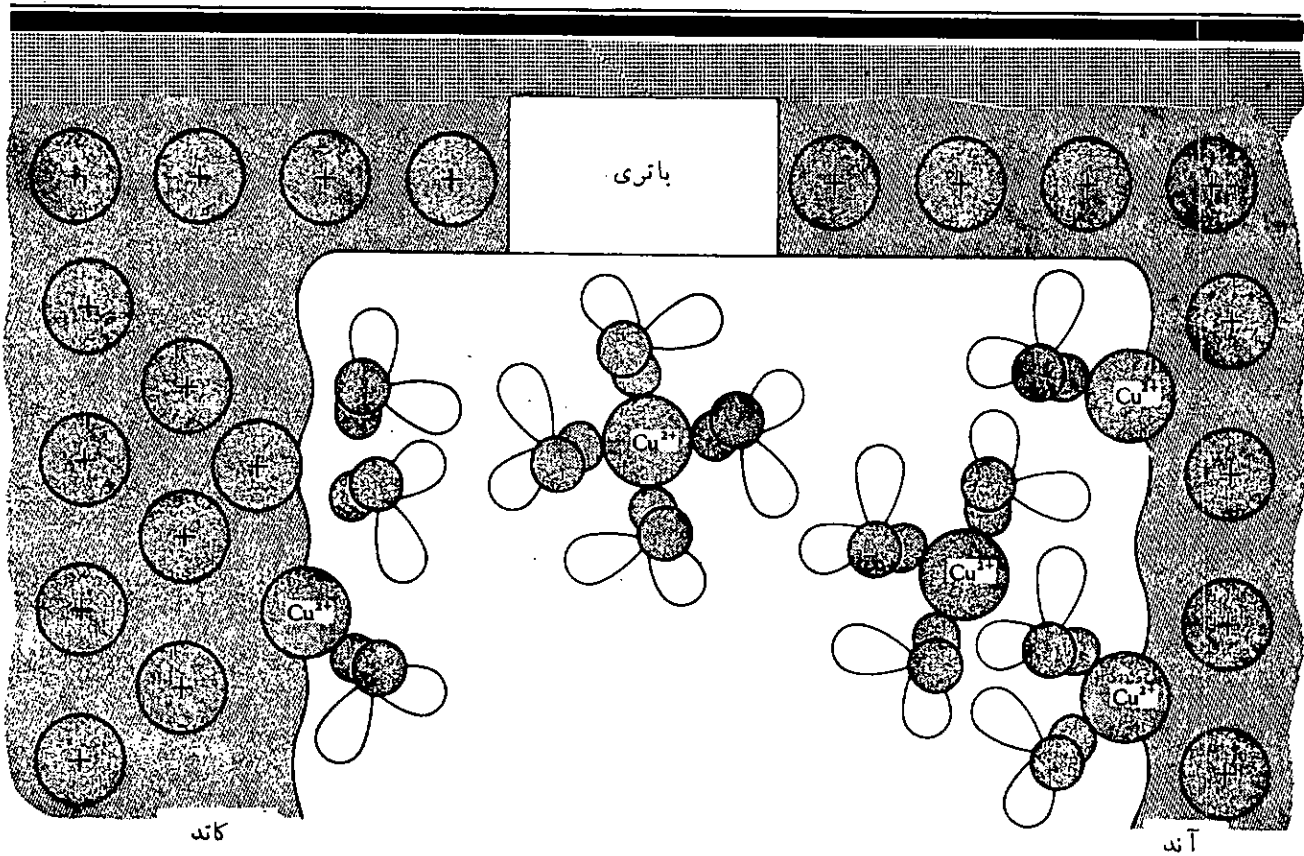
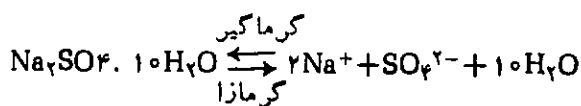


ولي نيترات ليتيم مانند نيترات فلزات اصلي ديگر (و نيترات فلزات واسطه) در اثر حرارت به اكسيد نرمال فلز و گازهاي دي اكسيد نيتروژن و اكسيژن تجزيه مي شود:



۲- در مورد تهيه كربنات سدیم به روش سلوي، با توجه به اينكه، بازدهي آن حداكثر به ۷۵ درصد مي رسد و به ازاء هر ۱۰۰ تن كربنات سدیم، حدود ۱۷۰ تن مواد فرعي و مواد زايد توليد مي شود و برخي از اين مواد، بر بهداشت محيط زيست، اثرات نامطلوبي مي گذارند، از سال ۱۹۴۸ در برخي از كشورها، كربنات سدیم را به ميزان قابل توجهي از تكليس

يك تركيب طبيعي به نام ترونا (trona) كه فرمول  $2\text{H}_2\text{O}$  .  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3$  را مي توان به آن نسبت داد، تهيه مي کنند. زيرا مواد زايدی كه موجب آلودگي محيط زيست شود، در اين روش، حاصل نمی شود. به علاوه، روشی ساده و كم خرج است. ۳- سولفات سدیم ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )، علاوه بر کاربرد در شیشه سازی و تهيه كود شيميايي، خاصيت و کاربرد ویژه ای دارد كه از آن در امر ذخيره انرژي خورشیدی استفاده مي شود. زيرا اين نمك تيدراته، در دمای  $32/40^\circ\text{C}$  در آب تبلور خود حل می شود (ذوب آبی) و در موقع تبلور مجدد، هر كيلوگرم آن مقدار ۱۰۴۶ كيلو كالري گرما آزاد می كند، از اينرو در روز به آساني با جذب انرژي گرمایی خورشيد به صورت محلول درآمده و هنگام شب، در اثر انجماد، گرمایی را كه جذب کرده است، به محيط پس می دهد:



الکترولیز سولفات مس (II) با الکترودهای مس

# سینتیک شیمیایی و تعادل شیمیایی

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

دکتر حسین آقائی  
استاد دانشگاه تربیت معلم

## قسمت سوم «واکنشهای شیمیایی خود به خود»

در قسمت اول و دوم این بحث، خلاصه‌ای از مطالب لازم در باره سرعت واکنشهای شیمیایی و عوامل مؤثر در آن، چگونگی انجام واکنشهای شیمیایی، تفسیر انرژی در واکنشهای شیمیایی، انرژی جنبشی و انرژی پتانسیل مواد شیمیایی، انرژی درونی و انتالپی مواد و ترکیبات شیمیایی و برخی روشهای محاسبه  $\Delta E$  و  $\Delta H$  واکنشهای شیمیایی با شما خوانندگان گرامی مجله رشد آموزش شیمی در میان گذاشتیم، (مجله شماره ۵ صفحات ۱۵ تا ۱۹، مجله شماره ۶ صفحات ۶ تا ۱۳). اکنون در این شماره مطالب کوتاهی در باره چگونگی تشخیص تغییرات فیزیکی و شیمیایی که خود به خود انجام می‌شوند با شما در میان می‌گذاریم. موضوعات مورد بحث ما در این شماره عبارتند از: فرایندهای فیزیکی و شیمیایی خود به خود، نقش انرژی در فرایندهای خود به خود، بی‌نظمی و فرایندهای خود به خود، تأثیر متقابل انرژی و بی‌نظمی در انجام فرایندهای خود به خود، انرژی و بی‌نظمی به عنوان مقیاسی از بی‌نظمی، انرژی گیبس و تغییرات خود به خود، تغییرات انرژی گیبس در واکنشهای شیمیایی و حل چند تمرین نمونه.

که مواد در مکانهای پست و کم ارتفاع تر انرژی پتانسیل کمتری دارا هستند. و یا دلیل انبساط گازها از فشارهای بالاتر به فشارهای پایین تر آن است که ذرات (اتمها، مولکولها، یونها و...) آنها به طور طبیعی میل دارند در فضای بزرگتری پخش شوند تا از این راه بی‌نظمی و درهم و برهمی بیشتری دارا شوند. در واقع، ذرات مادی به طور ذاتی میل دارند که در جریبان تغییر و تحولات مختلف در آن سویی متحول شوند که با افزایش بی‌نظمی و پراکندگی همراه است. به همین ترتیب در هر تغییر خود به خود دیگر نیز برخی تمایلهای طبیعی ماده سبب انجام آن می‌شود. در این قسمت سعی ما آن است که عوامل مختلفی را که سبب تغییر و تحولات مادی خود به خود می‌شوند، مورد بحث قرار داده و از جمع بندی آنها قاعده‌ای کلی برای پیشگویی آن دسته از تغییرات فیزیکی و شیمیایی که در یک شرایط معین خود به خود قابل انجام اند، به دست آوریم. یک تغییر موقعی خود به خود انجام می‌شود که ماده یا مواد شرکت کننده در آن به طور طبیعی برای پذیرا شدن آن تغییر تمایل داشته باشند. مواد گوناگون وقتی در شرایط مناسب قرار گیرند، برای پذیرا

## ۱- فرایندهای فیزیکی و شیمیایی خود به خود

در جهانی که در آن زندگی می‌کنیم، به فرایندهای فیزیکی و شیمیایی زیادی برمی‌خوریم که خود به خود قابل انجام اند. به عنوان مثال، سرازیر شدن آب از مکانهای بالاتر به مکانهای پست، سقوط سنگهای بزرگ و کوچک از فراز تپه‌ها و کوهها به اعماق دره‌ها، انبساط گازها از فشارهای بالاتر به فشارهای پایین تر، تبخیر آب و مایعات دیگر در هوای آزاد، سوختن چوب و زغال و زغال سنگ و مواد نفتی در اکسیژن، خنثی شدن محلول اسیدها با محلول بازها، ترکیب شدن بسیاری از عناصر و ترکیبات شیمیایی، در شرایط مناسب، با یکدیگر، از جمله تغییرات فیزیکی یا شیمیایی خود به خود به حساب می‌آیند. در هر یک از آنها، ماده از شرایطی به شرایط دیگر متحول می‌شود. برخی از این تحولات فیزیکی و برخی شیمیایی است. در هر یک از این تحولات، عامل طبیعی معینی تحول را به جلو می‌برد و سبب انجام آن می‌شود. برای مثال، دلیل جاری شدن آب از مکانهای مرتفع به مکانهای پست آن است که مواد ذاتاً و طبیعتاً مایلند موقعیتی با انرژی پتانسیل کمتر را کسب نمایند و مایه دانیم

شدن برخی تغییرات آمادگی پیدا می کنند. برای مثال اگر مقداری آب را تا دمای زیر  $5^{\circ}\text{C}$  سرد کنیم، به طور طبیعی تمایل به انجماد پیدا خواهد کرد. یعنی آب در حال تأخیر در انجماد (آب مایعی که در فشار معمولی دمای آن پایین تر از دمای  $5^{\circ}\text{C}$  باشد) میل دارد که خود به خود منجمد شود. در اینجالاتم به این نکته اشاره شود که آب منجمد (یخ)، از نظر ترمودینامیکی، از آب در حال تأخیر در انجماد پایدارتر است. معمولاً تغییرات خود به خود در جهتی انجام می شوند که در سایه آنها، مواد شرکت کننده به پایداری ترمودینامیکی بیشتری برسند.

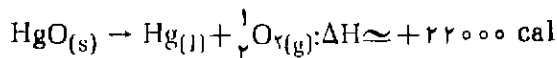
## ۲- نقش انرژی در تغییرات خود به خود

بسیاری از تغییرات شیمیایی که خود به خود انجام می شوند، گرمازا هستند. مثلاً، فلز سدیم خود به خود با آب واکنش می دهد و از آن مقدار قابل توجهی گرما به دست می آید. و یا محلول سود خود به خود با محلول اسید کلریدریک واکنش می دهد و گرمای قابل توجهی را هم آزاد می کند. فلز منیزیم هم در دمای مناسب در هوا خود به خود می سوزد و گرمای زیادی را تولید می کند. در گام نخست، از مشاهده اینگونه واکنشهای شیمیایی، ممکن است، اینطور نتیجه گیری کرد که گرمازایی ملاکی برای انجام واکنشهای شیمیایی خود به خود باشد. یعنی هر واکنش شیمیایی گرمازا خود به خود قابل انجام می باشد. در سال ۱۸۶۵، برتلو دانشمند برجسته زمان خود از مطالعه اینگونه واکنشها به چنین استنتاجی دست یافت. او با اندازه گیری گرمای واکنشهای شیمیایی گرمازا و خود به خود، چنان شفته آنها شد که بدون بررسی جامع تر، اظهار داشت که گرمازایی در واکنشهای شیمیایی عامل انجام خود به خودی آنها است. او معتقد شد، همانطور که اجسام معمولی خود به خود از فراز قله ها و مکانهای مرتفع به سمت پایین درمی غلتند، واکنشهای شیمیایی نیز خود به خود از فراز ماهورهای انرژی شیمیایی به سمت پایین درمی غلتند و در این کار مقداری گرما آزاد می کنند. ما امروزه می دانیم که این نتیجه گیری عمومی و کلی چندین هم درست نیست. بسیاری از تغییرات و فرایندهای گرماگیر را می شناسیم که خود به خود قابل انجام هستند. یقیناً برتلو نیز در زمان خود با برخی از آنها آشنا بوده است. مثلاً فرایند تبخیر با آنکه گرماگیر است، خود به خود هم انجام می شود. البته عامل گرمازایی در خود به خود انجامی واکنش مؤثر است، اما آن به عنوان تنها عامل مؤثر هم نیست. یعنی عامل یا عاملهای دیگری به غیر از گرمازایی نیز در کارند که در خود به خود انجامی واکنشها سهم دارند.

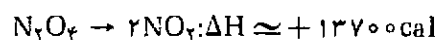
## ۳- نقش بی نظمی در فرایندهای گرماگیر خود به خود

اگر عامل گرمازایی به عنوان تنها عامل مؤثر در انجام تغییر و تحولات خود به خود می بود، بنا به آن با هیچگونه

فرایند گرماگیر خود به خود روبه رو نمی شدیم. گرچه بسیاری از تغییرات و واکنشهای شیمیایی گرمازا خود به خود هم انجام می شوند، اما موارد آشنای زیادی را می شناسیم که با آن جور نیست. برای مثال الکل مایع در ظرف سرباز، به سرعت خود به خود تبخیر می شود، با آنکه در این کار گرما می گیرد. در واقع تبخیر الکل، فرایندی گرماگیر است. وقتی یک مول الکل (۴۶ گرم الکل) در دمای معمولی بخار می شود، در حدود ۱۰۰۰۰ کالری گرما از محیط اطراف خود جذب می کند. بسیاری از جامدات نیز خود به خود در حلالهای مناسب حل می شوند، هر چند که انحلال آنها گرماگیر است. انحلال نمک طعام در آب در حدود  $13000\text{ cal/mol}$  گرماگیر است، با وجود این بیش از پنج مول نمک طعام در هر لیتر آب حل می شود. همچنین اکسید جیوه (II) در دمایی نزدیک به  $400^{\circ}\text{C}$  خود به خود تجزیه می شود، با آنکه تجزیه مذکور گرماگیر است.



گاز  $\text{N}_2\text{O}_4$  نیز در دمای مناسب خود به خود به  $\text{NO}_2$  تجزیه می شود، هر چند که تجزیه آن نیز گرماگیر است.



از این مثالها و نمونه های مانند آنها، می توان نتیجه گرفت که عامل دیگری به غیر از گرمازایی وجود دارد که آن نیز در وقوع تغییرات و واکنشهای شیمیایی خود به خود فعالانه مؤثر است. اگر در مثالهای دسته اخیر کمی دقت کنیم به خوبی درمی یابیم که مواد در هر یک از آنها از یک موقعیت نسبتاً مرتب و منظم تر به یک موقعیت نامنظم و درهم ریخته تر تحول یافته است. دستیابی به بالاترین بی نظمی و کسب حالتی بسیار نامرتب و درهم ریخته، مطلوب اجزاء (اتمها، مولکولها، یونها و...) مادی است. این اجزاء در جریان تحولات و رویدادها، های شیمیایی یا فیزیکی به طور ذاتی و طبیعی میل دارند آن چنان موقعیتی را کسب کنند که آن موقعیت از نظر نظم و ترتیب بین اجزاء مادی بسیار درهم ریخته بوده و هر اندازه ممکن است تصادفی و نامرتب تر باشد. با توجه به آن، مولکولهای الکل به این دلیل خود به خود از حالت مایع به حالت بخار درمی آیند تا بدین وسیله، از حالت نسبتاً منظم در مایع به حالت درهم ریخته و نامنظم در بخار برسند. حل شدن نمک طعام در آب نیز به این دلیل خود به خود انجام می شود که در نتیجه آن نظم و ترتیبی که بین یونهای  $\text{Na}^+$  و  $\text{Cl}^-$  در نمک جامد برقرار است، از بین رفته و برای آنها حالت نامنظمی در محلول برقرار شود. تجزیه اکسید جیوه (II) و  $\text{N}_2\text{O}_4$  در دمای مناسب نیز به دلیل افزایش بی نظمی صورت می گیرد، اجزاء مادی، در هر دو واکنش از موقعیت نسبتاً منظم تری به موقعیت درهم ریخته و نامنظم تری می رسند. از گفته بالا می توان به این نتیجه رسید که تمایل ذاتی اجزاء مادی (اتمها، مولکولها، یونها و...)

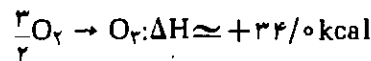
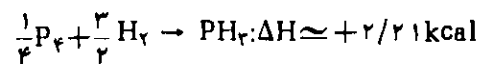
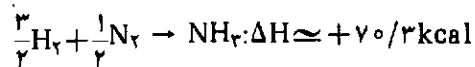
برای کسب بالاترین بی نظمی و رسیدن به موقعیتی که قرار گرفتن این اجزاء در آن کاملاً تصادفی باشد، از دیگر عواملی است که نیروی محرکه تغییرات خود به خود را تشکیل می‌دهد.

#### ۴- تأثیر متقابل و هم‌زمان انرژی و بی‌نظمی در تغییرات فیزیکی و شیمیایی

از جمع‌بندی گفته‌های بالا به این نتیجه می‌رسیم که دو عامل اساسی یا دو نیروی محرکه در خود به خود صورت گرفتن تغییرات فیزیکی یا شیمیایی مؤثر است؛ یکی تمایل اجزاء مادی در از دست دادن انرژی و رسیدن به کمترین محتوای انرژی ممکن؛ دیگری تمایل همان اجزاء برای رسیدن به حداکثر بی‌نظمی. به بیان دیگر، مواد مختلف در جریان تغییرات فیزیکی یا شیمیایی که پذیرا می‌شوند، سعی می‌کنند، از یک طرف به محتوای انرژی کمتری برسند و از طرف دیگر به بی‌نظمی بیشتری دست یابند. این دو، در واقع به‌عنوان دو نیروی جلو برنده هستند. پیدا است که کسب انرژی و نظم و ترتیب یافتن اجزاء مادی در تغییرات گوناگون به‌عنوان عوامل بازدارنده و ناسا - مساعد در خود به خود انجامی آن تغییرات به حساب می‌آید. در هر تغییر فیزیکی یا شیمیایی بایستی نقش انرژی و بی‌نظمی را با هم در نظر گرفت. این دو در مواردی یکدیگر را تقویت می‌کنند و در مواردی هم با هم رقابت می‌نمایند. از این نظر می‌توان تغییرات و تحولات مادی را به سه گروه تقسیم کرد:

یک گروه آنهایی که هم انرژی زایند و هم با افزایش بی‌نظمی همراه‌اند. احتراق نفت، بزمین و الکل ... از این گروه است. اینگونه واکنشها خود به خود انجام پذیرند و برای انجام خود، در مجموع به انرژی نیاز ندارند؛ حتی مقدار قابل انرژی را هم آزاد می‌کنند.

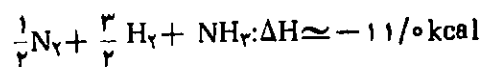
دوم واکنشها یا تغییراتی که هم انرژی خواه‌اند و هم اجزاء مادی در آنها سامان و نظم بیشتری می‌یابند سنتز آمونیاک  $\text{NH}_3(\text{g})$  و فسفید تیدروژن  $\text{PH}_3(\text{g})$  و تشکیل ازن از اکسیژن مثالهایی از آنها هستند. برای تشکیل یک مول از هر یک از این اجسام از اجزاء ساده اولیه‌اش، به ترتیب  $3/21,70/34/02$  کیلوکالری گرما مصرف می‌شود. به علاوه در تشکیل هر یک از آنها از عناصر تشکیل دهنده‌اش، بی‌نظمی نا محدودی کم می‌شود و ماده حاصل به‌طور نسبی از مواد اولیه به‌کار رفته منظم‌تر است.



پیدا است که اینگونه واکنشها برای خود به خود انجام شدن هیچ‌شانسی ندارند و این مطلب با تجربه کاملاً سازگار است. در این واکنشها، مواد واکنش دهنده میلی برای شرکت

در واکنش ندارند برعکس، مواد حاصل میل دارند بی‌مواد واکنش دهنده برگردند.

دسته سوم واکنشهایی هستند که ذرات آنها، از دو عامل انرژی و بی‌نظمی، یکی نقش مساعد و دیگری نقش بازدارنده دارد. سنتز آمونیاک از هیدروژن و نیتروژن یکی از آنها است. این واکنش گرمازا است و در آن محتوای انرژی مواد کم می‌شود. در ازای هر ۱۷ گرم گاز آمونیاک که از سه گرم گاز هیدروژن و ۱۴ گرم گاز نیتروژن تشکیل می‌شود، در حدود پانزده کیلوکالری گرما آزاد می‌شود. آزاد شدن گرما نقش مساعدی در خود به خود انجام شدن واکنش دارد. اما در همان واکنش، ماده به‌نظم و ترتیب بیشتری می‌رسد. زیرا در آن، یک مول آمونیاک از یک و نیم مول هیدروژن و نیم مول نیتروژن به دست می‌آید. در شرایط یکسان، سیستم دارای یک مول آمونیاک از سیستم دارای یک و نیم مول هیدروژن و نیم مول نیتروژن منظم‌تر است. برقراری نظم و ترتیب مادی در واکنش، نقش نامساعدی در خود به خود انجام شدن آن دارد، و با پیشرفت واکنش مخالفت می‌کند.



میزان پیشرفت واکنشهایی به‌شرح بالا، تابع میزان برتری یکی از دو عامل گفته شده بردگری است. هر گاه عاملی که به انجام واکنش کمک می‌کند، بر عامل نامساعد غالب باشد، واکنش تا حدی خود به خود انجام خواهد شد. هر گاه موضوع برعکس آن باشد، واکنش پیشرفتی نخواهد داشت. در موقعی که قدرت عامل مساعد و نامساعد متوازن شود، حالت تعادل در واکنش برقرار می‌شود. در آنموقع، سرعت واکنشهای مستقیم و معکوس با هم مساوی خواهد بود.

#### ۵- انرژی و بی‌نظمی به‌عنوان مقیاسی از بی‌نظمی

تا اینجا چند بار از بی‌نظمی و نقش آن یاد کرده‌ایم. اکنون موقع آن است که آنرا از دیدگاه مولکولی مطالعه کنیم. بی‌نظمی یک ماده در ارتباط با جنبشهای گرمایی ذرات آن ماده است. ذرات ماده را به‌معنای اتمها، مولکولها، یونها و ... تشکیل دهنده ماده در نظر می‌گیریم. هر اندازه جنبشهای گرمایی ذرات یک ماده شدیدتر و متنوع‌تر باشد، بی‌نظمی آن بیشتر است. مولکولها می‌توانند سه نوع حرکت یا جنبش گرمایی دارا باشند. جنبش انتقالی، جنبش چرخشی و جنبش ارتعاشی. در حرکت یا جنبش انتقالی، مولکولها از مکانی در ظرف خود به مکانی دیگر جا به جا می‌شوند. در حرکت چرخشی، مولکولها حول محور مورد نظر به گردش می‌چرخند. در حرکت ارتعاشی، مولکولها ممکن است خم و راست شوند و پیوندهای آنها تا حدی کوتاه و بلند شود.

برای توضیح بیشتر، میزان بی‌نظمی یک مول آب را در حالتی جامد، مایع و بخار با هم مقایسه می‌کنیم. مولکولهای



آب در یخ (در حالت جامد) طبق ترتیب منظمی در همسایگی هم قرار گرفته‌اند. مولکولها در این حالت فاقد حرکت انتقالی اند. حرکت چرخشی مولکولها نیز با مانع همراه است. از این رو جنبش گرمایی مولکولهای  $H_2O$  در یخ محدود به برخی ارتعاشها است. به همین دلیل، مولکولهای  $H_2O$  در یخ در موقعیت نسبتاً منظمی قرار دارند و اصطلاحاً می‌گویند که بی‌نظمی در آنها کم است. با کم شدن دمای یخ، بی‌نظمی در آن باز هم کم تر و کم تر می‌شود. زیرا ارتعاشهای گرمایی آن ضعیف تر می‌گردد.

وقتی یک مول یخ انرژی گرمایی لازم دریافت می‌کند و به یسک مول آب تبدیل می‌شود، جنبشهای گرمایی مولکولها در آن افزایش می‌یابد. مولکولهای  $H_2O$  در این حالت دارای حرکت انتقالی اند. حرکت چرخشی مولکولها به دلیل کم بودن فاصله بین آنها در مایع با ممانتهایی همراه است. ترتیب بین مولکولها در مایع، در مجموع نامنظم تر از حالت جامد است. با این همه در حالت مایع، مولکولها از موقعیت نسبی منظم تری برخوردارند تا در حالت بخار.

یک مول آب با دریافت انرژی گرمایی لازم، به یک مول بخار آب تبدیل می‌شود. مولکولها در این حالت یک موقعیت نسبتاً نامنظم و بدون سامان نسبت به هم دارای چگونگی قرار گرفتن مولکولها در فضایی که در اشغال خود دارند، تقریباً تصادفی و بدون ترتیب است. مولکولها در حالت بخار، در جای ثابتی بند نمی‌شوند. دائماً از یک نقطه به نقطه دیگر جا به جا می‌شوند. یعنی به طور کامل از آزادی انتقالی برخوردارند. مولکولها در این حالت جنبشهای دورانی نیز دارا هستند. ممکن است برخی ارتعاشهای گرمایی نیز دارا باشند. با توجه به همین حرکتهای و جنبشها است که گفته می‌شود، ماده در حالت بخار بی‌نظم تر از حالت مایع و جامد است.

وقتی دمای بخار یا گازی با دریافت انرژی گرمایی افزایش می‌یابد، جنبشهای گرمایی مولکولهای آن تشدید می‌شود و بی‌نظمی مولکولها در آن بالا می‌رود. رو بهمرفته، وقتی مقداری ماده از محیط اطراف خود انرژی گرمایی (گرما) می‌گیرد، بر جنب و جوش ذرات آن افزوده می‌شود و میزان بی‌نظمی در آن افزایش می‌یابد.

اکنون در نظر گرفتن میزان نظم و ترتیب مولکولها، آنها، یونها و... در ماده و ارتباط آن با جنبشهای گرمایی، می‌خواهیم ببینیم که آن دو چه ارتباطی با انرژی آن ماده دارند. در حقیقت انرژی خاصیتی از ماده است که با میزان ترتیب و نظم ذرات در ماده و جنبشهای گرمایی آنها ارتباط مستقیم دارد. برای اندازه گیری انرژی از واحد  $cal/^\circ kmol$  (کالری بر مول در دمای کلوین) یا  $J/^\circ k: mol$  استفاده می‌شود.

انرژی از واژه یونانی Entropia گرفته شده است. این واژه نخست در سال ۱۸۵۰ توسط کلوزیوس<sup>۱</sup> به کار رفت. معنای آن جهت دادن است (To give a direction).

در یک مقدار معین ماده، هر اندازه نظم و ترتیب، آنها و مولکولها یا یونها آن بیشتر باشد، انرژی آن کم تر است. برای مثال انرژی ۱۸ گرم بخار آب و ۱۸ گرم آب مایع در شرایط استاندارد به ترتیب مساوی  $45/1$  و  $16/vcal/^\circ k. mol$  می‌باشد. با توجه به آن، انرژی ۱۸ گرم بخار آب، به میزان  $28/4 cal/^\circ K. mol$  از انرژی ۱۸ گرم آب مایع، در شرایط استاندارد بیشتر است. دلیل آن هم بسیار روشن است. زیرا میزان بی‌نظمی مولکولها در بخار به مراتب بیش از بی‌نظمی آنها در مایع است.

انرژی هر جسم خالص با دما تغییر می‌کند. با افزایش دمای جسم، انرژی آن هم افزایش می‌یابد. تجارب ترمودینامیکی مختلف نشان داده‌اند که انرژی هر جسم خالص متبلور در دمای صفر مطلق ( $0^\circ K$ ) مساوی صفر است. جسم خالص متبلور در دمای صفر مطلق تقریباً فاقد جنبشهای گرمایی است. ذرات ماده در آن، دارای ترتیب و نظم کامل اند. بدین ترتیب، یک جسم خالص متبلور در دمای صفر مطلق تقریباً بدون انرژی، بدون انرژی گرمایی و بدون جنبشهای گرمایی است. اما یک جسم در هر دمای دیگر، هم انرژی، هم انرژی گرمایی و هم جنبشهای گرمایی دارا است. در واقع دمای مطلق، جنبشهای گرمایی، انرژی گرمایی و انرژی با هم همراه اند. وقتی دمای جسمی افزایش می‌یابد، هم جنبشهای گرمایی، هم انرژی گرمایی و هم انرژی آن افزایش می‌یابد. به علاوه، در یک دمای ثابت، هر اندازه ذرات تشکیل دهنده ماده، در فاصله بیشتری از هم قرار گیرند و چگونگی قرار گرفتن آنها نسبت به یکدیگر اتفاقی تر و تصادفی تر باشد، انرژی آن بیشتر است. ۱۸ گرم آب  $100^\circ C$  و ۱۸ گرم بخار آب  $100^\circ C$  در فشار یک اتمسفر در نظر بگیرید. دمای آن دو یکی است. اما مولکولهای آب در بخار دارای بی‌نظمی بیشتری هستند. از همین رو انرژی ۱۸ گرم بخار آب  $100^\circ C$  از انرژی ۱۸ گرم آب  $100^\circ C$  بیشتر است. انرژی ۱۸ گرم بخار آب  $26 cal/^\circ K. mol$  از انرژی ۱۸ گرم آب  $100^\circ C$  بیشتر است. انرژی یک مول گاز اکسیژن (۳۲ گرم اکسیژن) در شرایط استاندارد (دمای  $25^\circ C$  و فشار یک اتمسفر) در حدود  $49 cal/^\circ K. mol$  است. حجم یک مول اکسیژن در شرایط مذکور در حدود  $24/5$  لیتر است. حال اگر حجم یک مول اکسیژن در دمای ثابت  $25^\circ C$  افزایش یابد، انرژی آن نیز افزایش می‌یابد. برای مثال، انرژی یک مول اکسیژن در همان دمای  $25^\circ C$  و در موقعی که حجم آن  $245$  لیتر است، در حدود  $30/6$  کالری بر درجه کلوین، مول می‌شود که از مقدار قبلی آن بیشتر است.

به طور کلی وقتی مواد شیمیایی دستخوش تغییرات فیزیکی یا شیمیایی می‌شوند، انرژی آنها تغییر می‌کند. مثلاً، انرژی آب در موقع تبخیر آن افزایش می‌یابد. آب در موقع تبخیر شدن،

از محیط اطراف خود گرما گرفته و بخار می شود. انتروپی موادی که محیط اطراف آب را تشکیل می دهند، بر اثر اذست دادن گرما کم می شود. اگر افزایش انتروپی آب در عمل تبخیر را با کاهش انتروپی محیط اطراف آب با هم جمع کنیم، تغییر انتروپی جهان در فرایند تبخیر را به دست می آوریم. (افزایش انتروپی را مقداری مثبت و کاهش آنرا مقداری منفی در نظر می گیریم). به همین ترتیب، در هر تغییر و تحول دیگر، با دو تغییر انتروپی روبه رو هستیم. یکی تغییر انتروپی وابسته به تغییر و تحول مورد نظر، دیگری تغییر انتروپی وابسته به محیط اطراف. ماده یا منوادی شیمیایی مورد نظر که دستخوش تغییرات لازم می شوند، به عنوان سیستم مورد مطالعه در نظر می گیرند. تغییر انتروپی وابسته به آنرا با نماد  $\Delta S$  نشان می دهند. در ضمن تغییر انتروپی محیط اطراف سیستم مورد مطالعه را با نماد محیط اطراف  $\Delta S$  معرفی می کنند. با توجه به آن به دست می آید:

$$\Delta S_{\text{محیط اطراف}} = \Delta S_{\text{جهان}} + \Delta S_{\text{سیستم}}$$

$$S_{\text{محیط اطراف}} = S_{\text{سیستم}} + S_{\text{جهان}}$$

سیستم بخش محدود و معینی از جهان خلقت است که مورد مطالعه ما است. بقیه جهان به عنوان دنیای اطراف یا محیط اطراف سیستم مورد مطالعه است. غالباً از جهان خلقت به عنوان یک سیستم منفرد یاد می شود. سیستم منفرد سیستمی است که با خارج از خودش انرژی و ماده بده و بستان نکند. البته در درون آن، تغییر و تبدیل و نقل و انتقال انرژی و ماده انجام می گیرد. تجربه های ترمودینامیکی مختلف نشان داده اند که انتروپی یک سیستم منفرد در طی تغییر و تحولات خود به خودی که در آن رخ می دهند، افزایش می یابد. چون جهان خلقت نیز به مثابه یک سیستم منفرد است، پس انتروپی آن در جریان رویداد های مادی خود به خود افزایش می یابد. چون در این جهان اغلب تغییرات فیزیکی یا شیمیایی خود به خود انجام می گیرند، پس انتروپی جهان با روند معینی در حال افزایش است. علاوه بر آن معلوم شده است که انرژی جهان در جریان تغییر و تحول های گوناگون مادی کم و زیاد نمی شود؛ بلکه مقدار آن همواره ثابت می ماند. کلوزیوس دانشمند بنام زمان خود با توجه به نتایج بالا چنین گفته است:

«انرژی جهان ثابت است،

انتروپی جهان در حال افزایش است»

این دو جمله، به ترتیب قانون اول و دوم ترمودینامیک را به صورت بسیار فشرده بیان می کنند.

همانطور که گفتیم، در این جهان خلقت، تغییرات مادی زیادی در دست انجام بوده و هست که همه آنها از تدبیر حکیمانه خالق یکتا حکایت دارند. مثلاً آب دریاها، دریاچه ها، برکه ها و گودالها به طور طبیعی تحت شرایط محیط تبخیر می شود. فلزات

مختلف در معرض هوا اکسید می شوند. مواد غذایی در شرایط مناسب خود به خود می گندند. بیشتر واکنش های شیمیایی در شرایط آزمایشگاه خود به خود انجام می شوند. در این بحث منظورمان از تغییر خود به خود آن است که ماده یا مواد مورد نظر در چنان شرایط مناسبی قرار دارند که به طور طبیعی برای پذیرفتن تغییر لازم آمادگی دارند. مثلاً یک مقدار گاز فشرده شده به طور طبیعی برای منبسط شدن آماده است. یک ورق آهن به طور طبیعی یا خود به خود برای زنگ زدن مهیا است. یک مقدار ماده سوختی دارای میل طبیعی جهت شرکت در فرایند سوختن است. با توجه به این گفته ها می توان دریافت که انتروپی جهان و پهنه زمان با هم در ارتباط اند. با گذشت زمان، انتروپی جهان افزایش می یابد. از این رو، انتروپی جهان می تواند به عنوان میزانی از قدمت یا کهولت آن باشد. سراز تورادینگتون فیلسوف زمان خود، از انتروپی به عنوان پیکان زمان یاد می کند. این گفته تشبیه مناسبی است. در واقع افزایش انتروپی جهان با پیشرفت یا گذشت زمان هم گام است.

به تغییرات خود به خود، تغییرات برگشت ناپذیر نیز می گویند. هر تغییر خود به خود یا برگشت ناپذیر به دور از تعادل یا توازن انجام می گیرد. تغییر در جهت معینی و به طور غیر تعادلی پیش می رود. معکوس شدن جهت تغییر به هیچ وجه خود به خود میسر نیست. مثلاً یک مقدار گاز فشرده خود به خود منبسط می شود، اما هیچوقت خود به خود فشرده نمی شود.

در برابر تغییرات خود به خود یا برگشت ناپذیر، تغییرات برگشت پذیر یا متعادل نیز وجود دارد. در آنها نسبتاً حالت تعادل یا توازن در کار است. جهت تغییر به آسانی قابل معکوس شدن است. برای مثال انجماد آب خالص در دمای  $0^{\circ}\text{C}$  تغییر برگشت پذیر است. آب و یخ در دمای  $0^{\circ}\text{C}$  با هم در حال تعادلند. گرفتن مقداری گرما از آنها سبب انجماد مقداری از آب می شود. در مقابل، دادن مقداری گرما به آنها باعث آب شدن مقداری از یخ می شود.

(در دمای  $0^{\circ}\text{C}$  و فشار یک اتمسفر)  $\text{H}_2\text{O}(s) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(l)$

تجربه نشان می دهد که انتروپی جهان در تغییرات برگشت پذیر تغییر نمی کند. مثلاً در تبدیل یخ به آب و یا عکس آن در دمای  $0^{\circ}\text{C}$  و فشار یک اتمسفر، مجموع تغییر انتروپی سیستم (آب و یخ) و محیط آن صفر می شود. یعنی:

$$\Delta S_{\text{محیط اطراف}} + \Delta S_{\text{سیستم}} = \Delta S_{\text{جهان}} = 0$$

به این ترتیب، انتروپی جهان در تغییرات مادی خود به خود افزایش یافته و در تغییرات برگشت پذیر ثابت می ماند. در نتیجه می توان نوشت:

$$\Delta S_{\text{جهان}} \geq 0$$

لازم است یاد آور شویم که  $\Delta S$  ملاک تشخیص هر

نمی‌شود و برای آن داریم،

$$\Delta G = 0$$

معنای این تساوی آن است که انرژی گیبس مقدار معینی آب  $100^{\circ}\text{C}$  با انرژی گیبس همان مقدار بخار آب  $100^{\circ}\text{C}$  و دارای فشار يك اتمسفر مساوی است. در این شرایط داریم،

$$(H-TS)_{\text{آب}} = (H-TS)_{\text{بخار آب}}$$

و یا دردمای  $100^{\circ}\text{C}$  و فشار يك اتمسفر می‌توان نوشت:

$$G_{\text{آب}} = G_{\text{بخار آب}} \quad (\text{مقدار معینی آب})$$

#### ۷- واکنشهای شیمیایی و تغییر انرژی گیبس در آنها

نتیجه گیرهای بالا، برای واکنشهای شیمیایی برگشت-ناپذیر (خودبه‌خود) و برگشت‌پذیر نیز به‌کار می‌روند. در اینجا شرط ثابت بودن دما و فشار نیز بر آنها می‌افزاید. یعنی در دما و فشار ثابت، وقتی واکنشی برگشت پذیر است که برای آن داشته باشیم،

$$\Delta G < 0$$

و یا در دما و فشار ثابت وقتی واکنشی برگشت‌ناپذیر (خود به‌خود) است که برای آن داشته باشیم.

$$\Delta G < 0$$

(در اینجا منظور از واکنش برگشت‌پذیر همان واکنش در حال تعادل است)

در این شرایط، می‌توان  $\Delta G$  وابسته به هر واکنش را از رابطه زیر محاسبه کرد.

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

$\Delta H$  و  $\Delta S$  به ترتیب تغییر انتالپی و تغییر انتروپی وابسته به انجام يك واکنش استوکیومتری را نشان می‌دهد. بنابراین، در هر واکنش شیمیایی خودبه‌خود، محتوای انرژی گیبس مواد حاصل از محتوای انرژی گیبس مواد واکنش دهنده کوچکتر است. یعنی برای هر واکنش شیمیایی خودبه‌خود داریم:

$$G_{\text{واکنش دهنده}} > G_{\text{محصولات}}$$

$$(H-TS)_{\text{واکنش دهنده}} > (H-TS)_{\text{محصولات}}$$

$$\Delta G = (G_{\text{واکنش دهنده}} - G_{\text{محصولات}}) < 0$$

برای محاسبه  $\Delta G$  واکنش، معمولاً ابتدا  $\Delta H$  و  $\Delta S$  آنرا

تغییر یا رویداد خود به‌خود است.  $\Delta S$  سیستم و  $\Delta S$  محیط یا دنیای اطراف سیستم به تنهایی قادر نیستند که جهت تغییرات مادی را پیشگویی کنند. در واقع بایستی به این نکته خوب اندیشید و از آن درست نتیجه‌گیری نمود. نباید انتظار داشت که اگر انتروپی سیستم در تغییری افزایش یابد، آن تغییر الزاماً خود به‌خودی است. زیرا ملاک تشخیص تغییر خودبه‌خود، جهان  $\Delta S$  است و نه  $\Delta S$  های دیگر. بایستی  $\Delta S$  سیستم را با  $\Delta S$  محیط اطراف سیستم جمع کرد تا از آن جهان  $\Delta S$  حاصل شود و بعد از روی جهان  $\Delta S$  قضاوت لازم را به عمل آورد.

#### ۶- انرژی آزاد گیبس و تغییر خود به‌خود

گفتم که جهان  $\Delta S$  در تغییرات مادی خود به‌خود مثبت است و در تغییرات برگشت پذیر صفر می‌باشد. برای محاسبه جهان  $\Delta S$  بایستی  $\Delta S$  سیستم و  $\Delta S$  محیط اطراف آن را محاسبه کرد و با هم جمع نمود. این کار وقت گیر و تساحدی خسته‌کننده است. از این رو دانشمندان برای تشخیص رویدادها و تغییرات خودبه‌خود معیار بهتری را تدبیر کرده‌اند. آن معیار تغییر انرژی گیبس سیستم است. انرژی گیبس هر سیستم از تساوی زیر بدست می‌آید.

$$G = H - TS$$

سیستم      سیستم      محیط

$H$ ،  $G$  و  $S$  به ترتیب انرژی گیبس، انتالپی و انتروپی سیستم را می‌رسانند. در ترمودینامیک به آسانی اثبات می‌کنند که تغییر انرژی گیبس ( $\Delta G$ ) سیستم در تغییرات خود به‌خود از صفر کوچکتر است و در تغییرات برگشت پذیر مساوی صفر است.

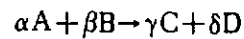
$$\Delta G \leq 0$$

یعنی انرژی گیبس سیستم، در نتیجه هر تحول خودبه‌خود مادی که در آن رخ می‌دهد، کم می‌شود. پس می‌توان جهت تغییرات خودبه‌خود را از روی چگونگی تغییر انرژی گیبس سیستم معلوم کرد. يك تغییر فیزیکی یا شیمیایی موقعی خود به‌خود رخ می‌دهد که طی آن انرژی - گیبس سیستم کم شود. يك تغییر وقتی برگشت پذیر است که انرژی گیبس سیستم در آن تغییر نکند. يك توده گاز فشرده دارای مقداری انرژی گیبس است ( $G_1$ ). حال اگر این گاز منبسط شود، انرژی گیبس آن تغییر می‌کند. فرض کنیم انرژی گیبس گاز پس از انبساط مساوی  $G_2$  باشد. چون انبساط گاز خودبه‌خود انجام می‌شود، پس انرژی گیبس آن کم می‌شود. یعنی داریم  $G_2 < G_1$ . در نتیجه،

$$\Delta G = (G_2 - G_1) < 0$$

اگر تغییری به‌صورت برگشت پذیر انجام شود، انرژی گیبس در آن تغییر نمی‌کند. برای مثال آب دردمای  $100^{\circ}\text{C}$  به‌طور برگشت‌پذیر قابل تبدیل به بخار آب بادمای  $100^{\circ}\text{C}$  و فشار يك اتمسفر است، در این کار، انرژی گیبس کم یا زیاد

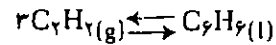
حساب می کنند. در مجله رشد آموزش شیمی شماره ۷ صفحه ۹، روشهایی برای محاسبه  $\Delta H$  واکنشهای شیمیایی ذکر کرده ایم. محاسبه  $\Delta S$  واکنشی مانند،



نیز به صورت زیر است:

$$\Delta S = (\gamma S_C + \delta S_D) - (\alpha S_A + \beta S_B)$$

انترپی مواد شیمیایی در جدولهای ترمودینامیکی جمع آوری شده است و در موقع لازم می توان از آنها جهت انجام محاسبات لازم استفاده کرد. به عنوان مثال  $\Delta S^\circ$  وابسته به واکنش زیر:



را در شرایط استاندارد حساب می کنیم.

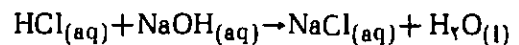
$$\Delta S^\circ = S^\circ_{C_6H_6} - (3S^\circ_{C_2H_2})$$

$$= 29/8 - 3 \times 48 = -114/2 \text{ cal/}^\circ\text{K}$$

$\Delta S$  منفی نشانه کم شدن میزان بی نظمی در واکنش است. در واقع یک مول بنزن مایع به مراتب از سه مول گاز استیلن منظم تر است.

## ۸- تغییر انرژی گیبس واکنش ( $\Delta G$ ) و تغییر انرژی گیبس استاندارد ( $\Delta G^\circ$ )

نماد  $\Delta G^\circ$  تغییر انرژی گیبس وابسته به انجام یک واکنش است و کیومتری در شرایط استاندارد را می رساند. منظور از شرایط استاندارد آن است که برای مواد واکنش دهنده و مواد حاصل دما و فشار و غلظت معین و یکسانی را در نظر بگیریم. برای مثال، شرایط استاندارد در واکنش زیر:



عبارت از آن است که مواد واکنش دهنده در دمای ثابتی مثلاً  $25^\circ\text{C}$  و در فشار ثابتی مثلاً یک اتمسفر و با غلظت معینی مثلاً هر کدام با غلظت یک مول بر لیتر با هم واکنش دهند و از آن مواد حاصل در همان دما و فشار و با همان غلظت گرفته شده به دست آیند. تغییر انرژی گیبس وابسته به چنین واکنشی، تغییر انرژی گیبس استاندارد واکنش ( $\Delta G^\circ$ ) نام دارد. هر واکنش از رابطه زیر قابل محاسبه است:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  به ترتیب تغییر انتالپی استاندارد و تغییر انترپی استاندارد واکنش را می رسانند.

می توان هر دما و فشاری را به عنوان دما و فشار استاندارد انتخاب نمود. اما دمای  $25^\circ\text{C}$  و فشار یک اتمسفر به طور ویژه به عنوان دما و فشار استاندارد در نظر گرفته شده است. اگر موادی به حالت جامد یا مایع خالص در واکنش شرکت کنند، همان حالت خالص آنها به عنوان حالت استاندارد است. اگر موادی

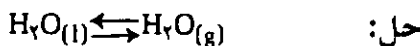
به حالت گاز در واکنش شرکت کنند، حالت استاندارد برای هر یک از آنها داشتن فشار یک اتمسفر است. حالت استاندارد برای موادی که به صورت محلول در واکنش شرکت می کنند، داشتن غلظت یک مول بر لیتر است.

در مقابل، نماد  $\Delta G$  تغییر انرژی گیبس وابسته به واکنش را در شرایط غیر استاندارد می رساند. مثلاً در آن ممکن است که مواد واکنش دهنده و مواد حاصل دارای هر غلظت دلخواه باشند. در یک دما و فشار ثابت، مقدار  $\Delta G$  هر واکنش تابع غلظت مواد واکنش دهنده و مواد حاصل است. با تغییر غلظت آن مواد، مقدار  $\Delta G$  واکنش نیز تغییر می کند. می توان غلظت هر یک از مواد واکنش دهنده و مواد حاصل را طوری انتخاب کرد که  $\Delta G$  واکنش درازای آن غلظتها مساوی صفر شود. واکنش در چنین شرایطی در حال تعادل خواهد بود. بستگی  $\Delta G$  واکنش با غلظت مواد شرکت کننده در واکنش و برقراری حالت تعادل در واکنش، بحث بسیار جالبی است. این موضوع را در مقاله بعدی شرح خواهیم داد.

### حل چند تمرین

#### تمرین ۱

انرژی گیبس استاندارد تشکیل بخار آب و آب در دمای  $25^\circ\text{C}$  و فشار یک اتمسفر به ترتیب  $-228/59$  و  $237/19 \text{ KJ/mol}$  است. آیا بخار آب و آب در شرایط گفته شده می توانند با هم در حال تعادل باشند؟ اگر نه، کدام یکی خود به خود به دیگری قابل تبدیل است؟



$$\Delta G^\circ = G^\circ_f(H_2O(g)) - G^\circ_f(H_2O(l))$$

$$= -228/59 - (-237/19) = +8/60 \text{ KJ}$$

چون در شرایط داده شده،  $\Delta G$  فرایند تبدیل  $H_2O(l)$  به  $H_2O(g)$  مثبت است، تبدیل مذکور خود به خود قابل انجام نیست. در مقابل، تبدیل بخار آب به آب در شرایط گفته شده خود به خود انجام می شود. در آن بخار آب با انرژی گیبس بیشتر، خود به خود به آب با انرژی گیبس کوچکتر تبدیل می شود.

در اینجا این پرسش پیش می آید که چرا وقتی مقداری آب را در ظرفی می ریزیم در دمای  $25^\circ\text{C}$  قرار می دهیم، آب به تدریج خود به خود تبخیر می شود. جواب آن بسیار ساده است. فشار بخار آبی که از تبخیر آب در دمای  $25^\circ\text{C}$  به دست می آید، از یک اتمسفر خیلی کوچکتر است. از آنجا که انرژی گیبس هر گاز یا بخار تابع فشار آن است، پس انرژی گیبس بخار آب در فشارهای بسیار اندک، از انرژی گیبس آب کوچکتر است و از همین رو آب در آن شرایط خود به خود به بخار آب تبدیل

می شود.

اگر مقداری آب را در ظرف در بسته ای قرار دهیم، نخست آب به تدریج تبخیر می شود و مولکولهای بخار آب فضای بالای آب را پر می کنند. با ادامه تبخیر آب، فضای بالای آب از مولکولهای بخار آب سیر می شود و سرانجام بین آب و بخار حاصل از آن، تعادل برقرار می شود. در موقوع تعادل سرعت تبخیر آب و سرعت مایع شدن مولکولهای بخار با هم مساوی است. در این موقع انرژی گیبس مقدار معینی از آب با انرژی گیبس همان مقدار بخار آب با هم مساوی است. تا پیش از برقراری تعادل، انرژی گیبس بخار آب از انرژی گیبس آب کوچکتر است و به همین دلیل، تبخیر آب در آن شرایط خود به خود انجام می شود. به علاوه، تا قبل از برقراری تعادل بین آب و بخار آن، سرعت تبخیر آب از سرعت مایع شدن بخار آب بزرگتر است. اگر مقداری بخار آب از خارج به داخل ظرف محتوی آب و بخار آب در حال تعادل رانده شود، در آن صورت فشار بخار آب، بیش از فشار تعادلی آن خواهد شد. در چنین شرایطی، بخار آب خود به خود به حالت مایع در می آید. در واقع انرژی گیبس هر مول بخار آبی که فشار آن از فشار تعادلی بخار آب در دمای مورد نظر بیشتر باشد، بیش از انرژی گیبس هر مول آب مایع در آن دما است. و به همین دلیل، تبدیل چنین بخاری به آب خود به خود می باشد.

### تمرین ۲

در دمای ۲۵°C، از انحلال يك مول نمك طعام جامد (۵۸/۵ گرم نمك طعام) در مقدار آب لازم، در حدود ۱/۳۳ کیلو کالری گرما جذب می شود. تغییر انتروپی ( $\Delta S^\circ$ ) وابسته به انحلال مذکور مساوی  $10/3 \text{ cal/K}^\circ$  است: الف - انحلال نمك طعام جامد در آب خود به خود خواهد بود یا نه؟ ب - از دو عامل انرژی گرمایی و تغییر بی نظمی کدام يك به فرایند انحلال مورد مطالعه كمك می كند و کدام يك با آن مخالفت می نماید؟

حل:

الف -  $\Delta G^\circ$  انحلال عبارت است از:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ = 1300 - 298 \times 10/3 = -1800 \text{ cal}$$

چون  $\Delta G^\circ$  انحلال منفی است، پس نمك طعام تا حد معینی خود به خود در آب حل می شود.

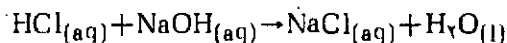
ب - چون انحلال گفته شده گرما گیر است، این گرما گیری به عنوان عامل نامساعدی با انجام انحلال مخالفت می کند. اما چون  $\Delta S^\circ$  انحلال مثبت است و عمل انحلال با افزایش بی نظمی همراه است، پس عامل بی نظمی كمك به انجام انحلال می كند. در رویارویی این دو عامل مساعد و نامساعد عامل مساعد در

اینجا برنده است و نمك طعام در حد قابل توجهی در آب خود به خود حل می شود.

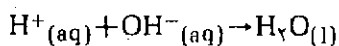
### تمرین ۳

با استفاده از جدول ضمیمه،  $\Delta H^\circ$ ،  $\Delta S^\circ$  و  $\Delta G^\circ$  خنثی شدن محلول HCl را با محلول NaOH حساب کنید. با توجه به پاسخهای به دست آمده، واکنش خنثی شدن را مورد بحث قرار دهید.

حل:



واکنش بالا در واقع شامل خنثی شدن یونهای  $\text{H}^+$  با یونهای  $\text{OH}^-$  است.



$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}) - [\Delta H^\circ_f(\text{H}^+) + \Delta H^\circ_f(\text{OH}^-)] \\ = -285/85 - (0/0 + (-229/95)) \\ = -55/90 \text{ KJ}$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - (S^\circ_{\text{H}^+} + S^\circ_{\text{OH}^-})$$

$$= 69/94 - (0/0 + (-10/54)) = 80/48 \text{ J/K}^\circ$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

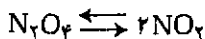
$$= -55900 - 298 \times 80/48 = -79883 \text{ J}$$

واکنش خنثی شدن، همانطور که دیده می شود، هم گرمازا است و هم با افزایش انتروپی همراه است. از این رو هر دو عامل مورد بحث به خنثی شدن كمك می کنند.

### تمرین ۴

چگونگی تجزیه  $\text{N}_2\text{O}_4$  به  $\text{NO}_2$  را با انجام محاسبات لازم مورد بحث قرار دهید.

حل:



$$\Delta H^\circ = 2\Delta H^\circ_f(\text{NO}_2) - \Delta H^\circ_f(\text{N}_2\text{O}_4)$$

$$= 2 \times 23/85 - 9/66 = +58/04 \text{ KJ}$$

به طوری که از محاسبه پیدا است، تجزیه مورد بحث گرما گیر است. گرما گیری به عنوان عامل نامساعدی است و با انجام واکنش تجزیه مخالفت می کند.

$$\Delta S^\circ = 2S^\circ_{\text{NO}_2} - S^\circ_{\text{N}_2\text{O}_4} = 2 \times 240/45 - 304/3$$

$$= 176/6 \text{ J/K}^\circ$$

چون در تجزیه مورد بحث،  $\Delta S^\circ$  مثبت است و این موضوع به معنای آن است که واکنش تجزیه با افزایش بی نظمی همراه

بسیار روشن است. برای تشکیل بنزن از استیلن بایستی سه مولکول استیلن به طور هم زمان در جهت مناسب با هم برخورد کنند. این چنین برخوردی به ندرت اتفاق می افتد. از میلیونها برخورد، ممکن است یکی چنین باشد. از دیدی دیگر می توان گفت که انرژی فعالسازی این واکنش بسیار بالا است و از همین رو واکنش بسیار کند است.

### مراجع:

در تهیه این قسمت از مقاله از مراجعی استفاده کرده ایم که از آنها در تهیه قسمتهای يك و دو آن استفاده نمودیم.

### زیر نویسها:

- 1- Berthelot
- 2- Clausius
- 3- Isolated System
- 4- Spontaneous changes
- 5- Sir Arthur Eddington
- 6- Gibbs free energy

است، پس عامل بی نظمی به انجام تجزیه کمک می کند، حال باید دید از تلفیق  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  با هم، چه نتیجه ای حاصل می شود:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$= 58040 - 298 \times 176/6 = +5413/2 J$$

از جواب بالا پیدا است که تجزیه  $N_2O_4$  به  $NO_2$  در شرایط استاندارد خود به خود انجام نمی شود. یعنی در دمای  $25^\circ C$ ، گاز  $N_2O_4$  با فشار يك اتمسفر خود به خود به گاز  $NO_2$  با فشار يك اتمسفر تبدیل نمی شود. البته تجزیه  $N_2O_4$  به  $NO_2$  دارای فشار بسیار کم، تا حدودی میسر است.

در دمای بالاتر، عامل انتروپی نقش فعال تری دارد. برای مثال در دمای  $70^\circ C$  خواهیم داشت:

$$\Delta G^\circ = 58040 - 343 \times 176/6 = -2533/8 J$$

به طوری که دیده می شود،  $\Delta G^\circ$  واکنش در دماهای  $70^\circ C$  منفی است و در نتیجه، برای تجزیه  $N_2O_4$  به  $NO_2$  شرایط بهتری فراهم است.

رو بهمرفته بایستی در نظر داشت که در دماهای پایین،  $\Delta H$  واکنش نقش مؤثرتری در انجام واکنش دارد؛ حال آنکه در دماهای بالا،  $\Delta S$  واکنش نقش مؤثرتری پیدا می کند.

### تمرین ۵

واکنش تشکیل بنزن از گاز استیلن را از لحاظ ترمودینامیکی و سینتیکی، در دمای  $500^\circ K$ ، مورد بحث قرار دهید.

### حل:

$$3C_2H_2(g) - C_6H_6(g)$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f(C_6H_6) - 3\Delta H^\circ_f(C_2H_2)$$

$$= 19/82 - 3 \times 54/194 = -142/762 Kcal$$

$$\Delta S^\circ = S_{C_6H_6} - 3S_{C_2H_2} = 64/34 - 3 \times 48$$

$$= -79/66 cal/^\circ K$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 142762 - 500 \times -79/66$$

$$= -102932 cal$$

این واکنش گرمازا است. پس گرمازایی به عنوان عامل مساعدی برای تشکیل بنزن از استیلن است. اما  $\Delta S^\circ$  واکنش منفی است. یعنی واکنش با کاهش بی نظمی همراه است. پس این عامل با انجام واکنش مخالفت می کند. از تلفیق این دو عامل مساعد و نامساعد به  $\Delta G^\circ$  واکنش می رسیم. چون  $\Delta G^\circ$  به طور قابل ملاحظه ای منفی است، پس واکنش از لحاظ ترمودینامیکی در شرایط مساعدی برای انجام شدن قرار دارد. حال این پرسش پیش می آید که چرا واکنش تشکیل بنزن از استیلن بسیار کند است و حتی سرعت آن در حد قابل صرف نظر کردن است. پاسخ آن

بقیه از صفحه ۳

آوردن يك اجتماع صالح و سالم باید به دستوره های بزرگ الهی ارج نهند و در این راه گام بردارند و عمل کنند. مسلمانان در عصر حاضر بیش از هر زمان دیگر به اتحاد و همبستگی واقعی نیازمندند. زیرا جهانخواوران می خواهند مسلمانان را از یکدیگر دور کنند و از هم بی خیر نگه دارند. ما باید بیدار باشیم از این رو به وحدت بیشتر نیازمندیم. بنابراین برنامه وحدت و برادری اسلامی باید در کلیه سطوح آموزشی به دانش آموزان و دانشجویان عزیز با روشهای متنوع آموزش داده شود، که رضای پروردگار است.

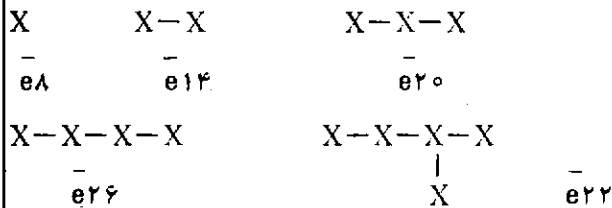
خدایا ما را به راستگویی و وحدت هدایت فرما  
«سردبیر»

# چگونه باید ساختمان لوئیس (Lewis) را نوشت.

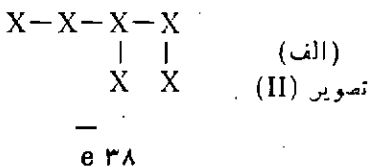
این مقاله در ارتباط با کتابهای شیمی سالهای دوم و چهارم تجربی و ریاضی - فیزیک تهیه شده است.

دکتر مسعود روحی لاریجانی  
استاد دانشگاه تهران

نشان داده شده مولکولها از هسته نیدروژنی خود عاری شده اند و هر خطی نشان دهنده يك زوج الكترون پیوندی بوده در حالیکه نقطهها در این تصویر برای نمایش الكترونهاى غیرمسترك به کار رفته اند لازم به یاد آوری است که اتم اولیه دارای (۶+۲) الكترون و الانس (ظرفیت) بوده و افزایش بعدی هر اتم سنگین یا با عبارت دیگر هر اتمی به جز نیدروژن همراه با وارد کردن ۶ الكترون و الانس در ساختمان خواهد شد. به این ترتیب قاعده (۶N+۲) چنین بیان می کند که برای نوشتن ساختمان هشت تایی لوئیس Los برای فرمولی که در آن همه پیوندها ساده باشد و حاوی ساختمان حلقوی نباشد. (۶N+۲) الكترون و الانس لازم است. که N عبارتست از تعداد اتمهای سنگین در مولکول (منظور کلیه اتمها غیر از نیدروژن می باشد).



تصویر (I) - نمایش ساختمان هشت تایی لوئیس (Los) بدون حلقه یا پیوندهای ساده. به کمک این قاعده می توان به سهولت به شناخت اعداد جادویی (۸، ۱۴، ۲۰، ۲۶، ۳۲، ۳۸، ...) الكترون و الانس برای ترکیباتی که فاقد پیوند چندگانه یا حلقه باشند دست یافت. حال می توان در هر يك از Los نمایش داده شده در تصویر (I) يك پیوند اضافی بدون تخطی از قاعده هشت تایی octet به حساب دو الكترون غیرمسترك وارد نمود همانطور که در تصویر شماره (II) نشان داده شد.



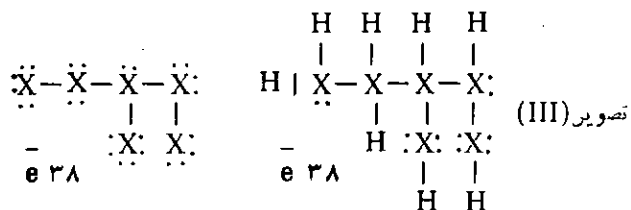
نوشتن فرمول ساختمانی ترکیبات مختلف با در نظر گرفتن این اصل که کلیه اتمها میل به احراز آرایش الكترونی گازهای کمیاب می باشند یا به عبارت دیگر هر اتمی در ترکیب با اتم یا اتمهای دیگر وقتی شرکت می کند لایه و الانس (ظرفیت) آن يك لایه کامل هشت الكترونی خواهد شد که به چنین آرایشی ساختمان هشت تایی لوئیس (لوئیس) گویند.

ساختمان هشت تایی (Octet) لوئیس که آنرا به اختصار Los نمایش می دهند در بر گیرنده تعداد کثیری از ساختمانهایی است که يك فراگیرنده شیمی در جریان آموزش خود خواه در درس شیمی عمومی یا ارگانیک و یا بیوشیمی (زیوشیمی) با آن روبه رو خواهد شد و در نتیجه نوشتن Los برای يك فرمول مولکولی معین خود تمرین مهمی برای فراگیرنده به حساب می آید و برای آنکه به تواند این ساختمانها را با بار صحیح بنویسد و بار قراردادی اتمهای شرکت کننده در آن ساختمان را محاسبه کند به عنوان پیش نیاز به دانستن مباحثی چون اسیدیت و یا بازیسیته، نوع پیوند در مولکول، رزنانس ایزومری ساختمانی و فعالیت نیاز دارد، بنا بر این وقتی ساختمان لوئیس را برای اکسی اسیدهای کلر بنویسد، مشاهده خواهد کرد که افزایش قدرت اسیدی به تعداد اتمهای اکسیژن متصل به کلر مربوط می شود آنگاه می تواند آنرا بر مبنای افزایش بار قراردادی اتم مرکزی از  $\text{HClO}_3$  به  $\text{HClO}_4$  و از آن به  $\text{HClO}_7$  و بالاخره به  $\text{HGIO}_7$  استدلال کنید.

با توجه به این مطالب لزوم یادگیری نحوه نگارش چنین ساختمانی ضروری خواهد بود لذا با بهره برداری از اصولی چند که چهارچوب اصلی آن به کارگیری قاعده ای ساده است که آنرا قاعده (۶N+۲) می نامند طریقه این نگارش معرفی خواهد شد.

برای آسان سازی مسئله ابتدا از مولکولهایی آغاز می شود که اولاً همه پیوندها در آن ساده و ثانیاً فاقد ساختمان حلقوی باشد و بعد بتدریج به مولکولهای پیچیده تر و یونها پرداخته می شود. در این نحوه نگارش که در تصویر (۱)

(۲+۶N) اتم‌های تیدروژن را نادیده می‌انگارد و N پیوند ساده معرف تعداد اتم‌های سنگین خواهد بود.



دستورالعمل‌هایی برای رسم (Los) - در این مورد کوشش می‌شود قواعدی جهت رسم کلیه ساختمانهای هشت‌تایی لوئیس که از نظر شیمیایی قابل قبول می‌باشند برای یک فرمول معین از یک ترکیب کووالانس یا جزء یونی برای یک ترکیب یونی ارائه شود، این قواعد به نحوی در نظر گرفته می‌شود که کوتاه و باضوابط آسان و قابل درک بوده باشد و درحالیکه همه ساختمانهایی که معمولاً آنها را ناپایدار در نظر می‌گیرند را رد می‌کنند، ساختمانهایی که به ترکیبات پایدار مربوط می‌شود را نگه می‌دارد، اساس آن در این اصل است که مقدار مطلق بار قراردادی همه اتم‌ها در یک ترکیب پایدار به صفر میل می‌کند، به این معنا که برای تفکیک بار ناممتجانس نیاز به انرژی دارد. به این ترتیب اکسیژن با پیوند دوگانه و نیتروژن با پیوند سه گانه و کربن با پیوند چهارگانه هر کدام دارای بار قراردادی صفر می‌باشند.

قواعد برای نگارش ساختمانهای هشت تایی لوئیس - درحالیکه ترکیب را به اجزای یونی یا مولکولی آن تقسیم می‌کنید. برای هر جزء مراحل مشروحه زیر را به کار ببندید:

۱- محاسبه تعداد کل الکترونها و الانس در جزء مورد نظر.

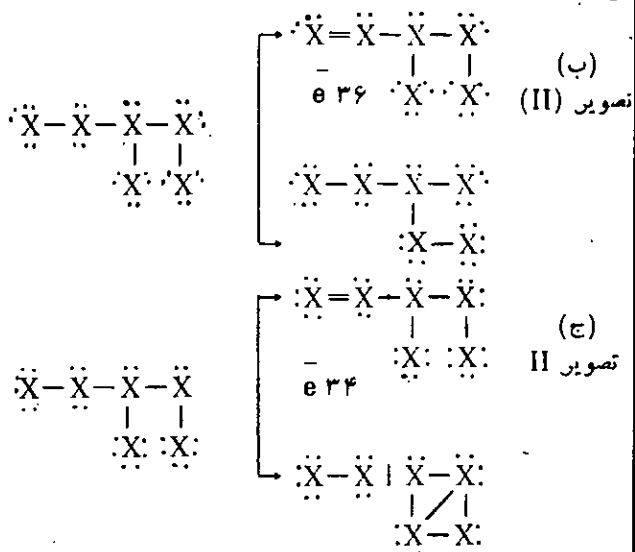
۲- محاسبه A تعداد الکترونها و الانس لازم جهت یک ساختمان هشت تایی لوئیس که همه پیوندها در آن ساده بوده و غیر حلقوی می‌باشد با به کار بردن قاعده (۲+۶N) که در آن N تعداد اتم‌های غیر از تیدروژن است.

۳- محاسبه EB تعداد پیوندهای اضافی با تفریق نتیجه محاسبه مرحله اول از مرحله دوم و تقسیم نتیجه تقاضل بر (۲) به این ترتیب که  $EB = \frac{A-V}{2}$  مثلاً اگر A منهای V، چهار الکترون باشد پس  $EB = \frac{4}{2} = 2$  خواهد بود که در نتیجه می‌بایست یاد و پیوند دوگانه و یا یک پیوند سه گانه یا یک پیوند دوگانه و یک حلقه یا دو حلقه در چنین ساختمان هشت تایی وجود داشته باشد.

۴- کلیه اتم‌های سنگین (به غیر از اتم‌های تیدروژن) را به هر طریق ممکن و منحصر و منطقی از نظر شیمیایی مرتب نموده، و در صورت وجود پیوند اضافی با به کارگیری پیوند دوگانه یا حلقه آزا تنظیم کنید.

۵- کلیه اتم‌های تیدروژن را با شروع از اتم کربن

اگر از ساختمان الف تصویر شماره (II) که دارای ۳۸ الکترون می‌باشد با محاسبه آنکه هر پیوند ساده از دو الکترون تشکیل شده یک زوج الکترون از هر اتم برای تشکیل پیوند اضافی کسر شود به نمایش (ب) از تصویر شماره II منتهی می‌شود.



همانطور که در نمایش الف، ب، ج از تصاویر II مشاهده می‌شود هر پیوند اضافی با به کارگیری دو زوج الکترون منجر به کاهش کلی الکترونها و الانس لازم برای ساختمان هشت تایی لوئیس به مقدار ۲ خواهد شد. پس اگر ترکیب معینی از (۲+۶N) الکترون و الانس کمتر داشته باشد، در چهارچوب ساختمان هشت تایی لوئیس Los، ناگزیر باید این کمبود را با تشکیل یک پیوند اضافی برای هر کمبود دو الکترون و الانس جبران کند که سبب تشکیل پیوند چندگانه یا حلقه می‌شود (یک پیوند دوگانه یا حلقه برای هر پیوند اضافی و یک پیوند سه گانه برای دو پیوند اضافی).

اگر ساختمان غیر هشت تایی در مواردی مجاز باشد در این صورت ترکیب، جبران کمبود از (۲+۶N) الکترون و الانس را با به کارگیری پیوند سه مرکزی نظیر  $B_3H_6$ ، یا وارد نمودن اتم‌هایی که با داشتن، آرایش کمتر از هشت الکترون و الانس از پایداری نسبی برخوردار است می‌نماید.

مثل  $(BF_3) \cdot (Ag(NH_3)_2) \cdot LiCH_2$  و یا به کارگیری ساختمان نامتعارف چون  $Fe(C_2N_5)_2$ . مسلماً آفراموش نمی‌شود که قاعده (۲+۶N) را نمی‌توان برای ترکیبات یونی به عنوان یک جزء واحد به کاربرد بلکه برای هر یک از اجزای پیوند کووالانسی آن باید در نظر گرفت (یعنی برای هر یون).

اگر به هر یک از ساختمانهایی که در تصویر شماره [e]، نوشته شده اتم‌های تیدروژن اضافه شود مجموع تعداد الکترونها و الانس باز هم (۲+۶N) خواهد بود زیرا هر پیوند جدید با هسته تیدروژن (پروتون) جایگزین یک زوج الکترون می‌شود مطابق تصویر شماره (III). بنابراین قاعده



اضافه کرده آنگاه زوج الکترونهاى غيرمشارك را بيفزايد تا آنکه همه اتم‌هاى سنگين داراى آرایش هشتم تايمى (octet) بشوند (چهارزوج).

۶- کنترل آنگه كل تعداد الکترونهاى زوج در ساختمان رسم شده برابر تعداد الکترونهاى والانس موجود (مرحله ۱) تقسیم بر ۲ باشد يعنى  $V/2$  (توجه: اين دو مقدار بايد باهم هم آهنگ باشد مگر دريکى از مراحل اشتباهى رخ داده باشد) قواعد براى نوشتن منطقي ترين آرایش اتم‌ها در ساختمان هشتم تايمى لوئيس

۱- اتم‌هاى ئيدروژن هر گز نمى بايست بيش از يك پيوند کووالانس داشته باشد. پس فقط مى توانند موقعيت انتهائى يا حاشيه‌اى را اشغال کنند.

۲- اتم‌هاى کربن تقريباً هميشه چهار پيوند در تركيب پايدار ايجاد مى کند به اين ترتيب هرگز زوج الکترون غير مشترك نخواهد داشت (مگر در مورد CO، CN، کربانيون و ترکيبات شامل گروه ايزوسيانيد -NC)

۳- در ساختمان‌هاى پايدار، نيتروژن پيوند سه گانه و اکسيژن پيوند دو گانه تشكيل مى دهد معجزه موارد استثناء وجود دارد. نظير  $HN_3$ ،  $HNO_3$ ،  $O_2^{2-}$ ،  $H_3O^+$ ،  $NH_4^+$  وغيره.

۴- پيوند اکسيژن- اکسيژن (اتصال پراکسيدى بسيار نا پايدار است لذا از پيوند O-O در صورت امکان بايد اجتناب نمود.

۵- آرایش متقارن بيشتر متداول است.

۶- اگر مولکول يا يون به صورت  $AB_m$  باشد، معمولاً A موقعيت مرکزی را اشغال مى نمايد که به کليه اتمهاى B اتصال پيدا مى کند (معجزه B هم مى تواند اتم مرکزی باشد اگر کووالانس يا الکترو والانس آن از اتم A بالاتر باشد مثل  $N_2O$  که ساختمان آن بيشتر به صورت  $N-N-O$  است تا  $N-O-N$ )

قاعده براى محاسبه تعداد الکترونهاى والانس- براى اتم‌هاى که در گروههاى فرعى A جدول تناوبى قرار دارند. تعداد الکترونهاى والانس به طور ساده برابر شماره گروه است. به اين ترتيب تعداد الکترونهاى والانس موجود در يك مولکول برابر است با تعداد اتم‌ها از هر نوع ضرب در شماره گروه هر اتم. براى يك يون بارخالص بايستى به حساب آورده شود به اين ترتيب که يون منفى شامل الکترون اضافى و يون مثبت داراى کمبود الکترون است.

تذکر- بنا به تعريف IUPAC تعداد حلقه در يك تركيب چند حلقه‌اى عبارت است از حداقل برشى که بايد به آن تركيب داده شود تا آنرا به ترکيبى يا زنجير باز تبديل نمود اين تعريف دقيقاً با تعداد حلقه‌هاى محاسبه شده از طريق کاربرد قاعده  $(6N+2)$  براى يك سيستم چند حلقه‌اى مطابقت مى نمايد. به مثال شماره «۴» مراجعه شود. اين مطلب به اين علت که وارد

نمودن يك پيوند اضافى در يك ساختمان غير حلقوى براى توليد يك سيستم چند حلقه‌اى نظير تصوير شماره «۲» قابل قبول است که لازم مى شود تعداد زيادى از پيوندها بريده شود.

محاسبه بار قراردادى - بار قراردادى را با تقسيم الکترونهاى پيوندى به طور تساوى بين دو اتم متصل به هم محاسبه مى کنند. بنا بر اين بار قراردادى برابر است با شماره گروه عنصر منهای تعداد الکترونهاى که به صورت زوج الکترون در اتم وجود داشته منهای تعداد پيوندها  $Fc = GN - 2Ip - B$  عبارتست از بار قراردادى اتم، GN شماره گروه عنصر LP تعداد زوج‌هاى غيرمشارك در اتم و B تعداد پيوند متصل به اتم است به عنوان مثال در HOCl بار قراردادى روى اتم‌ها وجود ندارد اما در HClO اين بار موجود است.



برای روشن تر شدن مطالب اين بحث به مثال‌هاى زير توجه شود:

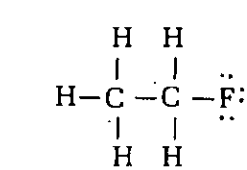
مثال (۱)  $C_2H_6F$

$$V = (2 \times 4) + (6 \times 1) + (1 \times 7) = 20$$

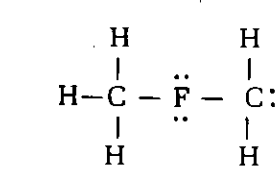
$$A = (6 \times 2) + 2 = 20$$

$$EB = \frac{(20 - 20)}{2} = 0$$

بنابراين نه پيوند چند گانه و نه حلقه در اين تركيب مى تواند باشد و Los آن چنين است:



نه آنکه به صورت



باشد که شديداً از نظر شيميايى غير منطقي است زيرا کربن داراى يك زوج غيرمشارك بوده در نتيجه فقط سه پيوند تشكيل داد.

مثال (۲)  $CO_2$

$$V = (1 \times 4) + (2 \times 6) = 16$$

$$A = (6 \times 2) + 2 = 20$$

$$EB = \frac{(20 - 16)}{2} = 2$$

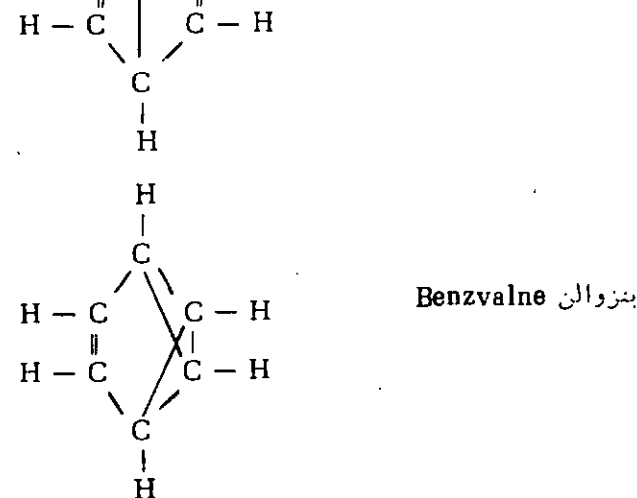
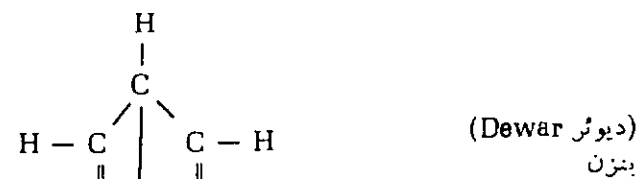
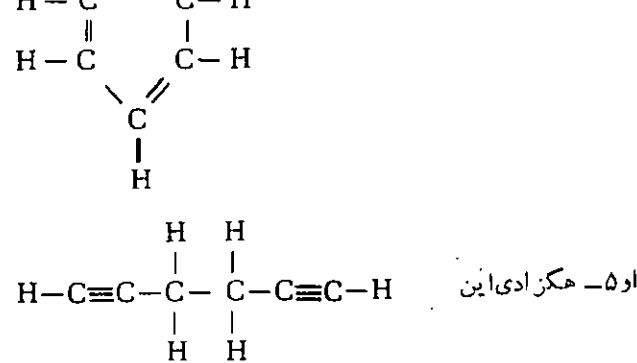
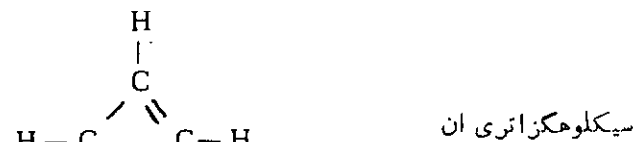
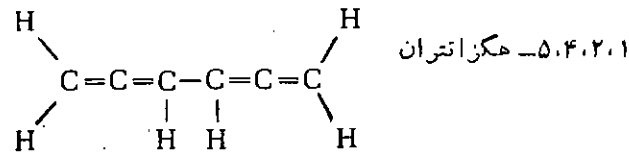
شکل‌هاى ممکن عبارتند از: الف) - ۲ پيوند دو گانه، ب) - يك پيوند دو گانه و يك حلقه، ج) - دو حلقه و د) - يك پيوند سه گانه

$$V = (6 \times 4) + (6 \times 1) = 30$$

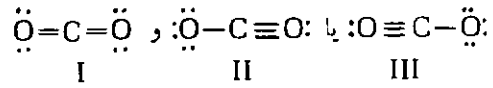
$$A = (6 \times 6) + 2 = 38$$

$$EB = \frac{38 - 30}{2} = 4$$

حالات ممکن: الف) چهار پیوند دو گانه - ب) سه پیوند دو گانه و یک حلقه - ج) دو پیوند دو گانه و دو حلقه - د) یک پیوند دو گانه و سه حلقه - ه) چهار حلقه و دو پیوند سه گانه - ز) یک پیوند سه گانه و دو پیوند دو گانه - ح) یک پیوند سه گانه و یک پیوند دو گانه با اضافه یک حلقه - ط) یک پیوند سه گانه و دو حلقه از جمله Los متنوع که با  $EB = 4$  منطبق است شکل های زیر را می توان رسم نمود:



پس Los نیاز به دو پیوند اضافی دارد، امکان جا دادن دو حلقه با سه اتم مجاز نیست، و یک حلقه و یک پیوند دو گانه مستلزم تشکیل یک اتصال پراکسیدی است، بنا بر این Los آن عبارتند از:



ساختمانهای رزنانسی III و II دارای انرژی زیاد می باشند زیرا بار قراردادی آنها صفر نمی باشد که این مطلب روشن است که اکسیژن یکی بیشتر و دیگری کمتر از دو پیوند دارد. در نتیجه ساختمان قابل قبول شماره I می باشد.

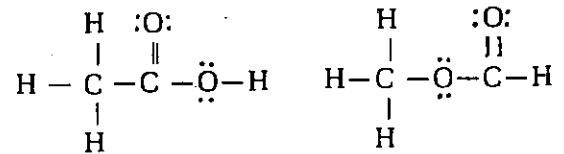
مثال (۳)  $C_4H_4O_2$

$$V = (2 \times 4) + (4 \times 1) + (2 \times 6) = 24$$

$$A = (6 \times 4) + 2 = 26$$

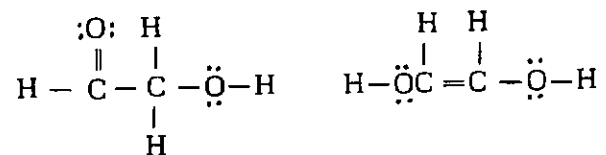
$$EB = \frac{26 - 24}{2} = 1$$

حالات ممکن: یک پیوند دو گانه، یا یک حلقه بنا بر این Los بایستی دارای یک پیوند دو گانه یا یک حلقه باشد شکل های ممکن منطقی از نظر شیمی برای Los آن عبارتند از:



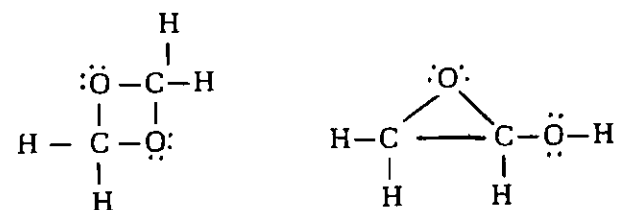
اسید استیک (۲)

فرمیات متیل (II)



گلیکول آلدئید (III)

ناپایدار IV



۱ و ۳ - دی اکستان

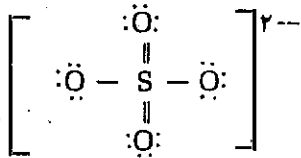
(V) dioxetane

ناپایدار VI

به این مطلب توجه شود که این روش امکان می دهد تا چندین ساختمان جالب برای  $C_4H_4O_2$  نوشته شود که هر فرد مبتدی می تواند آنرا بنویسد ولی نیاز به تجربه بیشتری است برای تشخیص آنکه ساختمان IV و VI ناپایدار می باشند.

مثال (۴)  $C_6H_6$

برای یون سولفات چنین خواهد بود.



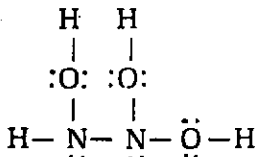
مثال ۶-  $\text{N}_4\text{H}_4\text{O}_4$

$$V = (2 \times 5) + (4 \times 1) + (4 \times 6) = 32$$

$$A = (6 \times 5) + 2 = 32$$

$$EB = \frac{32 - 32}{2} = 0$$

اگر  $\text{N}_4\text{H}_4\text{O}_4$  نمایشگر یک مولکول کووالانسی باشد پس قواعد ذکر شده می تواند کمک کند تا یکی از ساختمانهای Los آنرا چنین نمایش داد.



توضیح آنکه در نظر گرفتن  $\text{N}_4\text{H}_4\text{O}_4$  به عنوان یک جزء واحد منجر می شود که EB آن صفر شود یعنی پیوندها در مولکول ساده بوده و فاقد ساختمان حلقوی باشد.

معهذا به طریقه دیگری هم می توان به کیفیت پیوند اضافی صفر رسید و آن در نظر گرفتن مولکول به دو جزء یا به عبارت دیگر دو جزء یونی که در یکی پیوند دو گانه وجود داشته باشد و جزء دیگر برای جبران پیوند صفر باشد. بنا بر این با در نظر گرفتن فرمول فوق برای آن با یک ترکیب یونی سبب می شود تا دو Los جدا گانه برای  $\text{NH}_4^+$  و  $\text{NO}_3^-$  در نظر گرفت در این صورت قاعده مشخصی وجود ندارد که به فراگیرنده نشان دهد کدام اتمها بایستی به هم به پیوندند تا تشکیل دو یون را دهند، برای اینکار فراگیرنده لازم است از قاعده (۶) برای نوشتن منطقی ترین آرایش اتمها از نظر شیمیایی برای Los، یک مولکول یا یون به صورت  $\text{AB}_m$  استفاده کنند.

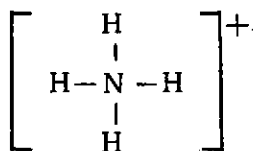
محاسبه EB برای  $\text{NH}_4^+$  چنین خواهد بود

$$V = (1 \times 5) + (4 \times 1) - 1 = 8$$

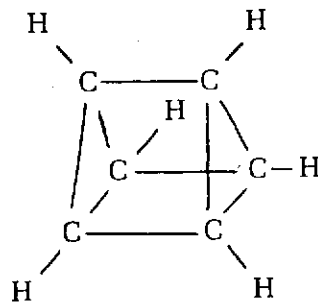
$$A = (6 \times 1) + 2 = 8$$

$$EB = 0$$

پس Los آن چنین است:



برای  $\text{NO}_3^-$



پریمان Prismane

در حالیکه وجود یک یا دو حلقه در ساختمان سیکلو هگزان، اثری ان و در ساختمان بنزن دیوتر برای فراگیر کم تجربه به راحتی مشخص است اما تشخیص آنکه بنزوالسن یک ئیدرو-کربن با سه حلقه و پریمان ترکیب چهار حلقه ای است برای نه تنها فراگیر مبتدی بلکه برای یک شیمیدان کم تجربه و نامانوس با نامگذاری ئیدرو کربن های چند حلقه ای هم دشوار است.

مثال ۵-  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  - اگر  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  را به عنوان یک جزء واحد در نظر گیرند.

$$V = (2 \times 1) + (1 \times 6) + (4 \times 6) = 32$$

$$A = (6 \times 7) + 2 = 44$$

$$EB = 6$$

حالات ممکن:

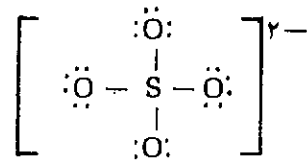
اما فوراً مشاهده می شود که نوشتن یک Los برای این جزء غیر منطقی است چون مستلزم قرار دادن هشت الکترون اطراف سدیم و مقدار زیادی پیوند چند گانه و یا حلقه در مولکول است. از آنجایی که این ترکیب یونی است، بایستی آنرا به اجزاء یونی آن قبل از اجراء قاعده  $(6N+2)$  تقسیم نموده به این ترتیب با در نظر گرفتن آنکه  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  عبارتست از  $2\text{Na}^+$  به اضافه  $\text{SO}_4^{2-}$  می توان برای  $\text{SO}_4^{2-}$  Los را نوشت که در این صورت:

$$V = (1 \times 6) + (4 \times 6) + 2 = 32$$

$$A = (6 \times 5) + 2 = 32$$

$$EB = \frac{32 - 32}{2} = 0$$

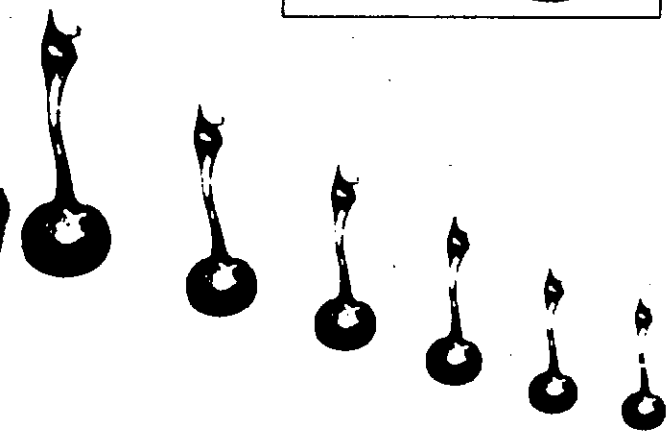
پس Los آن عبارتست از:



توجه شود که گوگرد می تواند برای کاهش بار قراردادی زیاد در ساختمان هشت تایی به حساب لایه والانس خود عمل کند، با توجه به این مطلب ساختمان لوئیس غیر هشت تایی

این مقاله در ارتباط با کتاب سال چهارم تهیه شده است.

# سرکه



از ترش شدن شراب، سرکه حاصل می‌شود. انسان از زمان قدیم سرکه را شناخته و مورد استفاده قرار داده است ولی جوهر سرکه خالص اولین بار به وسیله استاهل در ۱۷۲۵ میلادی تهیه شد، اسید استیک در بعضی گیاهان به شکل استات (استر) وجود دارد، در روغن‌های نباتی به صورت ترکیب با گلیسرین و ترشیجات حیوانی یافت می‌شود.

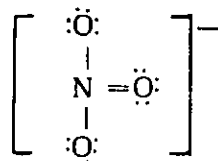
جوهر سرکه خالص مایعی است بی‌رنگ که بوی نافذ و محلول زقیق اسید استیک نیز طعمی ترش و نافذ دارد. چشیدن اسید استیک خالص خطرناک است سوختگی‌هایی که در اثر این اسید غلیظ ایجاد می‌شود، بسیار ناراحت کننده است. محلول رقیق این اسید (۴ تا ۶ درصد) سرکه صنعتی را تشکیل می‌دهد اغلب مواد را در خود حل می‌کند، به همین دلیل در صنایع مختلف به عنوان حلال به کار می‌رود. چون در مقابل اکسیژن پایدار است آنرا به عنوان حلال مواد قابل اکسید شدن مصرف می‌کنند.

$$V = (1 \times 5) + (3 \times 6) + 1 = 24$$

$$A = (6 \times 4) + 2 = 26$$

$$EB = \frac{26 - 24}{2} = 1$$

چون از اتصال پراکسیدی باید اجتناب نمود و یک ساختمان حلقوی می‌توان نوشت و اگرچه دو اتم اکسیژن بار قراردادی ۱- دارند Los منطقی از نظر شیمیایی عبارتست از:



ساختمانهای غیرهشت لایه - در ساختمانهای لوئیس که در آنها بیش از هشت الکترون یک اتم را احاطه کرده باشد امکان پذیر است اگر اتم از عناصر ردیف سوم یا ردیف‌های اسیدی جدول تناوبی باشند برای چنین ساختمانهایی تعداد کل الکترونها و الانس مورد نیاز برای اطمینان از فقدان پیوند چندگانه و یا حلقه از میزان محاسبه شده طبقه  $(6N+2)$  می‌گذرد. به این ترتیب قاعده  $(6N+2)$  برای این نوع از ساختمانهای غیرهشت تایی لوئیس قابل اجرا نیست، معهذا تعمیم زیر از این قاعده در چنین مواردی می‌تواند به کار آید. مقدار کل الکترونها و الانس مورد نیاز برای نوشتن ساختمان لوئیس برای ترکیبی که همه پیوندهای آن ساده و بدون ساختمان حلقوی باشد چنین است  $(2 + 6N_A + 8N_{N_1} + 10N_{N_2} + \dots)$  که در آن  $N_A, N_{N_1}, N_{N_2}, \dots$  عبارتست از تعداد اتم‌هایی که با ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰، ۱۱، ۱۲ و... الکترون احاطه شده‌اند و در این رابطه هم مجدداً اتم‌های تیدروژن نادیده انگاشته شده.

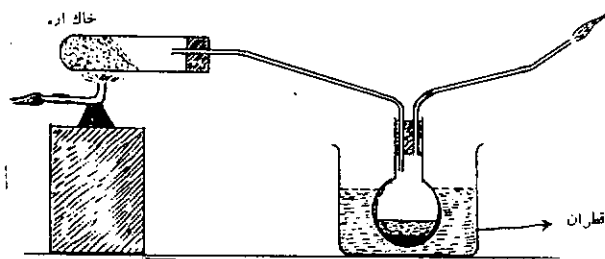
وجود پیوند چندگانه یا حلقه وقتی لازم است که تعداد الکترونها و الانس کمتر از تعداد کل الکترونها و الانس تعیین شده با فرمول فوق باشد.

باتوجه به مطالب فوق نکته‌ای را باید یادآور شد که این تصور پیش نیاید که بین ساختمان هشت تایی لوئیس و مکانیک کوانتیک نوعی جدایی وجود دارد بلکه مسئله آموزش اتصال اتم‌ها از طریق تئوری اوربیتال‌های اتمی و مولکولی برای فراگیرنده مبتدی دشواری بیخودی ایجاد می‌نماید به عبارت دیگر شاید یک ناهم‌فازی بین دروس مکانیک کوانتیک و تئوری اوربیتال‌های مولکولی در دروس مقدماتی شیمی وجود دارد لذا به این علت آموزش قواعد Los یا قواعدی دیگر برای نوشتن ساختمان لوئیس کمک مهمی در آموزش مقدمات شیمی باشد.

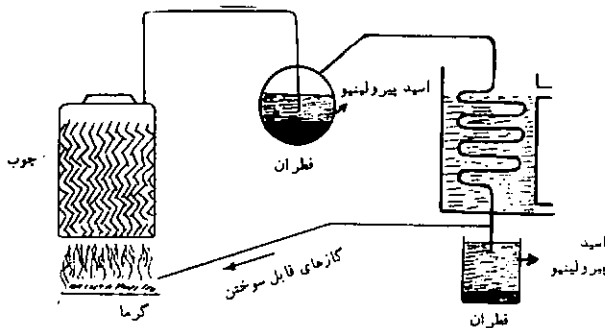


صنعت، جوهر سرکه را از تقطیر چوب، اکسیداسیون محلول‌های الکلی، اکسید کردن استالدئید که از تأثیر آب بر استیلن تولید می‌شود، تهیه می‌کنند.

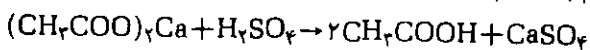
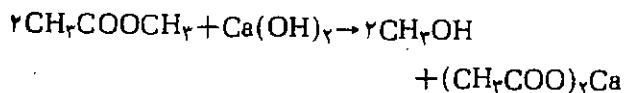
**۱- تقطیر چوب:** اگر کمی خاک‌اره رادریک لوله آزمایش ریخته و بخارات حاصل را در بالونی که در ظرف آبی قرار دارد وارد کنیم، بخارها، مایع شده و به دو قسمت تقسیم می‌شود. قسمت پایین بالون قطران نام دارد و قسمت بالا مایع صاف می‌باشد که آنرا اسید پرولینیو یا سرکه چوب می‌گویند این مایع حدود ۱۵ درصد اسیداستیک، ۲ درصد متانول و ۵/۵ درصد استن‌دیر دارد (قسمتی از گازهای حاصل از تقطیر چوب که قابل احتراق است از بالون خارج می‌شود).



در صنعت نیز از تقطیر چوب اسیداستیک به دست می‌آورند در ظرفی که عمل تقطیر در آن صورت می‌گیرد ما را تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد بالا می‌برند و به همان طریقی که گفته شد اسید پرولینیو به دست می‌آورند، بعد سرکه چوب را که شامل اسید استیک و استات منیل است، شیر آهک را بر استات کلسیم اثر می‌دهند پس از تأثیر اسیدسولفوریک بر استات کلسیم اسیداستیک تهیه می‌کنند.



به وسیله اسیدکلریدریک هم می‌توان از استات کلسیم به دست آورد:



برای خالص کردن اسیداستیک (جدا کردن از اسیدفرمیک مخلوط شده یا استالدئید تولید شده) از دی کرومات پتاسیم یا

# سازی



## مر تفضی نیکیور دبیر دبیرستانهای تهران

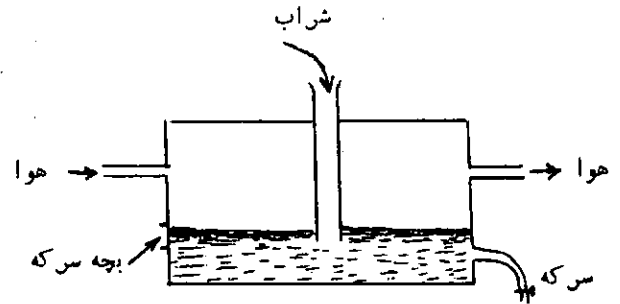
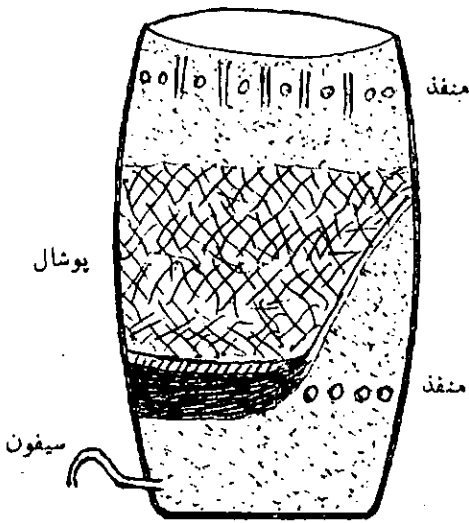
به هر نسبت با آب مخلوط می‌شود جالب توجه است که جرم حجمی محلول رقیق اسید استیک از محلول غلیظ آن بیشتر است زیرا مخلوط شدن آب و اسیداستیک با ایجاد حرارت و نقصان حجم همراه است وقتی نسبت مولکولی آب و اسید ۱ باشد کاهش حجم به حد اکثر می‌رسد و جرم حجمی آن در ۱۵° مساوی ۱/۰۸ است. اگر جرم حجمی محلول‌های رقیق اسید استیک را در یک نمودار نشان دهیم، اسید استیک ۷۷ درصد در بالاترین قسمت نمودار خواهد بود.

بنابراین فقط از جرم حجمی نمی‌توان ترکیب محلول اسیداستیک را اندازه گرفت و مقدار آب را در خیلی غلیظ باشد با تعیین نقطه ذوب می‌توان مقدار آنرا به دست آورد چون ضریب ثابت مولی ذوب ۳/۹ است، یک گرم آب در ۱۰۰ گرم اسیداستیک نقطه انجماد را  $\frac{39}{18}$  درجه سانتیگراد پایین می‌آورد. مقدار اسیداستیک را در محلول‌های رقیق تر از طریق تیتراسیون تعیین می‌کنند.

سرکه سازی: برای تهیه اسیداستیک در آزمایشگاه از تأثیر اسیدسولفوریک غلیظ بر استات سدیم استفاده می‌کنند، در

پرمنگنات پتاسیم (در مجاورت اسید سولفوریک) استفاده می کنند چون اسید استیک در مقابل عوامل اکسیداسیون پایدار است.

۲- انقلاب خلی: محلول های الکلی مانند شراب و غیره در اثر مخمر مخصوص بدنام میگو درماستی (بچه سرکه) اکسیژن جذب می کند و با الکل سرکه می دهد بچه سرکه یک مخمر هوازی است که تشکیل لعاب ژلاتینی می دهد به همین دلیل محلول الکل باید رقیق باشد و در مجاورت هوا قرار گیرد.



معطر است و بسوی مطبوع آن به سبب وجود استات اتیل و استرهای دیگری باشد.

اگر الکل در مجاورت هوا بماند تغییر نمی کند ولی شراب که محلول رقیق الکل است و مواد موجود در آن برای رشد و نمو بچه سرکه (میگو درمارستی) وجود دارد، در برابر هوا به سرکه تبدیل می شود.



بچه سرکه

روش سریع سرکه سازی اولین بار توسط شوتسن باخ در ۱۸۲۵ عملی شد که از اکسیداسیون محلول رقیق الکلی (مانند شراب) سرکه به دست آورد.

یک چلیک بزرگ چوبی که برای سرکه سازی تهیه شده است، شامل دو صفحه سوراخ دار می باشد که این دو صفحه از کف و سطح ظرف که با یک فاصله معینی قرار گرفته است مقداری رنده و پوشال چوب می ریزند (در جدارهای چلیک چندین منفذ برای جریان هوا وجود دارد) و پوشال ها را با اسید استیک غلیظ آغشته می کنند (برای فعالیت بچه سرکه) بعد محلول رقیق الکل (۵ تا ۷ حداکثر ۱۰ درجه) به تدریج روی پوشال ها می ریزند الکل به سرکه تبدیل می شود و در کف چلیک جمع می گردد که به وسیله سیفون، سرکه را خارج می کنند دمای عمل باید حدود ۳۵ درجه سانتیگراد باشد که این دما (۲۵ تا ۳۵) بهترین دمای مناسب و مطلوب برای رشد و نمو قارچهاست. اگر جریان هوا کم باشد استالذئید تولید می شود و اگر اکسیداسیون شدید یا طولانی شود ممکن است الکل تبدیل به دی اکسید کربن و آب شود از طرف دیگر بر اثر مداومت عمل تخمیر، جوهر سرکه نیز به نوبه خود تجزیه شده طعم ترش آن از بین می رود. اگر شراب و آبجو در مقابل هوا و آفتاب هم قرار گیرد ترش می شود زیرا قارچهای ذره بینی (میگو درماستی - *Mycoderma aceti*) که مانند دانه های تسبیح هستند و مرتباً تکثیر می شوند بر روی مایعاتی که شامل الکل باشند (حدود ۱۰ درجه) اثر می کنند و موجب تخمیر الکل می شوند و آنرا به اسید تبدیل می کنند (تخمیر خلی). این قارچها ناقل اکسیژن هوا روی سرکه هستند. اگر در عمل سرکه سازی مرتباً شراب به محلول بیفزایید و جریان هوا برقرار باشد عمل تبدیل شراب به سرکه ادامه پیدا می کند. سرکه ای که از شراب تهیه می شود

۳- طریقه ترکیب: در این طریقه از استیلن استفاده می کنند، استیلن را در دمای حدود ۶۰ درجه سانتیگراد با آب واکنش می دهند (در مجاورت کاتالیزور) و از اکسیداسیون ماده حاصل (استالذئید) در مجاورت کاتالیزور اسید استیک خالص به دست می آورند.

در ایران سرکه را منحصراً از طریق دوم (انقلاب خلی) تهیه می کنند در منازل و سرکه فروشی ها از کشمش و خرما برای تهیه سرکه استفاده می کنند که در این عمل ابتدا انقلاب الکلی (تبدیل قند به الکل) به وسیله مخمر غیر هوازی (مخمر آبجو) صورت می گیرد بعد الکل به اسید (انقلاب خلی) تبدیل می شود در موارد زیادی دیده شده است که از کشمش یا خرما (به طور کلی مواد قندی) خواستند سرکه تهیه کنند، پس از مدتی انتظار، سرکه نشد و شراب حاصل شد که با توجه به حرمت شراب آنرا به دور ریختند، در صورتی که اگر اکسیژن کافی به محلول الکل (شراب) می رسید، مراحل تبدیل بعدی (تبدیل شراب به سرکه) انجام می شد.

# راههای تثبیت

## دی نیتروژن

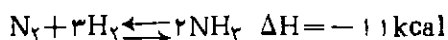
این مقاله در ارتباط با کتابهای شیمی سالهای دوم و چهارم دبیرستان تهیه شده است.

دکتر منصور عابدینی  
استاد دانشگاه تهران

مولکول نیتروژن،  $N_2$ ، نسبتاً غیر فعال است. برای اینکه بتوانیم از آن ترکیبات مفیدی بسازیم یا به اصطلاح آن را تثبیت کنیم لازم است که شرایط غنی از انرژی به کار بریم. در این مورد می توان به کمک دماهای بالا یا تخلیه الکتریکی انرژی فعال سازی لازم را تأمین کرد. از طرفی، بعضی از باکتریها می توانند تحت شرایط ملایم، نیتروژن را تثبیت کنند که در این عمل متالوآنزیمها نقش اساسی دارند. در این مقاله راههای مختلفی را که برای تثبیت نیتروژن مورد بررسی قرار گرفته اند از نظر می گذرانیم.

### تثبیت صنعتی نیتروژن

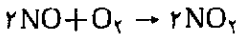
به طوری که می دانید راه اصلی تثبیت نیتروژن در صنعت بر اساس فرایندها بر است که در سال ۱۹۱۳ متداول شد و امروزه در حدود  $10^6 \times 85$  تن نیتروژن در سال از این راه به آمونیاک تبدیل می شود. فرایندها بر در دمای  $500^\circ C$  و فشار ۳۵ اتمسفر در مجاورت کاتالیزور اکسید آهن ( $Fe_2O_3$ ) جهت تسریع واکنش انجام می گیرد. برای بالا بردن فعالیت کاتالیزوری اکسید آهن، به آن  $K_2O$  (۳۵/۰) و  $Al_2O_3$  (۸۴/۰) مقدار خیلی جزئی  $CuO$  می افزایند. این کاتالیزور در دستگاه تهیه آمونیاک به وسیله هیدروژن احیا می شود. مولکول نیتروژن روی سطح کاتالیزور جذب شده در آنجا به اتمهای نیتروژن تبدیل می شود و سپس این اتمها با هیدروژن ترکیب می شوند.



آمونیاک را در دمای  $800^\circ C$  تا  $850^\circ C$  در مجاورت کاتالیزور پلاتین (۹۰٪) - رودیم (۱۰٪) به اکسید نیتریک تبدیل می کنند

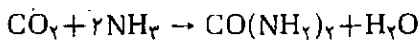


واکسید نیتریک طی مراحل زیر به اسید نیتریک تبدیل می شود:

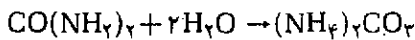


در واکنش اخیر محلول ۶ تا ۶۵٪ اسید نیتریک به دست می آید. سه چهارم اسید نیتریک صرف تولید نیترات آمونیوم می شود. این نمک از واکنش مستقیم محلول ۴۰ تا ۶۰٪ اسید با محلول آمونیاک به دست می آید.

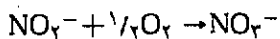
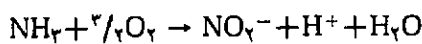
اوره،  $CO(NH_2)_2$ ، به علت بالا بودن محتوای نیتروژن آن (۴۶٪) و این که نیتروژن مفید را به آرامی آزاد می کند، به عنوان کود شیمیایی مصرف دارد. این ماده شیمیایی از واکنش  $NH_3$  با  $CO_2$  به دست می آید. این واکنش که در دمای  $180^\circ C$  تا  $200^\circ C$  و فشار ۱۵۰ اتمسفر انجام می گیرد در دو مرحله پیشرفت می کند. ابتدا کار با اتم آمونیوم،  $OC(NH_2)ONH_2$ ، تولید می شود که سپس به اوره و آب تجزیه می گردد.



اوره، در خاک به کربنات آمونیوم هیدرولیز می شود.



وسپس بر اثر شوره سازی سریع به کمک باکتریهای خاص، به نیترات تبدیل می شود که به وسیله گیاه جذب می گردد.

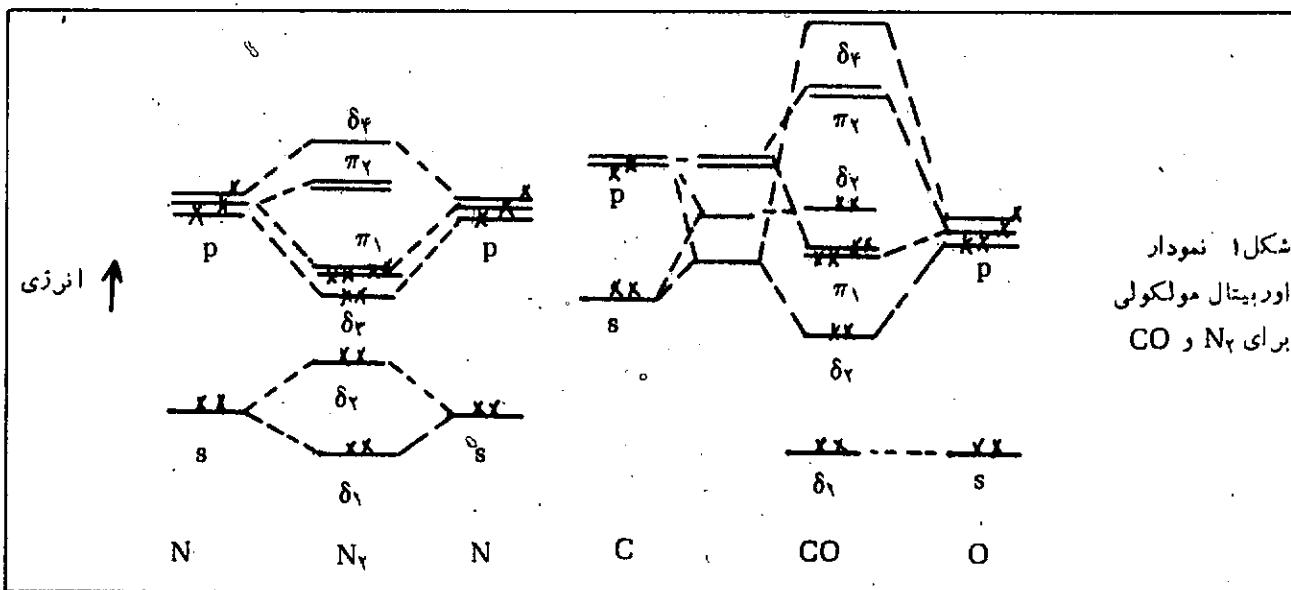


با توجه به مقدار انرژی زیادی که در فرایندها بر مصرف می شود، مدتهای مدید شیمیدانها به این فکر بودند که راه ساده تری برای تثبیت نیتروژن بیابند. به طوری که می دانید مولکول مونوکسید کربن،  $CO$ ، و یون سیانید،  $CN^-$ ، با مولکول نیتروژن،  $N_2$ ، هم الکترون هستند (هر یک از این گونه ها ده الکترون والانس دارد) و کمپلکسهای متعددی از فلزات واسطه با  $CO$ ، مثل  $Fe(CO)_5$  [پنتا کربونیل آهن (۰)] و با  $CN^-$ ، مثل  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  [یون هگزاسیانوفرات (II)] شناخته شده اند. لذا یک راه منطقی برای تثبیت دی نیتروژن این بود که در مرحله اول کوئوردیناسیون مولکول نیتروژن را با فلزات واسطه مورد بررسی قرار دهند.

چنانچه نمودار اوزبیتال مولکولی را برای  $CO$  و  $N_2$  در نظر بگیریم (شکل ۱) ملاحظه می کنیم که در  $CO$ ، ترازهای انرژی اوربیتالهای  $2s$  و  $2p$  برای اکسیژن نسبت به همین ترازها برای کربن در سطح انرژی پایتری قرار دارند. در

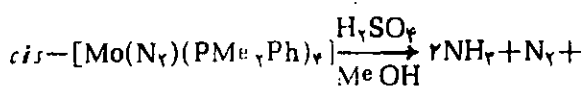
تا به حال کمپلکسهای متعددی از کلیه فلزات واسطه با مولکول نیتروژن به عنوان لیگاند\* همراه با سایر لیگاندها شناخته شده و واکنشهای آنها مورد بررسی قرار گرفته است. در اینجا، با توجه به نقش بیولوژیکی مولیدن در تثبیت نیتروژن که بعداً به آن اشاره خواهیم کرد، به عنوان نمونه کمپلکس  $cis-[Mo(N_2)_2(PMe_2Ph)_4]$  را ذکر می‌کنیم. این کمپلکس بر اثر اسیدسولفوریک در متانول در  $20^\circ C$  و سپس تقطیر در حضور باز، با بهره زیاد آمونیاک می‌دهد.

نتیجه، اوربیتالهای مولکولی CO، در مقایسه بنا دی نیتروژن، مقارن نیستند. اوربیتال مولکولی پیوندی  $\pi_1$  در CO بیشتر روی اکسیژن و اوربیتال مولکولی ضد پیوندی  $\pi_2$  بیشتر روی اتم کربن متمرکز است و این اوربیتال  $\pi_2$  است که با دانسیته الکترون d در فلزات واسطه اثر متقابل  $d\pi - P\pi$  پیدا می‌کند و زوج الکترون تنها در اوربیتال  $\delta_3$  که روی اتم کربن متمرکز است می‌تواند در تشکیل پیوند سیگما ( $\delta$ ) با فلز شرکت کند. توزیع مقارن دانسیته الکترون در مولکول  $N_2$  موجب می‌شود که به طور



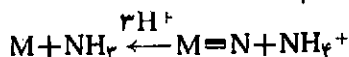
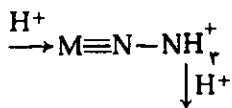
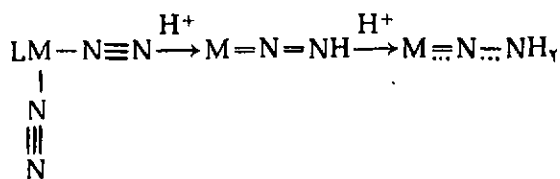
شکل ۱ نمودار اوربیتال مولکولی برای  $N_2$  و CO

ترکیبات



ترکیبات  $4[Ph]HSO_4 + Mo(VI)$

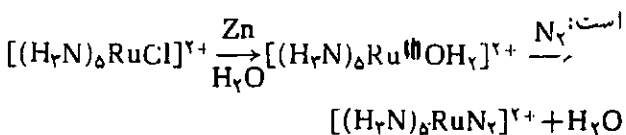
عمل متوالی کاهش و پروتون گیری نیتروژن در این کمپلکس در طرح زیر نشان داده شده است:



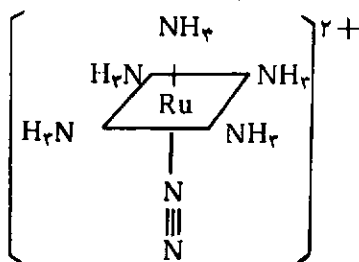
$M = Mo$  و  $L$  نماینده چهار لیگاند فیل دی متیل فسفین است که در کمپلکس اولیه وجود دارند. در این طرح اتم نیتروژن بیرونی در یکی از دو مولکول  $N_2$  به وسیله پروتون گیری، ترکیب میانی هیدرازیدورا می‌دهد. الکترونهای مورد

ذاتی مرکز فعالی در این مولکول وجود نداشته باشد و برعکس CO که به سهولت با فلزات واسطه تشکیل ترکیبات کربونیل می‌دهد، مولکول  $N_2$  به آسانی قطبیت (قطبش) پذیر نیست و زوج الکترون تنهای خود را به راحتی برای تشکیل پیوند شیمیایی در اختیار فلز واسطه نمی‌گذارد.

نخستین کمپلکس دی نیتروژن، یون  $[Ru(NH_2)_5N_2]^{2+}$  (یون پنتا آمین دی نیتروژن روتنیم (II)) بود که در سال ۱۹۶۵ کشف شد. یکی از راههای تهیه این کمپلکس احیای یون  $[(H_2N)_5Ru^{III}Cl]^{2+}$  به وسیله فلز روی، تحت فضای نیتروژن



آرایش فضایی این کمپلکس به صورت هشت وجهی است و مولکول نیتروژن از سر به اتم روتنیم متصل است.





نیاز به وسیله نیتروژناز به اولین احیا می شود. نیتروژناز از دو پروتئین مشخص تشکیل شده است. یکی از این دو دارای مولیبدن و آهن است و به نام پروتئین MoFe یا «مولیدو فرردوکسین» شناخته شده است. این پروتئین قهوه ای رنگ به هوا حساس است و جرم مولکولی آن در گستره ۲۲۵/۰۰۰ تا ۱۳۵/۰۰۰ قرار دارد و شامل ۲ اتم Mo، ۲۴ تا ۳۶ اتم آهن و در حدود ۵ مین تعداد اتم گوگرد است. پروتئین دیگر اتم مولیبدن ندارد و به نام «پروتئین Fe» یا «آزوفردوکسین» شناخته شده است. این پروتئین زرد رنگ به هوا فوق العاده حساس است و جرم مولکولی آن در گستره ۵۰/۰۰۰ تا ۷۰/۰۰۰ است و در ساختمان آن خوشه  $Fe_4S_4$  فرردوکسین وجود دارد.

به طوری که معلوم شده وجود مولیبدن برای فعالیت شیمیایی نیتروژناز ضروری است و تصور می رود که ابتدا مولکول دی نیتروژن به اتم مولیبدن در «پروتئین MoFe» متصل می شود، سپس با انتقال الکترون از «پروتئین Fe» به کمپلکس  $N_2/MoFe$  «پروتئین MoFe» کاهش و به دنبال آن پروتون گیری  $N_2$  تا مرحله تشکیل شدن  $NH_3$  پیش می رود. احیاء شدن «پروتئین Fe» به وسیله فرردوکسین انجام می گیرد.

مولیبدن با کروم و تنگستن در یک گروه قرار دارند (Cr, Mo, W) و ترکیبات این عناصر برای عده های اکسیداسیون ۰ تا ۶ شناخته شده است. علت اهمیت بیولوژیکی مولیبدن این است که پتانسیل های رودکس (اکسیداسیون - احیا) مربوط به آن با پتانسیل های شیمیایی بیولوژیکی همپوشانی دارند. اکثر موجودات زنده ذره بینی نمی توانند کروم +۳ را به عدد اکسیداسیون بالاتر اکسید کنند یا تنگستن را از عدد اکسیداسیون +۶ به عدد اکسیداسیون پایینتری احیا کنند.

با توجه به این که تثبیت بیولوژیکی نیتروژن تحت شرایط عادی صورت می گیرد و سالانه بین  $10^6 \times 90$  تا  $10^6 \times 175$  تن نیتروژن از این راه تثبیت می شود، شیمی دانها در صدد برآمدند که با ساختن سیستم های الگو واکنش های شیمیایی نیتروژناز را تقلید کنند. به طوری که می دانند سیستم های زنده بدون استثنا پیچیده اند و مطالعه آنها به همان طریقی که شیمی دانها می توانند سیستم های ساده تر شیمیایی را مطالعه و تعبیر و تفسیر نمایند آسان نیست. به این ترتیب سعی می کنند یک سیستم ساده تر را که «الگوی» مشخصه های اصلی سیستم پیچیده طبیعی باشد و مطالعه آن آسانتر انجام بگیرد، پیدا بکنند. البته باید توجه داشت که هیچ الگویی نمی تواند بیش از یک تصویرنسی از چگونگی رفتار سیستم حقیقی بدهد. از آنجا که در نیتروژناز وجود مولیبدن، آهن و پروتئین هایی که گروه های سولفیدریل ( $-SH$ ) دارند، شناخته شده است، در سیستم های الگو مخلوطی از مولیبدات،  $MoO_4^{2-}$ ، پپتیدهای کوچک به عنوان لیگاند

نیاز برای کاهش نیتروژن به وسیله مولیبدن که عدد اکسیداسیون آن در کمپلکس اصلی صفر است، تأمین می شود. پس از آزاد شدن یک مولکول  $NH_3$ ، نیتريد فلز،  $M \equiv N$ ، برجای می ماند. این نیتريد به نوبه خود، به وسیله پروتون گیری مولکول دوم  $NH_3$  را آزاد می کند. نیروی هدایت کننده برای گسستن پیوند سه گانه  $N \equiv N$ ، قسمتی به وسیله تشکیل شدن پیوند چند گانه فلز نیتروژن و پروتون گیری نیتروژن تأمین می شود.

### تثبیت بیولوژیکی نیتروژن

تعداد زیادی از باکتریها می توانند نیتروژن جو را تثبیت کنند. مشهورترین این باکتریها دیزوبیوم (*Rhizobium*) است که در برآمدگی های ریشه گیاهانی مثل نخود سبز، لوبیا، سویا و شبدر یافت می شود. در سال ۱۹۳۰ معلوم شد که مقدار خیلی جزایی مولیبدن برای رشد این باکتریها ضروری است. در سالهای اخیر نیز نشان داده شده که سازنده های اصلی در کلیه باکتریهای تثبیت کننده نیتروژن به قرار زیرند:

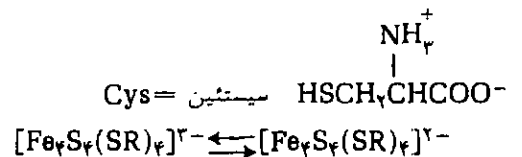
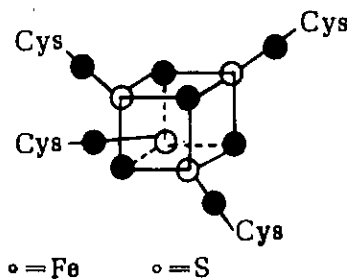
(۱) آدنوزین تری فسفات (ATP) که عامل انتقال انرژی است و این انرژی به وسیله هیدرولیز آن که مستلزم حضور  $Mg^{2+}$  است تأمین می شود:



$$\Delta G^{\circ} = -9/kcal\ mol^{-1}$$

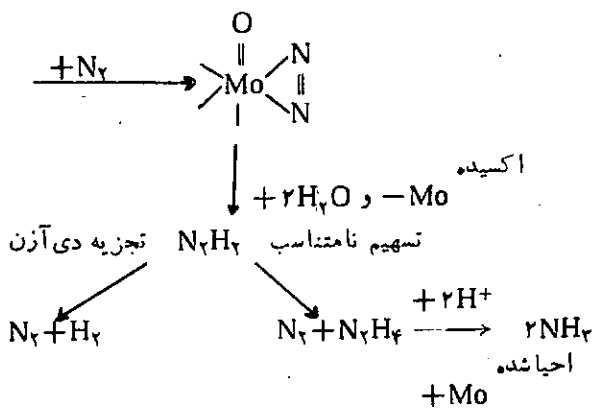
(۲) فرردوکسین:  $Fe_4S_4(SR)_4$ ، که عامل انتقال الکترون

است.



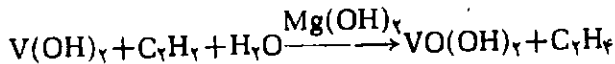
فرردوکسین اکسید  $\xrightarrow{+e}$  فرردوکسین احیا شده  $\xleftarrow{-e}$

۳- نیتروژناز که یک متالو آنزیم است و به صورت فعال از بیست باکتری مختلف جدا شده است. فعالیت نیتروژناز فقط خاص احیای  $N_2$  به  $NH_3$  نیست بلکه می تواند یون سیانید  $CN^-$ ، را به  $CH_4$  و  $NH_3$  و یون آزید،  $N_3^-$ ، را که پیوند سه گانه نیتروژن- نیتروژن دارد به  $N_2$  و  $NH_3$  بکاهد. استیلن

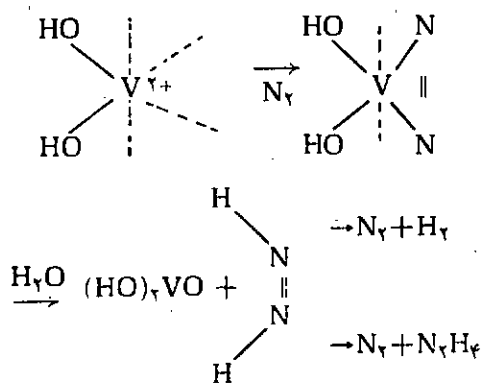


### کاهش نیتروژن به وسیله VII

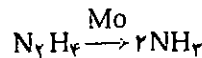
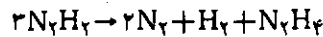
در سال ۱۹۷۱ شیلوف و همکارانش نشان دادند که می توان در محیط پرتون دار، تحت شرایط ملایم، به وسیله هیدروکسید وانادیم که همراه هیدروکسید منیزیم رسوب داده شده باشد، نیتروژن مولکولی را به  $\text{N}_2\text{H}_4$  و استیلن را به  $\text{C}_2\text{H}_2$  کاهش داد. درغیاب این اجزاء، گاز  $\text{H}_2$  آزاد می شود. بعداً شراوزر و همکارانش با به کار بردن تکنیکهای خاصی نشان دادند که  $\text{V}(\text{OH})_2$  به صورت یک کاهنده دو الکترونی عمل می کند و استوکیومتری واکنش آن با استیلن به قرار زیر است:



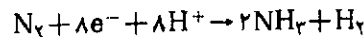
و در مورد دی نیتروژن با استفاده از تکنیک تبرید سریع توانستند  $\text{N}_2\text{H}_4$  را به عنوان محصول میانی به دام بیندازند. با توجه به این واقعیتها که ۲- بوتین به سیس - ۲- بوتن کاهیده می شود و  $\text{C}_2\text{H}_2$  هم به وسیله  $\text{Mg}(\text{OD})_2 - \text{V}(\text{OD})_2$  در  $\text{D}_2\text{O}$  به سیس - ۲،۱- دی دوتریواتیلن کاهش می یابد معلوم می شود که لیگاند های استیلنی از طریق جانی با وانادیم تشکیل پیوند می دهند. از این رو کاهش دی نیتروژن هم به همین نحو فرمول بندی شده است. البته، از اثر  $\text{V}^{\text{IV}}$  بر اضافی  $\text{V}^{\text{II}}$  یون VIII تشکیل می شود که به صورت یکی از محصولات واکنش مشاهده می شود.



مولیدن و ترکیبات الگو از فرردوکسین به عنوان کاتالیزور انتقال الکترون به کار برده شده است. به عنوان عامل احیا کننده در این سیستمها، دی تیونیت سدیم،  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  یا تتراهیدریدو بورات پتاسیم  $\text{KBH}_4$ ، به کار رفته است. چون کاهش  $\text{C}_2\text{H}_2$  در  $\text{D}_2\text{O}$  در این سیستم منحصرأ محصول سیس - ۲،۱- دی دوتریو اتیلن  $\text{HDC} = \text{CDH}$  می دهد، معلوم می شود که استیلن از طریق جانی به محل فعال مولیدن متصل می گردد. از این رو، در مورد  $\text{N}_2$  هم که به وسیله این سیستم احیا می شود، فرض بر این است که اتصال آن به مولیدن از طریق جانی صورت می گیرد و احیا آن با انتقال دو الکترون، به تشکیل دی آزن ( $\text{diazene}$ )  $\text{HN} = \text{NH}$ ، منجر می شود. دی آزن، ماده فوق العاده فعالی است و از راه تسهیم نامتناسب به هیدرازین،  $\text{N}_2\text{H}_4$ ، دی نیتروژن و دی هیدروژن تبدیل می شود. هیدرازین به نوبه خود به آمونیاک احیا می شود:

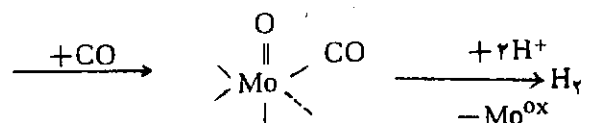
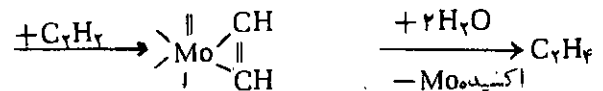


و به طور کلی داریم:



از این رو مکانیسم کاهش بیولوژیکی نیتروژن به وسیله آنزیم نیتروژناز را می توان به صورت طرح زیر نشان داد. در این طرح، «احیاء شده Mo» مشخص کننده محل فعال مولیدن آنزیمی در شکل احیا شده آن است. به طوری که شناخته شده حضور مونوکسید کربن مانع از احیای  $\text{N}_2$  خواهد بود. عمل بازدارنده  $\text{CO}$ ، که در ضمن مانع از آزاد شدن هیدروژن نیست، احتمالاً به این دلیل است که این مولکول فقط از سر کربن با اتم مولیدن تشکیل پیوند می دهد و در این صورت هنوز یک محل کواورد-دیناسیون برای واکنش با پروتونهای محیط باقی است.

### وجوه کلی مکانیسم کاهش نیتروژن و استیلن در سیستمهای نیتروژناز و الگوی نیتروژناز

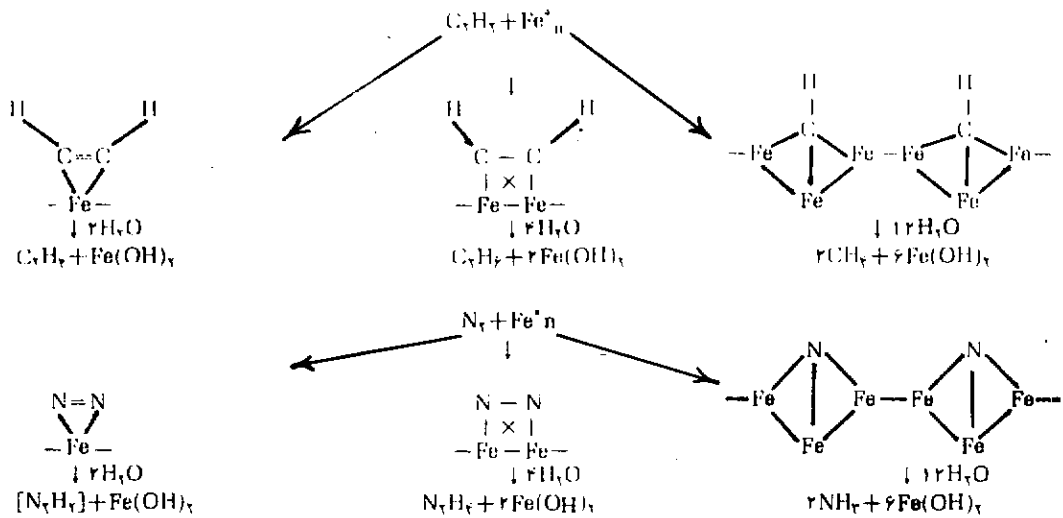


شکل احیاء شده و فعال آنزیم «داحیا شده Mo»

### کاهش نیتروژن به وسیله $\text{Fe}(\text{OH})_2$

از مدت‌ها قبل شناخته شده بود که  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  به حالات تعلیق تحت شرایط معینی تجزیه می‌شود و گاز هیدروژن آزاد می‌کند. با بررسی مجدد این سیستم نشان داده شده که  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  از طریق تسهیم نامناسب به آهن و مخلوطی از هیدروکسیدهای  $\text{Fe}^{\text{III}}$  و  $\text{Fe}^{\text{II}}$  تبدیل می‌شود. آهن آزاد شده، با پروتونهای محیط هیدروژن می‌دهد و همچنین می‌تواند استیلن، اتیلن و  $\text{N}_2\text{O}$  را که در محیط واکنش باشند بکاهد. تحت شرایط مناسب نیز نیتروژن مولکولی به آمونیاک و مقدار جزئی هیدرازین کاهیده می‌شود. با توجه به این که در این سیستم استیلن به مخلوطی از  $\text{C}_2\text{H}_4$ ،  $\text{CH}_4$  و  $\text{C}_2\text{H}_6$  و  $\text{N}_2$  هم به مخلوطی از آمونیاک و هیدرازین احیا شده می‌شوند واکنشهای آنها را می‌توان با

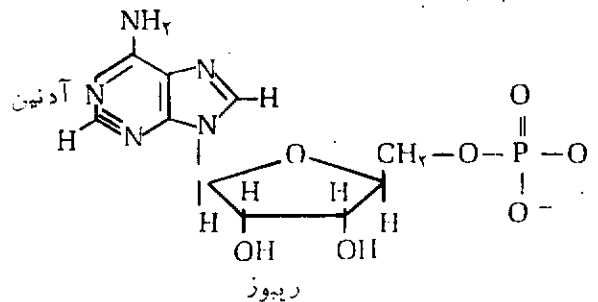
خوشه‌ای از اتمهای آهن به صورت زیر نمایش داد:  
با این که تحقیقات وسیعی در زمینه این جنبه از شیمی نیتروژن، به خصوص در ترکیبات کمپلکس آن، صورت گرفته است ولی تا کنون واکنشهایی که از نظر تولید هیدریدهای نیتروژن قابل رقابت با فرایندهای موجود باشند یافت نشده‌اند. آنچه که مسلم است این است که کاهش دی‌نیتروژن به شرط به کار بردن یک فلز واسطه مناسب، در دما و فشار معمولی، با بهره‌خوب امکان پذیر است ولی بعید است که چنین فرایندی، اگر هم تکنولوژی مربوط به آن معلوم گردد، بتواند تازمانی که منابع ارزان گاز طبیعی برای تولید هیدروژن وجود دارد، جانشین فرایند هابر بشود.



ATP بر اثر هیدرولیز به آدنوزین دی فسفات (ADP) و فسفات معدنی تبدیل می‌شود و انرژی لازم برای بسیاری از فرایندهای بیوشیمیایی را آزاد می‌سازد. تغییر انرژی آزاد ( $\Delta G^\circ$ ) برای این واکنش هیدرولیز به دما، pH محیط و حضور یونهای فلز بستگی دارد. برای دمای  $25^\circ\text{C}$ ،  $\text{pH} = 7/4$  و غلظت  $10^{-4}$  مولار یونهای  $\text{Mg}^{2+}$ ، تغییر انرژی آزاد برابر  $9/8$  - کالو کالری بر مول است.

\* هر جزء کاتیونی، آدیونی یا خنثی را که با فلز واسطه تشکیل پیوند می‌دهد و بخشی از قشر کوئوردیناسیون فلز را به وجود می‌آورد، لیگاند می‌نامند.

\* ATP دارای آدنین،  $\beta$ -D-ریبوزیون تری پلی فسفات،  $\text{HP}_3\text{O}_8^{4-}$  است.



### منابع

Coordination Chemistry - 20, editor, D. Banerjee, Pergamon Press, 1980.

Chemical Reviews, J. Chatt, et. al., Vol. 78, No. 6, 1978

Chemical Education, S. J. N. Burgmayer and E. I. Stiefel, Vol. 62, No. 11, 1985

# علم و روش علمی

گردآوری و تنظیم: علی اکبر نوروزی

## چگونگی به وجود آمدن تئوری آرنیوس (۱۸۵۹-۱۹۲۷)

يك موضوع تحقیقی: اگر به جای محلولهای شکر، الکل یا گلیسرین که غیر الکترولیت هستند، نزول نقطه انجماد محلولهای يك مولال موادی مانند کلرید سدیم (NaCl)، کلرید کلسیم ( $CaCl_2$ )، تیتر و کسید سدیم (NaOH) و اسید استیک ( $CH_3COOH$ ) را بررسی کنیم مشاهده می کنیم که این مواد نقطه انجماد آب را بیشتر از مواد غیر الکترولیت کاهش می دهند. آرنیوس دانشمند سوئدی برای توجیه چنین پدیده‌هایی تلاشهای فراوان و پیگیری کرد که در اینجا ضمن بیان داستان کارهای علمی و روش تحقیقی او، پاسخ بسیاری از پرسشها را که در نتیجه آزمایشها و مطالعه مطالب این فصل در ذهن شما جای گرفته و نتوانسته‌اید به آنها پاسخ دهید، پیدا می کنید.

در سال ۱۸۷۶ يك دانش آموز دبیرستانی در کشور سوئد به نام سوانت آرنیوس مشغول مطالعه و انجام آزمایشهای تحقیقی بر روی محلولها بود. وی می کوشید تا رفتار محلولها را در اثر عبور جریان الکتریسته بررسی کند. او متوجه شده بود که بعضی از محلولها جریان الکتریسته را از خود عبور می دهند و برخی دیگر رسانای جریان الکتریسته نیستند. آرنیوس نه می توانست علت عبور جریان را بیان کند و نه قادر بود توضیح دهد که وقتی جریان الکتریسته از محلولی عبور می کند چه اتفاقی می افتد. معلمان وی نیز قادر نبودند به او کمکی بنمایند. زیرا در آن زمان هیچ نظریه مورد قبولی در این مورد وجود نداشت.

آرنیوس برای آموختن شیمی و ادامه تحقیق بر روی

اصل (Principle):

در کتاب علوم تجربی سال اول دوره راهنمایی تحصیلی، اصل علمی نوشته شده است و به عنوان مثال اصل انقباض و انبساط توضیح داده شده که به صورت زیر است:  
همه مواد تقریباً در اثر سرما منقبض و در اثر گرما منبسط می گردند.

دانشمندان می گویند که يك اصل علمی بیان می کند که چه عواملی موجب چه رویدادهایی می شوند.

گاهی، هم قانون و هم نظریه، اصل علمی نیز نامیده می شوند. مثلاً قانون ارشمیدس را اصل ارشمیدس نیز گویند. با اصل لوشاتلیه در شیمی آشنا هستید.

جهت آشنایی با چگونگی کاربرد روش علمی در کتابهای شیمی دبیرستانی، قانون راؤول و تئوری یونیزاسیون آرنیوس که در شیمی سال سوم دبیرستان نوشته شده است عیناً نقل می گردد.

## قانون راؤول (Raoult's law)

راؤول (۱۸۳۵-۱۹۰۱) دانشمند فرانسوی نشان داد که میزان نزول نقطه انجماد یا صعود نقطه جوش به عدد ذراتی از ماده حل شدنی که در مقدار معینی از مایع موجود است، بستگی دارد نه به نوع آنها. به بیان دیگر يك مول شکر (با جرم مولکولی ۳۴۲) در هزار گرم آب، نقطه انجماد آب را  $1/86$  درجه سانتیگراد پایین می برد و با حل کردن يك مول الکل (با جرم مولکولی ۴۶) در هزار گرم آب نیز، نزول نقطه انجماد همین مقدار خواهد بود.

۳- کلیه محلولها از نظر بار الکتریکی خنثی هستند.

### مرحله دوم - جستجوی نظام

می‌دانید که اگر مشاهدات به دقت منظم شده باشند، جستجوی نظام در میان آنها آسان است. همان‌طور که در جدول بالا مشاهده می‌کنید، خطوط افقی مواد را به سه دسته نارسانا، رسانای خوب و رسانای ضعیف تقسیم می‌کنند. با این تقسیم، امکان تعمیم دادن (generalization)، خیلی بیشتر است. ممکن است آرنیوس با مطالعه شواهد و واقعیتها به تعمیم زیر دست یافته باشد:

۱- يك مول بعضی از مواد در ۱۰۰۰ گرم آب نقطه انجماد را  $1/186$  درجه سانتیگراد و يك مول برخی از مواد دیگر نقطه انجماد را به میزان بیشتری پایین می‌آورند.

۲- موادی که محلول يك مول آنها نقطه انجمادی در حدود  $1/186^{\circ}\text{C}$  - دارد، رسانای جریان الکتریسیته نیستند.

۳- محلولهای يك مولالی که نقطه انجماد آنها اندکی کمتر از  $1/186^{\circ}\text{C}$  - است رسانای ضعیف جریان الکتریسیته هستند.

۴- محلولهای يك مولالی که نقطه انجماد آنها به میزان قابل توجهی پایین‌تر از  $1/186^{\circ}\text{C}$  - است، رسانای خوب جریان الکتریسیته هستند.

آرنیوس بر اساس واقعیتهای به دست آمده از تحقیقات سایر دانشمندان و بر طبق نظامهایی که خود پیدا کرده بود نتیجه‌گیریهایی به شرح زیر کرد:

۱- در محلولهای يك مولالی که نقطه انجماد آنها پایین‌تر از  $1/186^{\circ}\text{C}$  - است باید تعداد ذرات موجود در محلول بیشتر از تعداد آنها در محلول مولال شکر و الکل و گلیسرین باشد. این نتیجه‌گیری بر اساس این واقعیت است که دیدیم پایین آمدن نقطه انجماد به تعداد آنها مربوط بود نه به نوع آنها.

۴- رسانایی الکتریکی محلول به این علت است که ذرات موجود در محلول می‌توانند جریان الکتریسیته را انتقال دهند و این کار وقتی امکان پذیر است که ذرات موجود در محلول خود دارای بار الکتریکی باشند.

### مرحله سوم - پیشنهاد فرضیه مناسب

آرنیوس می‌نویسد «تاکنون به اندازه کافی آزمایش کرده‌ام. حال باید فکر کنم.» احتمالاً وی پس از تفکر زیاد، این پرسشها را برای خود مطرح کرده است: چه نکاتی را باید در مورد ماده حل شده و حلال در نظر گرفت تا بتوان این

این پدیده‌ها به دانشگاه اوسالا (Uppsala) رفت و پس از فارغ التحصیل شدن از آنجا تحقیقات خود را در دانشگاه استکهلم ادامه داد. او در آنجا تصمیم گرفت که به عنوان پایان نامه خود، «چگونگی عبور جریان الکتریسیته از محلولها» را انتخاب کند. خلاصه تلاشها و روش کار آرنیوس به قرار زیر بود:

### مرحله اول - جمع آوری اطلاعات درباره محلولها

به عنوان مقدمه کار، آرنیوس شروع به جمع آوری اطلاعات و کارهای انجام شده به وسیله سایر شیمی دانان در مورد محلولها کرد. او مطالب مربوط به تأثیر غلظت محلولها را بر روی پایین آمدن نقطه انجماد مورد مطالعه قرارداد. وی همچنین شخصاً از بسیاری از محلولها جریان الکتریسیته را عبور داد و نتیجه گرفت که غلظت محلولها نیز همانند نوع آنها در قابلیت هدایت الکتریکی مؤثر است. پس از بررسیهای زیاد اطلاعات به دست آمده را در جدولی مانند جدول صفحه بعد ثبت کرد.

جدول نقطه انجماد و رسانایی الکتریکی چند محلول

مقدار ماده حل شده در ۱۰۰۰ گرم آب	نام و فرمول ماده حل شده	نقطه انجماد تقریبی محلول $^{\circ}\text{C}$	رسانایی الکتریکی
۳۳۲ گرم = ۱ مول	شکر $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	$-1/186$	نارسانا
۴۶ = ۱	الکل معمولی $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$-1/186$	د
۹۲ = ۱	گلیسرین $\text{C}_3\text{H}_8(\text{OH})_3$	$-1/186$	د
۵۸/۵ گرم = ۱ مول	کلرید سدیم NaCl	$-3/6$	رسانای خوب
۱۱۱ = ۱	کلرید کلسیم $\text{CaCl}_2$	$-4/8$	د
۱۲۰ = ۱	سولفات منیزیم $\text{MgSO}_4$	$-2/5$	د
۴۰ = ۱	نیدر کسید سدیم NaOH	$-3/5$	د
۳۶/۵ = ۱	اسید کلریدریک $\text{HCl}$	$-3/5$	د
۳۵ گرم = ۱ مول	نیدر کسید آمونیم $\text{NH}_4\text{OH}$	۲	رسانای ضعیف
۶۰ = ۱	اسید استیک $\text{CH}_3\text{COOH}$	۲	د

بدیهی است که آرنیوس کارهای دیگر انجام شده به وسیله سایر دانشمندان را از نظر دور نداشت برای مثال به نکات زیر نیز آگاهی و توجه داشت:

۱- پایین آمدن نقطه انجماد محلول به تعداد ذرات ماده حل شده مربوط است نه به نوع آنها (قانون راول). يك مول کول شکر درست به اندازه يك مول کول الکل در پایین آوردن نقطه انجماد مؤثر است و ۵ مول کول شکر درست ۵ برابر يك مول کول الکل نقطه انجماد را پایین می‌آورد.

۲- در يك مول کول گرم (يك مول) از تمام ترکیبات، تعداد مولکولها با هم مساوی است (امروزه می‌دانیم که این تعداد برابر  $6.02 \times 10^{23}$  می‌باشد).

می رفتند و آن را به عنوان پایان نامه وی قبول نداشتند و بالاخره نیز با پایین ترین درجه پذیرفته شد. بعدها که این فرضیه از موانع متعدد گذشت و به اندازه کافی اصلاح شد و درستی آن بر همگان ثابت گردید «نظریه یونیزاسیون آرنیوس» نام گرفت. پیشنهاد این نظریه توسط آرنیوس باعث شد که در سال ۱۹۰۳ جایزه نوبل در شیمی به وی اعطا گردد.

### مرحله چهارم - امتحان فرضیه

می دانید که قبل از آن که یک نظریه مورد قبول واقع شود باید امتحان خود را بدهد. برای مثال بینیم آیا می توان به کمک این نظریه پدیده ها را توجیه کرد و از آن برای انجام پیشگوییها استفاده نمود؟ یعنی آیا می توان به کمک آن توضیح داد که در حین عبور جریان الکتریسیته از یک محلول چه روی می دهد؟ برای این منظور اسید کلریدریک را انتخاب می کنیم و آن را بررسی کرده و با توجه به این مطلب که عبور جریان الکتریسیته در نتیجه تحرك الكترونها صورت می گیرد به توجیه این پدیده می پردازیم.

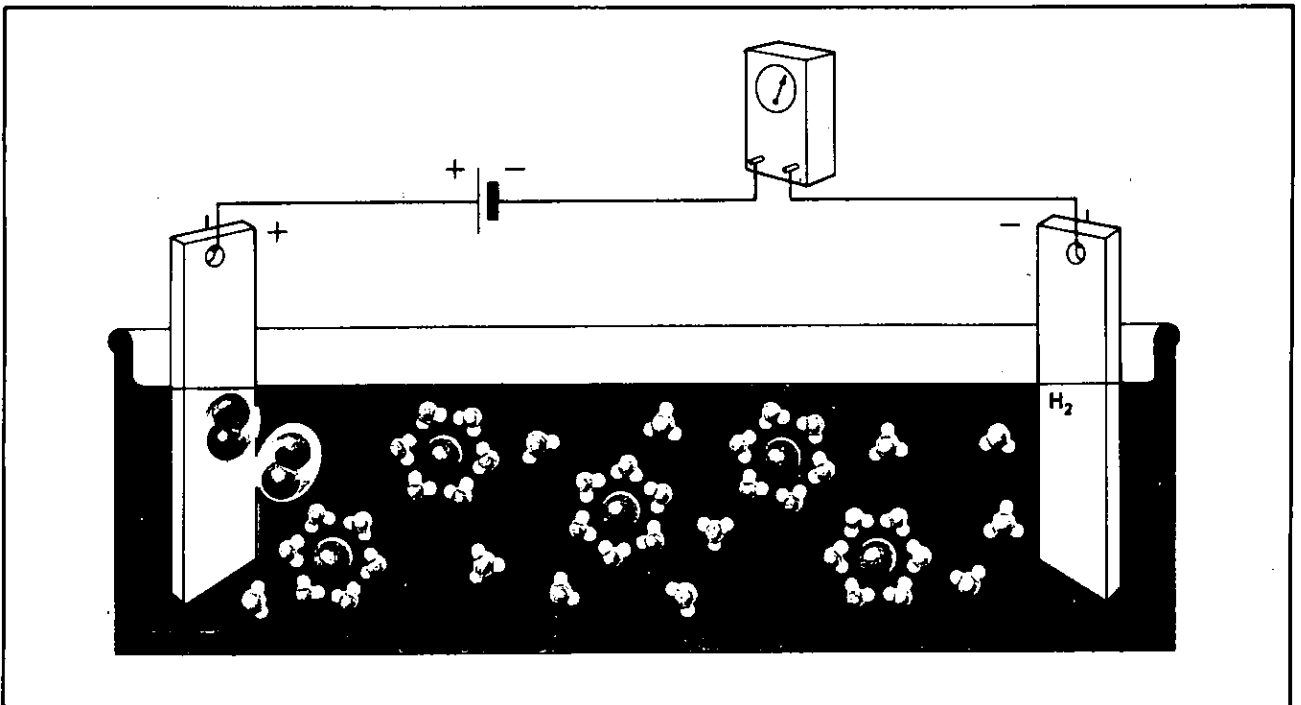
بر طبق نظریه یونیزاسیون آرنیوس، نقش انتقال جریان الکتریسیته در محلول را باید یسونها به عهده داشته باشند. در محلول، یونها به سمت قطبی می روند که بار الکتریکی مخالف آنها را دارد. بنا بر این یونهای منفی به سمت قطب مثبت می روند و معمولاً در آنجا الكترون اضافی خود را از دست داده، به اتمهای

واقعیتها را توضیح داد؟ چه فرضیه ای را می توان در این مورد پیشنهاد کرد، و ناگهان فرضیه ای در ذهن او جای می گیرد. او می نویسد: «در شب هفدهم ماه مه ۱۸۸۳ فکر این فرضیه به ذهن من آمد و تا تمام فرضیه را ننوشتم نتوانستم بخوابم». در اینجا خلاصه ای از فرضیه او را می آوریم:

- ۱- بعضی از مواد به صورت مولکولی در حلال حل نمی شوند بلکه به صورت ذرات کوچکتری درمی آیند که آنها را «یون» (ion) می نامند.
- ۲- یون با مولکول تفاوت دارد زیرا یون دارای بار الکتریکی است. یونهای دارای بار الکتریکی مثبت کاتیون و یونهای دارای بار الکتریکی منفی آنیون نامیده می شود.
- ۳- در هر محلول مجموع بارهای الکتریکی مثبت با مجموع بارهای الکتریکی منفی با هم مساوی و در نتیجه محلول خنثی است.
- ۴- برخی از محلولها دارای یون نیستند.

به خاطر دارید که گفتیم اگر فرضیه ای بتواند در موارد متعددی از بوته آزمایش پیروز بیرون آید به صورت یک نظریه (تئوری) مورد قبول واقع می شود. چهار نکته فوق اساس فرضیه آرنیوس را تشکیل می دهد.

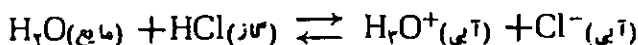
آیا فرضیه آرنیوس با شواهد و واقعیتها تطبیق می کند؟ وقتی که آرنیوس فرضیه خود را ابراز داشت فقط عده معدودی آن را پذیرفتند. حتی استادان وی نیز از پذیرفتن آن طفره



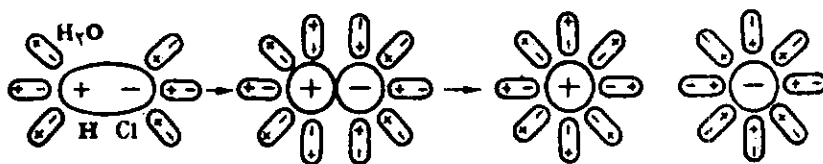
شماي الكتروليز اسيد كلریدريك

حال ببینیم که چرا محلول یک ماده کووالانسی نظیر HCl در آب هادی جریان الکتریسیته است؟  
 برای پاسخ دادن به این پرسش باید قبول کرد ماده حل شدنی به دو صورت ممکن است در حلال حل شود. یکی مانند کلرید سدیم که بلور آن از تجمع یونهای مثبت و منفی درست شده و حلال (آب) یونها را زیکدیگر جدا می کند. دیگری نظیر کلرید تیدروژن (HCl) که دارای مولکولهای کووالانسی قطبی است ولی در موقع حل شدن تولید یونهای مثبت و منفی می نماید.

$2Cl^- \rightarrow 2Cl + 2e^-$   
 $2Cl \rightarrow Cl_2$  (گاز)  
 خنثی و سپس به مولکولهای آزاد تبدیل می شوند. در الکترولیز محلول غلیظ اسید کلریدریک، یونهای کلرید ( $Cl^-$ ) که دارای بار الکتریکی منفی هستند در قطب مثبت، الکترون از دست داده و به صورت مولکولهای دو اتمی کلر آزاد می شوند.  
 یونهای مثبت تیدروژن نیز به سوی قطب منفی رفته، با گرفتن الکترون به اتمهای تیدروژن و سپس به مولکولهای دو اتمی تیدروژن تبدیل می شوند.



تفکیک مولکولهای قطبی در محلول



شکل فوق نشان می دهد که چگونه مولکولهای قطبی آب تدریجاً دور مولکول قطبی کلرید تیدروژن گرد آمده و سرانجام آنرا به دیون تیدرانه  $H^+$  و  $Cl^-$  تفکیک می نماید. بنا بر این حل شدن HCl در آب نیز مانند حل شدن NaCl در آن، باعث پیدایش یونهای منفی و مثبت شده و این یونها همان طوری که می دانید جریان برق را در محلول عبور می دهند.

$2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H$   
 $2H \rightarrow H_2$  (گاز)  
 بدیهی است که مهاجرت یونهای مثبت و منفی به سوی قطبهای مخالف و داد و ستد الکترونها در آنها باعث عبور جریان الکتریسیته در محلول می شود.

منابع مورد استفاده:

- ۱- صفحات ۹ و ۱۰-۱۹۷۴.
- ۲- صفحات ۳ و ۴-۱۹۷۵.
- ۳- صفحات ۱ و ۲-۱۹۶۴.
- ۴- College Chemistry Pauling. ۱۹۶۴.
- ۵- صفحات ۳ و ۴ و ۵-۱۹۶۷.
- ۶- صفحه ۹-۱۹۷۶.
- ۷- شیمی علم آزمایشی ترجمه احمد خواجه نصیرطوسی، عظیم.
- ۸- شیمی سال چهارم نظام قدیم طبیعی و ریاضی دکتر امین، اردلان.
- ۹- علوم سال اول دوره راهنمایی تحصیلی (فصل اول) بهزاد- خواجه نصیرطوسی، شریفزاده.
- ۱۰- شیمی سال اول تجربی فصل ۲ (۱۳۶۰) مرتضی خلخالی.
- ۱۱- شیمی عمومی سال دوم صنایع شیمیایی علی اکبر نوروزی.
- ۱۲- لغتنامه دهخدا و فرهنگ فارسی دکتر معین.
- ۱۳- شیمی سال اول مراکز تربیت معلم. دکتر آقائی، دکتر ملاردی.
- ۱۴- شیمی سال سوم تجربی- ریاضی و فیزیک.
- ۱۵- علوم تجربی سال سوم ابتدایی.
- ۱۶- آشنایی با علم خواجه نصیرطوسی.
- ۱۷- شیمی دانشسرای تربیت معلم علی اکبر نوروزی.

يك اشكال بزرگ در مسئله تدارك نظام ارزشیابی مطلوب، عدم موفقیت در قراردادادن آزمونها و پرسیهای امتحانی در جهت هدفهای غائی کشور و آموزش و پرورش آن است.

هم اکنون قسمت اعظم توصیه های اجرایی برنامه های دروس اختصاصی که توسط دفتر تحقیقات و برنامه ریزی درسی وزارت آموزش و پرورش منتشر می شود، تا کید می کند که هدف اصلی، به خاطر سپردن مجموعه واقعیهای علمی مطرح شده در کتابهای درسی نیست، بلکه باید آنها را وسیله ای برای پرورش فکر و رسیدن به هدفهای والای تعلیم و تربیت قرارداد.

هرگاه یادگیری مؤثر و سازنده را آنگونه مجموعه آموختنی های دانش آموزان بشناسیم که پس از درس خواندن و امتحان دادن و فراموش کردن، برای انسان باقی می ماند، باید از خود پرسیم که راستی چه میراث سازنده ای باید بعد از فراموشی برجای بماند؟ مسلماً می توان این میراث را از لایه های آرمانها و هدفهای کلی آموزش و پرورش استخراج و مشخص نمود.

در این مورد، نشریه های دفتر تحقیقات و برنامه ریزی درسی و سایر انتشارات و کتب مزبوط به فن معلمی و طراحی آموزشی راهگشای ما هستند. آنها هم هدفهای آموزشی کلی را به ما گوشزد می کنند و هم چگونگی تحلیل این هدفهای آرمانی و مبهم را به هدفهای روشن تر و صریح تر می آموزند.

بجاست که برای نمونه، يك هدف آرمانی کشوری را تحلیل کنیم تا ببینیم که يك معلم علوم تجربی، چه کاری باید انجام دهد و چه شیوه ای از آموزش و ارزشیابی به کاربرد، تا در مجموع و در کنار دیگر تلاشگران، رهرو راه رسیدن به هدفهای آرمانی باشد. هدفهایی که در دراز مدت، هم سعادت جامعه و هم موفقیت و رضایت خاطر فرد را تضمین کند.

مثال خود را در تحلیل هدف آرمانی «افزایش توان علمی و تکنولوژیکی کشور» در نظر می گیریم، که زیر مجموعه ای از شعار بزرگ خود کفایی و یا خود اتکایی کشور است.

(۲-۲) - تحلیلی بر يك هدف آرمانی: «افزایش توان علمی و تکنولوژیکی کشور»

می دانیم که رابطه مستقیم و دوطرفه ای میان فعالیتهای آموزشی و تحقیقاتی کشور با نیازهای علمی و تکنولوژیکی آن وجود دارد. هرگاه «آموزش مصرفی» جای خود را به «آموزش تولیدی» ندهد، نمی توان تکنولوژی تقلید و مصرف را به تکنولوژی تولید و ابداع تبدیل نمود.

واقعیت آن است که تا تک تک افراد جامعه از لحاظ علمی و مهارتی، به نوعی سازندگی و خود اتکایی نرسند. محال است

دنباله مقاله رشد شماره ۶

از هر تعلیم آمو

فصل ۲-

مر تفضی خلخالی

که جامعه در این راه گام بردارد... قطره قطره جمع گردد وانگهی دریا شود

(۱-۲-۲) - تکنولوژی مونتاز و آموزش مصرفی

در سالهای گذشته، اغلب کشورهای جهان عقب نگه داشته شده به ظاهر، برای دست یابی به توسعه، تکنولوژی مونتاز را از کشورهای پیشرفته وارد کردند. تکنولوژی مونتاز، از طرفی جای حرف و فن سنتی را گرفت، و از سوی دیگر، دانش و مهارت و ابداع با خود به ارمغان نیاورد. و وابستگی به خارج را روزافزون کرد. چرا که انجام تحقیقات اولیه مربوط به انجام يك طرح مانند ایجاد يك کارخانه بزرگ، همچنین طراحی و ساختن آن به عهده خارجی است. افزون بر این، مهندس و تکنسین تحصیل کرده چنین کشورها اغلب، نقش مشول خط تولید را در کارخانه داشته و فقط بر حسن جریان کار از قبل تعیین شده، نظارت می کند. در صنعت مونتاز از این نوع تحصیل کرده ها خواسته نمی شود که از دانش و مهارت تحصیلی مفروض خود برای تجزیه و تحلیل و ارزیابی موقعیتهای جدید و ارائه طرحهای نوین و جایگزین، استفاده کنند. هرگاه دستگاه و ابزار خراب شود، فوراً به صورت بدک خارجی جایگزین می گردد و هرگاه پیشرفت کار طرح با اشکال جدی برخورد کند، مستشار خارجی برای حل مشکل و پیشنهاد تغییر و دگرگونی، به کشور دعوت می شود.

بدیهی است که چنین امری روی تحصیلات دانشگاهی و پیش دانشگاهی، همچنین انگیزه های کسب دانش و مهارت عمیق، اثر مستقیم دارد. زیرا صنعت مونتاز نوعی تقلید است و ابتکار و ابداع نمی خواهد. همچنین این گونه فعالیت صنعتی به



# هدفهای آرمانی و تربیت تاهدفهای آموزش شیمی

تلاش جهت رقابت باجنس خارجی، نیازمند نیست به عبارت دیگر، این صنعت به آنگونه آموزش که به ایجاد نوآوری منجر می‌گردد، نیاز ندارد و این همان مفهوم آموزش مصرفی را دربردارد.

آموزش مصرفی، یعنی تحویل دادن يك سويه معلومات ازاستاد به دانش آموز و به خاطر سپردن موقت آنها و سپس برگرداندن این ودیعه درموقع امتحان و ارزشیابی. حتی اگر این معلومات ازحد حافظه فراتر رود و به درك و فهم و کاربرد نیز برسد، مشکل حل نمی‌شود. چون درهرصورت، در حول و حوش معلومات تحویل گزرفته‌تی است نه ساختنی!

## (۲-۲-۲) - تکنولوژی تولید و آموزش سازنده

حال اگر واقعاً بخواهیم که به شمار خوداتکایی علمی و تکنولوژیکی جامعه عمل ببوشانیم، چه برنامه ریز و چه معلم، باید هدف را فراتر ازفعالیتهای آموزشی متعارف قراردهیم. باید سراغ سطوح تفکر و سازندگی بالاتر که شامل تجزیه و تحلیل و خلاقیت و ارائه طرحهای برتر است، برویم و دنبال پرورش مهارتهای شناختی گوناگون باشیم (در بند ۲-۳-۲) و تحت عنوان مدل V برای دانش پروری، به تشریح مفهوم مهارتهای شناختی خواهیم پرداخت).

بدیهی است که نظیر این تحلیلها و استدلالهای مطرح شده درمورد صنایع مونتاژ و ضرورت انتقال به صنایع تولیدی، درباره سایر فعالیتهای سازنده دیگر ازقبیل داروسازی، کشاورزی، هنر، همچنین پژوهش و ایجاد تحول در شیوه‌های تشخیص آفات و بیماریهای محلی و ارائه راه حلها و درمانهای مناسب، نیز صدق می‌کند.

## (۲-۲-۳) - چگونگی انتقال از آموزش مصرفی به آموزش سازنده

انجام این مهم، از یکسو، مسئولیت بزرگی بردوش برنامه ریزان و مسئولان مملکتی قرار می‌دهد، زیرا آنان باید شرایط فیزیکی و روانی، همچنین جو مناسب برای رشد دادن به استعدادهای خدادادی و علاقه‌ها را فراهم نمایند و ازسوی دیگر، مسئولیت مجریان و معلمان را دوچندان می‌کند. زیرا آنان باید روشهای تدریس و ارزشیابی خود را دگرگون سازند. به جای آموزش مصرفی و تحویل دادن معلومات ازقبل آماده شده و سراسر به دانش آموزان، راه دیگری طی کنند. آنان را با صحنه‌ها و معماهای جدید مواجه کنند و همواره شیوه‌های بحث و استدلال، آموزش اکتشافی و مشکل گشایی را به کار برند درعین حال، چه معلم و چه مسئولان امتحانی کشور باید نظام ارزشیابی متناسب با این خواسته‌ها و الزامها را فراهم نمایند. همان طوری که درفصل اول آمد، رابطه پویایی میان روشهای تدریس - یادگیری و نظام امتحانی و ارزشیابی وجود دارد. بنابراین هرگاه نوآوری در روشها تساحدودی انجام بگیرد ولی ایجاد تحول و هماهنگی در امتحانات مسود غفلت قرار بگیرد، نمی‌توان از معلم و دانش آموزان انتظار داشت که درجهت پرورش مهارتهای آموزشی گام بردارند. زیرا نیاز به موفقیت درروند امتحانات قدیمی و محفوظاتی آنها را عملاً به سوی روشهای تدریس منسوخ و مصرفی می‌رانند.

## (۲-۲-۳) - تحلیل هدفهای آموزش شیمی در جهت هدفهای آرمانی کشور

باشناخت صحیح و دقیق هدفهای آموزش شیمی، می‌توان شیوه‌های تدریس و گزینش محتوی علمی و تجارب آموزنده یادگیری، همچنین اصول ارزشیابی از آموخته‌های دانش آموزان را برنامه ریزی کرد. بجاست که ابتدا هدفهای کلی آموزش شیمی را ارائه دهیم، آنگاه به تحلیل آنها پردازیم.

## (۱-۳-۲) - هدفهای کلی آموزش شیمی:

هدفهای کلی آموزش شیمی که تاکنون مبنای برنامه‌ریزی آموزش متوسطه و تنظیم کتابهای مربوط همچنین تجدیدنظرهای بعدی آنها در ایران قرار گرفته‌اند، به صورت پنج مجموعه زیر اعلام شده‌اند:

۱- شناخت ساده مواد شیمیایی و ارتباط آنها با زندگی انسان

۲- آموزش مفاهیم اساسی، برخی اصول و تئوریهای علم شیمی

- ۱-۲- دریافتن ماهیت تغییر و تبدیلهای شیمیایی  
 ۲-۲- درک تنوع ترکیبهای شیمیایی و آموختن اصول ساده طبقه بندی آنها  
 ۳-۲- فرار گرفتن در جریان آخرین اطلاعات مربوط به علم شیمی در حدود برنامه

### ۳- آموزش اصول کار آزمایشگاهی

- ۱-۳- آموختن مبانی تجربی علم شیمی  
 ۲-۳- آموختن اصول صحیح استفاده از وسایل آزمایشگاهی  
 ۳-۲- آشنایی با مفهوم دقت و خطا در اندازه گیری  
 ۴-۳- رعایت نکات ایمنی در آزمایشگاه  
 ۵-۳- عادت به رعایت نظم و ترتیب

### ۴- پرورش قدرت تفکر و مهارتهای روش علمی

- ۱-۴- پرورش حس کنجکاوی نسبت به پدیده های علمی  
 ۲-۴- پرورش مهارتهای روش علمی و تفکر منطقی  
 ۳-۴- آشنایی با روش کار تحقیقی دانشمندان  
 ۴-۴- ضمن آشنایی با برخی مشکلات علم شیمی، این واقعیت درک شود که اصول و تئوریهای علمی تغییرپذیر بوده و قلمرو اعتبار آنها محدود است.  
 ۵-۴- پرورش توانایی مقابله با مسائل و یافتن راه حل منطقی آنها  
 ۶-۴- استفاده از تجربیات خود و دیگران برای رسیدن به ارزشها و معیارهای صحیح

### ۵- آشنایی با اهمیت علم شیمی و تأثیر آن بر اقتصاد و تمدن بشر

- ۱-۵- درک پیوستگی علم شیمی با سایر علوم و فنون.  
 ۲-۵- آشنایی با برخی صنایع مهم به ویژه صناعی که در اقتصاد ملی مؤثر است.  
 ۳-۵- پی بردن به اهمیت و لزوم پژوهشهای علمی.  
 ۴-۵- پی بردن به ارزش خدمت شیمی دانان و تأثیر علم شیمی بر زمینه های مختلف زندگی.  
 ۵-۵- پی بردن به ارتباط علم شیمی با محیط زیست.

\*\*\*

### ۲-۳-۲- تحلیل هدفهای آموزش شیمی به منظور جستجوی روشهای ارزشیابی بهتر

با مطالعه دقیق این هدفها و بررسی شیوه های تدریس - یادگیری متعارف در کلاسهای درسی ایران، همچنین بررسی شیوه های ارزشیابی و کیفیت پرسش های امتحانات داخلی و نهایی، به واقعیت تلخ و دردناکی پی می بریم. اغلب این هدفهای

حیاتی که نقش مهمی در ساختن شخصیت علمی و انسانی دانش آموز امروز و هموطن فردا دارد، چه در صحنه کلاسی، و چه در امتحانات و ارزشیابی، مورد غفلت قرار گرفته اند. نتیجه آنکه بسیاری هدفهای آموزش و پرورش که زیر مجموعه هایی از هدفهای غایی کشور هستند، جنبه «شعار» را به خود می گیرند. يك نگاه ساده به سیستم ارزشیابی و پرسش های امتحانی که در فصل (۵) بررسی خواهد شد، ما را به این نکته می رساند که از مجموعه این پنج هدف کلی و زیر مجموعه های آنها، فقط به چند مورد محدود توجه می شود.

برای رسیدن به راه و روش بهتر جهت تهیه پرسش های ارزشیابی و امتحان، باید هدفهای کلی تر و مبهم تر را به هدفهای ریزتر و صریح تر تجزیه و تحلیل کرد، تا در هر مورد بدانیم که انتظارات آموزشی ما از دانش آموزان چیست و آنان باید به چه دانش و مهارتی برسند. تا بعداً، همان انتظارات را هدف ارزشیابی و امتحان قرار دهیم. بنا بر این بجاست که تحلیلی بر هر يك از مجموعه هدفهای نامبرده، ارائه دهیم:

### ۱-۲-۳-۴) مجموعه اول هدفها

شناخت ساده مواد شیمیایی و ارتباط آنها با زندگی انسانی  
 این هدف تا حدود زیادی روشن است و کم و بیش، هم کتاب درسی و هم پرسش های متعارف امتحانی به آن می پردازند بدیهی است که نباید آموزش و ارزشیابی مربوط به آن را تا مرز گسترده شیمی توصیفی که در برنامه ها و کتابهای منسوخ گذشته معمول بود، گسترش داد. آموزش واقعیتهای علمی تا آنجا ضرورت دارد که از طبقه بندی آنها به نظامهای کلی و معلومات را برسیم و یا ما را از برخی مسائل محیط زیست و کاربرد مفاهیم علمی در زندگی روزمره آگاه سازند.

### ۲-۳-۳-۴) مجموعه دوم هدفها

آموزش مفاهیم اساسی، برخی اصول و تئوریهای علم شیمی  
 مطابق این هدف، تأکید در آموزش هر رشته درسی از جمله علم شیمی، باید روی پروراندن مفاهیم اساسی باشد. مفاهیم سازنده ای که پس از فراموش کردن واقعیتهای علمی و جزئیات درس، برای دانش آموز باقی بمانند. در این مورد حتی الامکان نباید از ذکر خواص تفصیلی و واقعیتهای علمی پراکنده و پرسش درباره آنها، دوری جست. ذکر خواص این عنصر و آن عنصر بدون تلاش برای مقایسه آنها و رسیدن به يك مفهوم کلی، جنبه انتقال دادن آن نوع معلومات را دارد که از یکسو خسته کننده و تحمیلی هستند و از سوی دیگر، پایداری قابل توجهی در ساخت ذهنی و شناختی دانش آموز نداشته و به زودی فراموش می شوند. که البته پس از امتحان و فراموشی جزئیات آنها، مفهوم سازنده و یا مهارت ذهنی سودمندی برجای نمی ماند.

برای مثال، ذکر این واقعیت که شعاع اتم لیتیم کوچک و پتاسیم بزرگ است، به انجام هیچگونه نتیجه‌گیری و تعمیمی نمی‌انجامد ولی مقایسه شعاع اتم چندین عنصر گروه اول و یا چندین گروه از عناصر که در جدول‌هایی کنار یکدیگر، ارائه شده‌اند، از راه تجزیه و تحلیل و استقراء به پروراندن یک مفهوم کلی و مهم می‌انجامد که مثلاً «شعاع اتمی عناصر گروه‌های اصلی، از بالا به پایین، افزایش می‌یابد». فراگیر با استفاده از این مفهوم شخصاً قدرت پیشگویی و ارائه معلومات جدیدی را پیدا خواهد کرد که قبلاً آنها را تحویل نگرفته بود. بنابراین هرگاه در امتحان، پرسشی در این زمینه بکنیم و دانش آموز را با صحنه جدیدی مواجه کنیم، انتظار داریم که او با استفاده از نظام‌های کلی و مفاهیم اساسی آموخته شده، توان تعمیم دادن و به اصطلاح «قیاس» را داشته باشد. بنابراین، در این مثال، هدف آموزشی، پرورش مهارت‌های ذهنی استقراء و قیاس است. به همین دلیل ارزشیابی ما نیز باید متوجه این هدف باشد، و حتی الامکان نباید مستقیماً پرسید که شعاع فلان اتم کوچک است یا بزرگ؟ پرسشی که پاسخ آن عیناً در کتاب وجود دارد چون در این صورت هدف، سنجش توانایی به خاطر سپردن، خواهد شد.

### (۳-۲-۳) - مدل V برای دانش پروری

در اینجا به این نکته اشاره می‌کنیم که برخی متخصصان روشها و روانشناسی یادگیری، «فرایند دانش پروری» را که درباره اشیاء و پدیده‌ها انجام می‌گیرد، به صورت حرف V

(V shape model) و به شرح زیر نمایش می‌دهند که یک بعد آن محتوی علم را تعقیب می‌کند، که اغلب فراموش می‌شود، و بعد دیگر، متوجه روشها، نگرشها و مهارت‌های یادگیری است که بیشتر باشیوه تفکر و رفتار بعدی دانش آموز در هم می‌آمیزد و در شخصیت او ریشه می‌دواند.

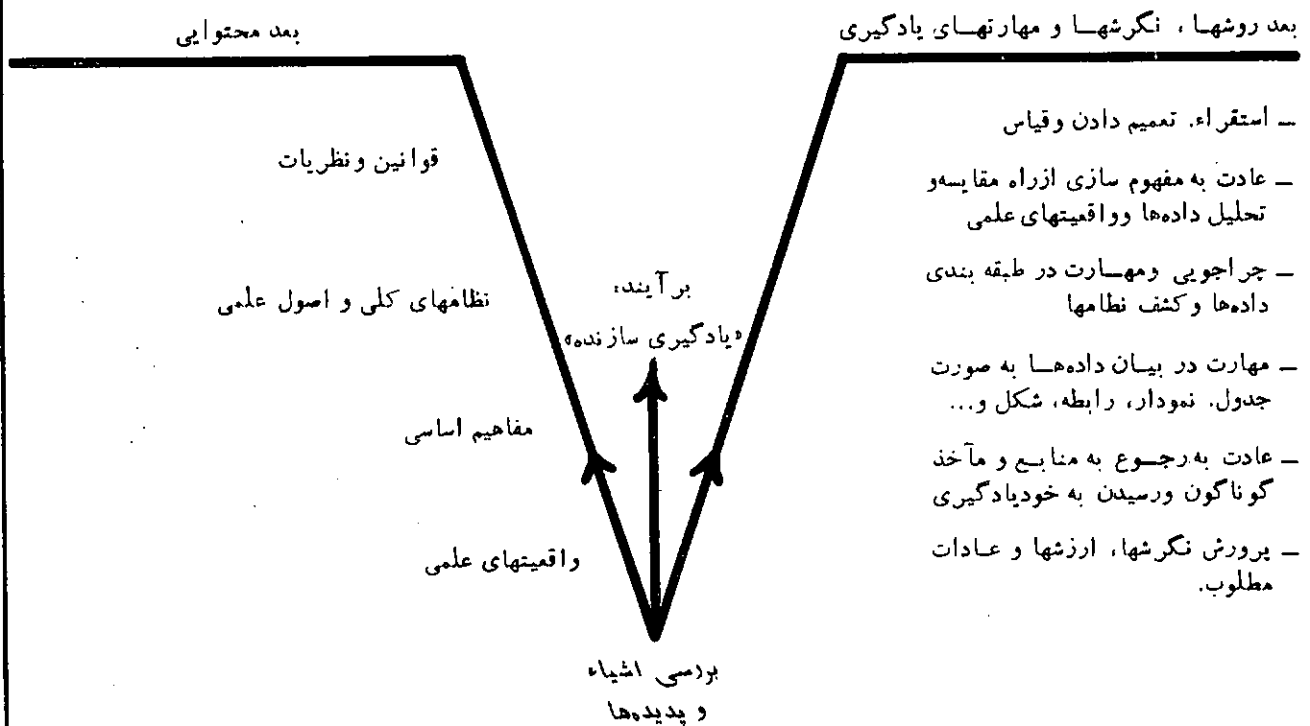
شیوه‌های امتحان و ارزشیابی متعارف از آموخته‌ها، متأسفانه، اغلب به یک ضلع این شکل توجه کرده که همانا بعد محتوایی علم است، آنهم اغلب در سطوح پایین یادگیری در حیطه شناختی. به این موضوع مجدداً در فصل (۵) خواهیم پرداخت.

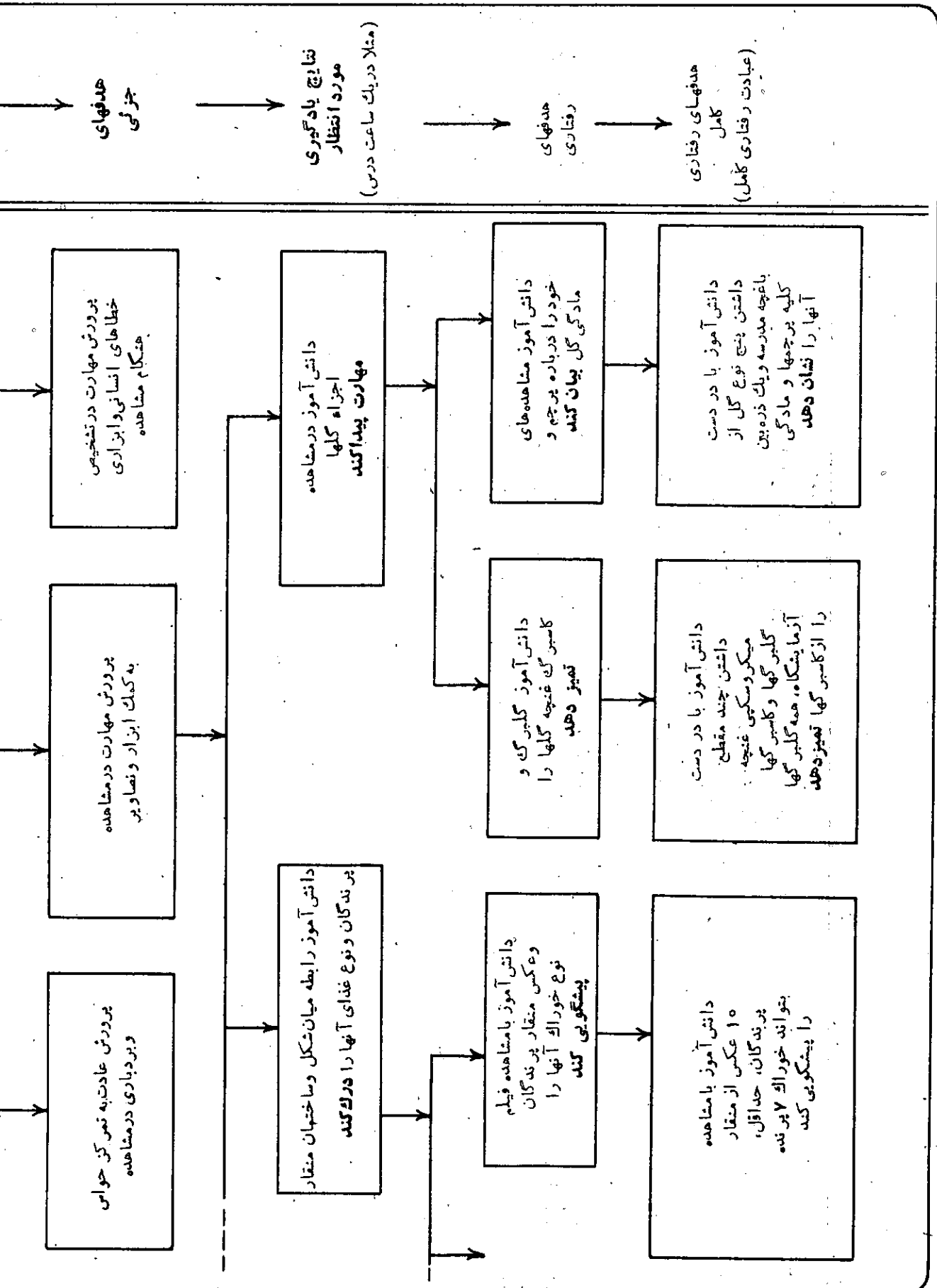
### (۲-۳-۲) - مجموعه سوم هدفها

#### آموزش اصول کار آزمایشگاهی:

این مجموعه مهم که به پیدایش مهارت‌های روان-حرکتی (مثلاً مهارت‌های یدی و پرورش توانایی استفاده بهتر از حواس پنجگانه است) منجر می‌گردد، در ایران متأسفانه مشمول شنیدترین نوع بی‌مهری، چه از لحاظ روشهای تدریس-یادگیری و چه از نظر ارزشیابی و امتحان است.

گرچه اظهارات مسئولان و توصیه‌های برنامه ریزان همواره بر ضرورت توجه به کارهای آزمایشگاهی و کارگاهی تأکید می‌نماید و حتی مطابق آئین‌نامه نوعی نمره امتحانی در امتحانات داخلی برای آن در نظر گرفته شده است، ولی عملاً می‌بینیم که این ارزشیابی از آموخته‌ها جدی گرفته نمی‌شود.





اهداف کلی

اهداف رفتاری

اهداف رفتاری کامل  
(عبادت رفتاری کامل)

نتایج یادگیری  
مورد انتظار  
(مثلا در يك ساعت درس)

برورش مهارت در تشخیص  
خطاهای انسانی و ابزاری  
همگام مشاهده

برورش مهارت در مشاهده  
به کمک ابزار و تصاویر

برورش عادت به تمیز جزئیات  
و بردباری در مشاهده

دانش آموز در مشاهده  
اجزاء گلهای  
مهارت پیدا کند

دانش آموز مشاهده می‌کند  
خود را درباره پرچم و  
مادگی کل بیان کند

دانش آموز گلبرگ و  
کاسبرگ غنچه گلهای را  
تمیز دهد

دانش آموز با مشاهده  
۱۰ عکس منقار پرندگان  
نوع خوراک آنها را  
پیشگویی کند

دانش آموز با در دست  
دانش پنچ نوع گل از  
باغچه مدرسه و یک ذره بین  
کلیه پرچمها و مادگی  
آنها را نشان دهد

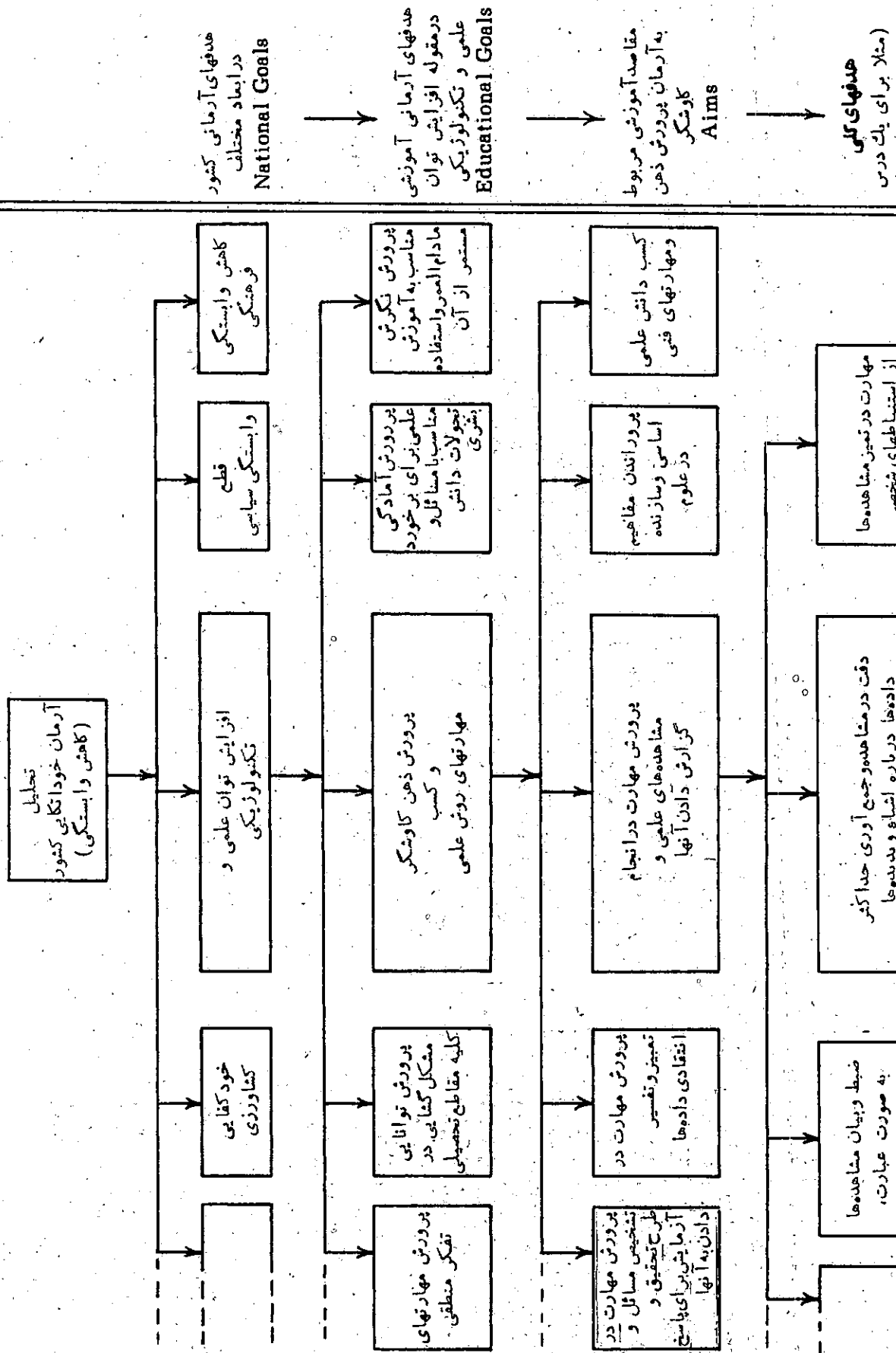
دانش آموز با در دست  
دانش چند مقطع  
میکروسکوپی غنچه  
گلبرگها و کاسبرگها  
آزمایشگاه، همه گلبرگها  
را از کاسبرگها تمیز دهد

دانش آموز با مشاهده  
۱۰ عکس از منقار  
پرندگان، حداقل،  
تواند خوراک لا پرند  
را پیشگویی کند

دانش آموز رابطه میان شکل  
و تعداد پرندگان  
پیشگویی کند

مثالی برای تحلیل هدفهای آموزشی

مقوله‌ای در برنامه‌ریزی درسی (ج.م.ج)



برای مثال، در امتحانات سر نوشت ساز نهایی همچنین گزینش دانشجو برای دانشگاه که به نحوی سازمان یافته و کنترل شده است، دیده می شود که ارزیابی مهارت های عملی کاملاً مورد غفلت قرار گرفته است! بنابراین، آن دسته از معلمان و دانش آموزان علاقه مندی که وقت و انرژی خود را در آزمایشگاه، و به منظور رسیدن به اهداف آموزشی متعدد، از جمله پنج هدف مهارتی مجموعه سوم می گذرانند، می بینند که آموختنی های خود در این زمینه، مورد ارزیابی قرار نمی گیرند. و چه بسا این احساس به برخی از آنان دست می دهد که صرف وقت و انرژی در این قلمرو مهم و حیاتی برای کشور، امر بیهوده و وقت کشی است!

برنامه آموزش مدرسه ای باید فرصتهایی را برای آزمایش و انجام مشاهده از راه دیدن، لمس کردن، شنیدن، بوییدن فراهم نماید. دانش آموزان باید به جمع آوری مشاهده های علمی دقیق و خالص عادت کنند و با اصول ضبط و گزارش دادن صحیح آنها آشنا شوند. زیرا مهمترین مشخصه آموزش علوم، آموختن از راه عمل است.

یکی دیگر از هدف های آموزشی در این قلمرو، آموختن نکات ایمنی در کار با مواد شیمیایی و وسایل و ابزار تجربی است. دانش آموزان کنجکاو و علاقه مند به انواع فعالیتها و سرگرمیهای علمی همواره در معرض حوادثی از قبیل مسمومیت، برق گرفتگی، سوختن، خفگی و زخمی شدن هستند. آموزش و ارزشیابی مبانی تجربی علم شیمی باید به این مسائل اساسی که کاربردهای زیادی در زندگی دارد، توجه کند و به آنها ارجحیت دهد.

بدیهی است که ارجح نگذاشتن روی آموختنی ها در حیطه روان-حرکتی و مهارتی، عامل مهمی در عدم گسترش آزمایشگاهها در سطح کشور حتی تعطیل و یا غیر فعال نمودن اغلب آنهاست که در حال حاضر وجود دارند. به همین دلیل برنامه ریزان و مسئولان امتحانی نیز به سهم خود، باید به نحوی، در حل این مشکل همکاری کنند. برای مثال، در آغاز این تلاش بزرگ و مقدس، نمره ای ولو اندک برای مهارت های حاصل از کار بالفعل در آزمایشگاه و کارگاه در نظر بگیرند، این مطلب مجدداً در بند های (۳-۴-۵) و (۷-۴-۵)، پی گیری خواهد شد.

### (۳-۴-۵) - مجموعه چهارم هدفها

#### پرورش تفکر منطقی و مهارت های روش علمی

این مجموعه مهمترین هدف های آموزش علوم را در بر می گیرد. برای جلوگیری از تبدیل شدن آرمان خود کفایی و افزایش توان علمی و تکنولوژیکی کشور به «شعار» باید نهایت تلاش را به عمل آورد که هدف های زیر مجموعه ای این هدف کلی تحقق پذیرد.

دانش آموزان در زندگی روزمره و در فعالیتها و بازیهای

علمی و غیر علمی خود همواره با پدیده ها، تحولات و مسائل انگیزاننده و سؤال آفرین مواجه می شوند، آنان همواره در پی جستجوی علتها و ارائه حدس های علمی و رسیدن به راه حلها می باشند. برخی هدف های تفکیکی و روشن تر در اینجا که هم باید در آموزش-یادگیری و هم در ارزشیابی و امتحان مورد توجه قرار بگیرند عبارتند از:

- توانایی تشخیص يك مسئله و جستجوی عوامل مؤثر بر آن

- کسب مهارت در جمع آوری مشاهده های متعدد و مستند

- توانایی ضبط و بیان ساده یافته ها همچنین طبقه بندی آنها

- توانایی ارائه حدس های علمی و کشف نظامها یا پروراندن

مفاهیم اساسی و زایا

- ورزیدگی در چراجویی و جستجوی روابط علت و معلولی

- ورزیدگی در ارائه طرح برای انجام آزمایشهای

مناسب و امتحان فرضیه ها با توجه به کنترل متغیرها

کتابهای درس شیمی، با توجه به شرایط و محدودیت های

فعلی، تا حدودی به اصول مقایسه داده ها و طبقه بندی آنها همچنین

کشف نظامها و مفهوم سازی پرداخته و زمینه را برای اجرای

روش تدریسی مباحثه ای و پرورش فکر، و یا ارزشیابی به

شیوه تجزیه و تحلیل مسائل، مشکل گشایی و پیشنهاد برخی

طرح های ذهنی فراهم نموده است (گرچه در این راه نیاز به

اصلاح مداوم و تجدید نظر و به ویژه در روشها دارد).

هر گاه شیوه های ارزشیابی و امتحان متحول شود، نیاز

به متحول شدن شیوه های تدریس نیز افزایش خواهد یافت.

در عین حال نیاز به تجدید نظر بنیادی در کتابهای درسی و بهتر

کردن روش ارائه آنها نیز محسوس تر خواهد شد. افزون

بر این، اهمیت سرمایه گذاری بیشتر برای گسترش فضاهای

آموزشی و آزمایشگاهی، همچنین کاهش نسبت دانش آموز به

معلم و فراهم نمودن شرایط تدریس-یادگیری بهتر در کلاس-

درس نیز بیشتر، محسوس خواهد شد که «الحاجة أم الاختراع»

یکی از علل عدم توجه دائمی به این نکات مهم، مطرح شدن

پرسش های امتحانی به شیوه های متعارف و قدیمی است که

احساس نیاز به هر گونه تحول و سرمایه گذاری جدید و ایجاد

انقلاب کیفی را در آموزش و پرورش منتهی می کند.

متأسفانه فراهم نشدن مجموعه امکانات همه جانبه فوق،

امکان تحقق بخشیدن به این اهداف حیاتی را به شدت کاهش

می دهد. این نوشته در صدد است که نقش ارزشیابی و تنظیم

سؤالات امتحانی پیشرفته را در تحقق بخشیدن به اهداف آموزشی

مشخص نماید و راهبردهایی ارائه دهد.

## (۲-۳-۶) - مجموعه پنجم هدفها

به این مجموعه نیز کم و بیش در برنامه و کتابهای درسی توجه شده ولی تحقق بخشیدن به آنها، نیاز به بهتر کردن شرایط تدریس-یادگیری و پرورش روحیه تحقیق دارد. ارزشیابی از آموخته‌ها در جهت اهداف زیر مجموعه‌ای در اینجا، خیلی کم مورد توجه قرار می‌گیرد و باید برای آنها چه در موقع آموزش و چه از لحاظ ارزشیابی فکری کرد.

## (۲-۴) - هدفهای آموزش شیمی در بعد عاطفی (پرورش ارزشها، نگرشها و عادات مطلوب)

در مورد رسیدن به ارزشها، نگرشها و عادات مطلوب که در مجموعه هدفهای کلی شماره ۴ و ۵ به آنها اشاره شده، نیز می‌توان نظیر نکات و روشهای زیر را در آموزش شیمی مورد توجه قرار داد و به صورت پاره هدفهایی در آورد:

۱- ارج نهادن بر نقش علم در شناخت جهان، عظمت خلقت و خالق و اهمیت کاربرد معقول علم در تأمین سلامتی افراد و رفاه و خوداتکایی کشور.

۲- ارج و اعتبار قائل شدن برای محققان و دانشمندی که به پیشرفت دانش و کاربرد آن در خدمت رفاه و رفیع‌گرفتناریهای افراد بشر، کمک کرده و می‌کنند.

۳- پرورش عادت به‌عینی مشاهده کردن و تمیز دادن مشاهده خالص از استنباطها و اظهار نظرهای شخصی هنگام انجام آزمایشها و تنظیم گزارشها.

۴- پرورش حس همکاری و عادت به تلاش گروهی، چه در آزمایشگاه و کلاس مدرسه و چه در فعالیتهای اجتماعی.

۵- پرورش علاقه به آموزش علوم تجربی، از جمله شیمی، و لذت بردن از انجام دادن فعالیتهای علمی در اوقات فراغت.

۶- پرورش عادت به رعایت نظم و ترتیب و نظافت در فعالیتهای آزمایشگاهی و هرگونه کار عملی و تجربی روزمره. همچنین اشاعه شیوه‌های برخورد سالم با محیط زیست و حفاظت آن.

۷- پرورش عادت به درستکاری در فعالیتهای آزمایشگاهی و تنظیم گزارشهای بی‌غل و غش.

۸- پرورش علاقه به انجام مطالعه و تنظیم گزارشهای تحقیقی ساده از کوجه و محل و محیط زیست، همچنین در ارتباط با صنایع و مواد شیمیایی.

۹- .....

در اینجا ضرورت دارد به این نکته مهم اشاره کنیم که هرگز از «علم» انتظار نمی‌رود که مستقیماً به پرورش ارزشها و یا پرداختن به مسائل اخلاقی بپردازد. ولی انتظار می‌رود که «معلمان علوم و مسئولان آموزشی» به طوری و روشی با کوشش و برنامه‌ریزی خود در «درس علوم» یا هر درس دیگر، فرضتها و روشهای آموزشی و تربیتی مناسب را، مانند آنچه که در بالا آمد، برای رسیدن به چنین ارزشها و عادات مطلوبی فراهم نمایند.

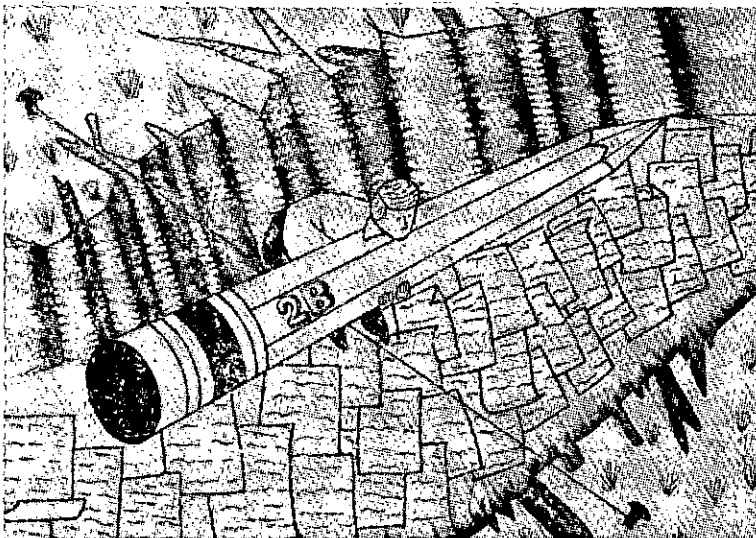
و اما چگونه بتوان این نوع آموختنی‌های رفتاری را ارزیابی کرد و برای هر یک از آنها، نمره کمی قائل شد؟ این کار نیاز به مراقبت نسبتاً طولانی از رفتار و نگرش دانش‌آموز دارد و نمی‌توان آن را در یک جلسه امتحان کتبی و حتی مصاحبه و پرسش کردن پرسشنامه انجام داد. برای ارزیابی این نوع یادگیریها در حیطه عاطفی و ارزشی، باید از شیوه «ارزیابی تکوینی» که به مرور، تکوین رفتارها را تحت مراقبت و ارزشیابی قرار می‌دهد، استفاده کرد. در بند (۴-۴)، به این نوع ارزیابی مدرسه‌ای خواهیم پرداخت.

نظر دانش‌آموزان نسبت به امتحانات سنتی:

عبورمخاطره آمیز از یک فلات اکادمیک  
به فلاتی دیگر...

روی یک طناب بر فراز پرتگاهی  
هولناک...

تنها به کمک یک مداد ۲B! و مشت‌اوراق  
امتحانی!!



# لاستیکهای سنتزی

دکتر علی پورجوادی  
استاد دانشگاه صنعتی شریف

## ۱- مقدمه

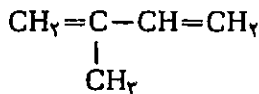
لاستیک طبیعی (یا کاتوچوی طبیعی) ماده‌ای الاستیک بوده و از تجمع شیره انواع مختلف گیاهان به خصوص هوآ (hevea) حاصل می‌شود. این ماده مدتهای زیادی است که توسط سرخپوستان آمریکایی شناخته شده است. سرخپوستان قبل از کشف آمریکا توسط کریستف کلمب از این ماده برای ساخت وسایل مختلف مصارف روزانه خود و حتی تهیه توپ بازی استفاده می‌کردند. لاستیک حدود سال ۱۷۴۰ توسط ریاضیدان فرانسوی لاکندامین<sup>۱</sup> هنگام بازگشت از آمریکا وارد اروپا شد و برای مدت یک قرن استفاده زیادی از آن نمی‌شد. این ماده مطلقاً به صورت طبیعی به کار گرفته می‌شد. از این جهت دارای عیوبی بود. گودیر<sup>۲</sup> در سال ۱۸۴۰ موفق شد لاستیک طبیعی را با عمل ولکانیزاسیون<sup>۳</sup> توسط گوگرد پایدار کند، سپس در سال ۱۸۵۰ موری<sup>۴</sup> تولید لاستیک سخت یا ایونیت را به مرحله اجرا درآورد. بدین ترتیب مصرف جهانی لاستیک سال به سال روبه افزایش نهاد به طوری که از ۱۰۰۰۰۰ تن در سال ۱۸۵۰ به ۵۰۰۰۰۰ تن در سال ۱۹۰۰ و به ۳۰۰۰۰۰۰ تن در سال ۱۹۲۰ رسید.

لاستیک به خاطر مصرف زیاد آن در وسایط نقلیه مانند دوچرخه، اتومبیل و هواپیما اهمیت خود را بیشتر نشان داد. به موازات توسعه کاربرد لاستیک، کوششهایی نیز از طرف شیمییدانها به منظور تعیین ساختار و نیز اجرای سنتز آن به عمل آمد. گری ویل ویلیامز<sup>۵</sup> در سال ۱۸۶۰ به دنبال زحمات دوما، لیبیک و دالتون<sup>۶</sup> موفق به جدا کردن ماده‌ای در محصولات تقطیر شده گردید که آنرا ایزوپرن نامید. بیست سال بعد بوشاردای<sup>۷</sup> فرانسوی نشان داد که می‌توان ایزوپرن را به ماده‌ای سخت نظیر لاستیک تبدیل نمود و بدین ترتیب اولین سنتز در این مورد توسط نامبرده انجام شد.

انگلستان در سال ۱۹۱۰ و آلمان در همان سال اولین مقاله‌های علمی را در این زمینه منتشر کردند. در مقاله آلمانیها که توسط شرکت بایر منتشر شد استفاده از سدیم فلزی در بسپارش (پلی‌مریزاسیون)<sup>۸</sup> ایزوپرن مطرح گردید. انگلیسی‌ها در سال ۱۹۱۲ اقدام به راه اندازی پیلوت کوچکی در سطح آزمایشگاه نمودند که می‌توانست حدود ۲ کیلوگرم لاستیک در روز تولید نماید. شروع جنگ ۱۹۱۸-۱۹۱۴ سبب قطع شدن تحقیقات انگلیسی‌ها شد. در واقع آلمانیها منابع صمغ طبیعی آنها را قطع کردند. شیمییدانهای آلمانی از دی‌متیل بوتادین (یا متیل ایزوپرن) لاستیک متیل را که موفقیت بزرگی برای آنها محسوب می‌شد تهیه کردند به طوری که از سال ۱۹۱۵ تا ۱۹۱۸ طی سه سال تولید آنها از ۲۰۰۰ تن گذشت. مغ‌ذالك پایان جنگ منجر به توقف این تولید شد چرا که آلمانیها دوباره به منابع لاستیک طبیعی خاور دور دسترسی پیدا کردند و واضح بود که لاستیکهای متیل به خاطر مرغوبیت بیشتر و بازار بهتری که دارند با صمغ طبیعی می‌تواند به خوبی رقابت نماید. ولی کارهای انجام گرفته توسط آلمانیها طی چهار سال دولتهای بزرگ را متوجه مسائلی نمود که در جنگ جهانی دوم از آنها استفاده شد. توسعه غیر قابل تصور وسایل موتوری، مصرف زیاد لاستیک را به دنبال داشت، لذا همواره خطر قطع منابع تولید صمغ وجود می‌داشت از این جهت پژوهشگران آلمانی، آمریکایی و روسی را بر آن داشت تا در سال ۱۹۲۶ بدون وقفه بروی تولید لاستیک سنتزی فعالیت کنند. بعدها در درجه اول کانادا و سپس سایر کشورها تولیدکننده این ماده شدند و در حال حاضر صنایع لاستیک سنتزی کم و بیش در سراسر دنیا گسترده شده است و به طور وسیعی با لاستیک طبیعی رقابت می‌کند.

\*\*\*

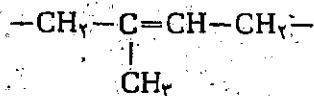
حال به طور دقیقتر بینیم چطور مسئله پیدایش مصنوعی این ماده مطرح گردید. از نظر شیمیایی لاستیک طبیعی ماده‌ای پیچیده بوده و برای اولین بار بوشاردا نشان داد که این ماده از بسپارش ایزوپرن حاصل شده است. ایزوپرن به فرمول مولکولی  $C_5H_8$  دارای ساختار زیر است:



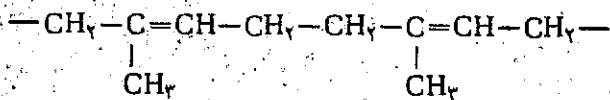
لاستیک طبیعی مخلوطی از بسپار (پلی‌مر)<sup>۹</sup> های این ماده با زنجیرهای خطی بلند است.

اولین تصویری که برای تهیه لاستیک سنتزی می‌شود، بسپار کردن ایزوپرن است. بسپارش این ماده ظاهراً امکان پذیر است. در واقع در حضور اسید کلریدریک یا نور فرابنفش و یا کاتالیزورهای دیگر، مولکول ایزوپرن متحمل تغییراتی در موقعیت پیوندهای خود می‌شود بدون آن که ترکیب شیمیایی آن تغییر کند، در این صورت شکل زیر را به خود می‌گیرد:



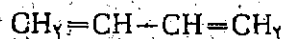


حال پیوندهای آزادی که در انتهای مولکول واقع شده است می تواند به دو مولکول دیگر متصل شده و این عمل بدین ترتیب ادامه پیدا کند به طوری که زنجیر بلند از نوع زیر تشکیل شود:



ولی این نوع بسپارش تنها راه امکان پذیر نبوده و مناسبانه به وسیله بسپارش مصنوعی نمی توان دقیقاً به لاستیک رسید، از طرف دیگر ایزوپرن نمی تواند به مقدار کافی تولید شود و در ضمن قیمت تمام شده بسیار بالا خواهد بود و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست.

بسپارش ایزوپرن، بنا بر این خود نمی توانست مشکل را حل کند. لذا دنبال بسیار کردن موادی شدند که دارای ساختاری شبیه ساختار ایزوپرن بود. بسپارش متیل ایزوپرن نمونه ای از این کوشش بود. این ماده که با استخلاف یک هیدروژن توسط گروه متیل  $\text{CH}_3$  روی ایزوپرن به دست می آید به آلمانیها امکان تهیه لاستیکهای متیل را در جنگ جهانی اول داد. سپس آلمانیها اقدام به بسپارش بوتادین به فرمول زیر کردند:



این تکپار (مونومر<sup>۱۰</sup>) اولیه در حضور سدیم انجام گرفت. آلمانیها تمام لاستیکها را با عنوان عمومی بوتان نامگذاری کرده اند. بوناها نه تنها به سرعت یک قسمت عمده از احتیاجات آلمانیها را برآورده کرد. بلکه بعضی از آنها به خاطر کیفیت بهتری که از لاستیک طبیعی داشت از سال ۱۹۳۶ به بعد آلمانیها را قادر به صدور این محصول نمود و علی رغم قیمت بیشتر آنها نسبت به صمغ طبیعی توانست با کشورهای مختلف رقابت نماید. جنگ جهانی دوم باعث رونق صنایع لاستیک سنتزی آلمان شد. تمام تولیدات در پنج کارخانه بزرگ متمرکز شد به طوری که ظرفیت سالانه محصولات به ۱۸۰۰۰۰ تن رسید. بعدها نیز الاستومرهای از نوع بونا قسمت اعظم تولیدات آلمان را تشکیل داد.

در ایالات متحده مسئله الاستومرهای سنتزی در ابتدا شکل دیگری داشت. برای آمریکا بیهوده نبود که دست از لاستیک طبیعی بکشند چرا که توانستند تا سال ۱۹۴۰ احتیاجات خود را برآورده سازند. سپس آنها اقدام به تهیه محصولاتی با کیفیت صنعتی بهتری نسبت به صمغ طبیعی نمودند. شیمیادانهای فنی آمریکایی سعی خود را بر بسپارش کلروپرن که مشتق کلردار بوتادین به فرمول  $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$  است متمرکز نمودند آنها نیز از نئوپرن لاستیکهای غیر قابل اشتعال و به

خصوصاً مقاوم در مقابل عوامل فیزیکی و شیمیایی به دست آوردند ولی قیمت این نئوپرنها بسیار بالا تمام می شد به طوری که فقط در موارد به خصوص از آنها استفاده می گردید لذا در سال ۱۹۴۱ تولید آمریکایی نئوپرنها فقط به میزان ۸۰۰۰ تن بود ولی در سال ۱۹۴۲ واقع مهمی به وقوع پیوست: کنترل کشت هوای خاورمیانه توسط ژاپنها. آمریکا بیهوده در این موقع ناچار به قطع ناگهانی صمغ طبیعی شدند و خود را مجبور به برنامه ریزی جهت تولید لاستیک سنتزی دیدند تا بتوانند جایگزین لاستیک طبیعی کنند. و بدین ترتیب بود که آمریکا به نوبه خود به جرگه تولیدکنندگان بزرگ لاستیک از نوع بونا پیوست و توانست تا میزان ۸۰ درصد از محصولات خود را به این ماده تخصیص دهد.

در شوروی اولین الاستومرهای سنتزی که به صورت صنعتی ساخته شد و مورد مصرف قرار گرفت در سال ۱۹۳۱ بود. این الاستومرها عبارت بود از پلی بوتادینها که با نام لاستیکهای SK معروف بود بعد شیمیادانهای روس نیز اقدام به بسپارش کلروپرن تحت عنوان سوپرن (Sovprene) نمودند که نام آن هم کشور تولیدکننده و هم ماده اولیه را نشان می دهد. در سالهای بعد روسها هم بسیار بوتادین بنا استیرن و نیز اکریلونیتریل را نیز تهیه نمودند که به ترتیب به نام لاستیکهای SK-A و SK-S معروف است.

در کانادا از سال ۱۹۵۰ صنایع مهم الاستومرهای سنتزی شروع به فعالیت نمود و شامل لاستیکهایی با انواع مختلف بود. از سال ۱۹۵۴ تولیدات خود را همراه با سه کشور یاد شده به بازار عرضه نمود. بعدها کاناداییها آلمانیها را در تولید این محصول پشت سر گذاردند به خصوص در زمینه تولید همسپار<sup>۱۱</sup> بوتادین-استیرن. ممکن است خوانندگان فکر کنند چطور دو کشور انگلستان و فرانسه که در زمینه صنایع مختلف پیشتر بودند نقش مهمی در این صنعت نداشتند؟ علت آن به این خاطر است که تا سال ۱۹۴۲ این دو کشور تمام احتیاجات خود را در زمینه لاستیک طبیعی از کشتی که در مستعمرات خود داشتند بر آورده می ساختند. انگلیس برای سالهای زیادی از ابزارهای خود استفاده می نمود ولی فرانسه تا سال ۱۹۵۰ توانست از ذخیره های خود استفاده کند. در سالهای بعد انگلیس مانند فرانسه لزوم ایجاد صنایع این رشته را احساس کرد این دو کشور از سال ۱۹۵۶ اقدام به تأسیس کارخانه های تولید الاستومرهای سنتزی نمودند. کارخانه های انگلیسی در سال ۱۹۵۸ به تولید رسیدند در صورتی که کارخانه های فرانسوی در سال ۱۹۶۰ به تولید رسیدند. از سال ۱۹۵۶ سایر کشورها نیز اقدام به ایجاد این صنعت نمودند به طوری که هم اکنون دن بیشتر نقاط دنیا گسترده شده است. به عنوان نمونه تاریخ شروع تولید چند کشور آورده می شود: ایتالیا ۱۹۵۸، هلند ۱۹۶۰، رومانی ۱۹۵۹، ژاپن ۱۹۵۸ و مکزیک ۱۹۶۱.

## ۲- لاستیکهای سنتزی

### ۱-۲ تکپارهای اولیه

(اکثر لاستیکهایی که در حال حاضر ساخته می‌شوند محصول عمل بسیارش‌اند. تکپارهای استفاده شده مولکولهایی هستند که حاوی حداقل یک پیوند دوگانه می‌باشند. همان‌طور که در فصل قبل دیدیم این پیوندهای دوگانه باعث تشکیل زنجیر بلند درشت مولکول می‌گردد.

تکپارهایی که قبلاً به‌عنوان نمونه ذکر شد یعنی بوتادین و مشتقات آن در واقع حاوی دو پیوند دوگانه در مولکول خود هستند. این مواد دی‌الفینها بوده، پیوندهای دوگانه آنها مزدوج می‌باشند، یعنی به وسیله یک پیوند ساده تنها از همدیگر جدا شده‌اند. ولی بعضی از مونوالفینها نیز می‌توانند به‌عنوان تکپار اولیه مورد استفاده قرار گیرند.

در جدول ۱ مجموعه تکپارهای اصلی از این دو نوع که در حال حاضر به‌عنوان تکپار اولیه برای تهیه لاستیک مورد استفاده قرار گیرند نشان داده شده است.

جدول ۱ تکپارهای اولیه برای تهیه لاستیک

نوع دی‌الفین	نوع مونوالفین
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ <p>بوتادین</p>	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ <p>اتیلن</p>
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>ایزوپرن</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>پروپیلن یا پروپن</p>
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{Cl} \end{array}$ <p>کلروپرن</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p>ایزوبوتیلن یا ایزوبوتن</p>
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ <p>استیرن</p>
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ <p>آکریلونیتریل</p>

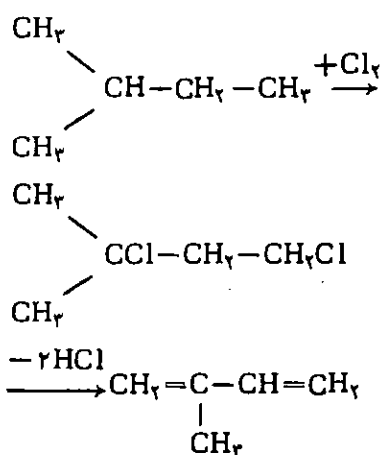
**بوتادین** - چنانچه از مواد طبیعی استفاده شود راههای زیادی برای تهیه بوتادین وجود خواهد داشت. دوره اصلی در شکل ۱ آورده شده است.

بایدروژن دار کردن فنل که از مشتقات قطران روغن است می‌توان نخست به سیکلو هگزائل و سپس با آب زدایی کاتالیزوری آن به وسیله سیلیس به سیکلو هگزان رسید. تجزیه گرمایی این ماده منجر به تولید بوتادین خواهد شد. از فورفورل نیز با استفاده از کاتالیزور می‌توان به بوتادین رسید. بالاخره روسها بوتادین را از دو نوع تخمیر الکی عصاره‌های شیرین تهیه می‌نمودند (شاید هم، در حال حاضر به مقدار کم از این راه تهیه نمایند).

**الف** تخمیر به وسیله مخمرهای ویژه موجود در عصاره‌های شیرین که در اثر هیدرولیز سلولز منجر به استن و الکل بوتیلیک می‌گردد. آب‌زدایی این الکل مستقیماً به بوتادین خواهد رسید. با استفاده از فرایندهای پیچیده‌تر می‌توان استن را نیز به بوتادین تغییر داد.

**ب** تخمیر الکی معمولی عصاره‌های شیرین سبزیجات مانند چغندر که منجر به الکل اتیلیک شده سپس با تجزیه آن در حضور کاتالیزور می‌توان به استالدهید رسید. این ماده همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود به وسیله هیدروژن دار کردن و سپس هیدروژن زدایی به بوتادین تبدیل خواهد شد.

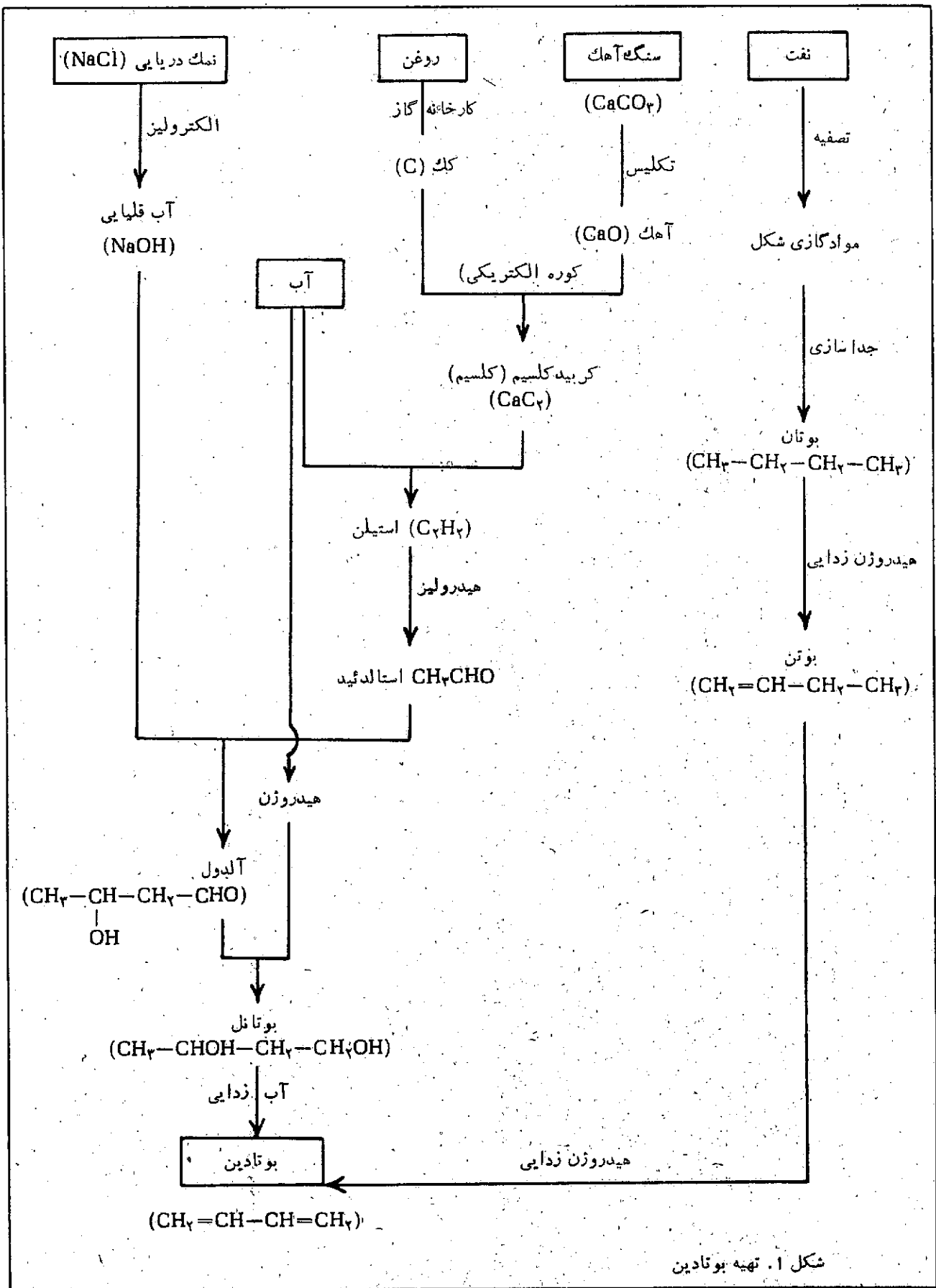
**ایزوپرن** - این ماده را نیز از ایزوپنتان که یکی از موارد استخراج شده از نفت است به دست می‌آورند؛ برای این کار ابتدا به آن یک مولکول کلر داده سپس دو مولکول اسید کلریدریک از آن می‌گیرند.



**کلروپرن** - از دوپار کردن (دیمر کردن) استیلن در محلول آمونیاکی و در حضور کلرید مس (I) ابتدا وینیل استیلن به دست خواهد آمد، این ماده را با اسید کلریدریک ترکیب کرده کلروپرن نتیجه خواهد شد.



لازم به تذکر است که برخی از این تکپارها در زمینه الاستومرها فقط جهت تولید همبپارها مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این مورد برای مثال می‌توان از اتیلن نام برد. (حال ببینیم این تکپارها را که برای صنایع لاستیک سازی از مواد اولیه مهم به شمار می‌روند چگونه می‌توان تهیه نمود)



شکل ۱. تهیه بوتادین

می باشد.

بونا ۳۲ پلیمری گرانو با جرم مولکولی حدود ۳۰۰۰۰۰ بوده در ابتدا به عنوان نرم کننده<sup>۱۳</sup> لاستیکهای سخت استفاده می شد. برای تهیه آن از روش بسپارش پیوسته استفاده کرده و بوتادین را در ۸۰°C در حضور ۵/۵% سدیم حبه ای و حدود ۱۰% کلرید وینیل بسپار می نمایم. در اینجا به مقدار جزئی عمل همبپارش نیز صورت می گیرد. سپس برای حذف نمکهای معدنی محصول را با آب شسته، آنرا به کمک یک ضد اکسید کننده<sup>۱۴</sup> پایدار می کنیم.

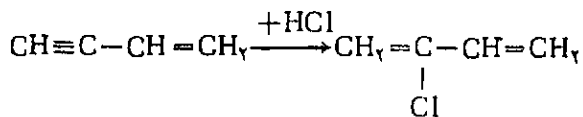
بونا ۸۵ نیز با استفاده از روش بسپارش پیوسته به دست می آید. در اینجا به جای سدیم از پتاسیم استفاده شده و حدود ۵/۵ تا ۱ درصد دی اکسان مصرف می شود. واکنش در ۷۰°C حدود ۲ ساعت به طول می انجامد. به محصول حاصله ۲% فیل نفتیلامین و ۱% اسید چرب، جهت خنثی کردن باقیمانده کاتالیزور پتاس اضافه می کنیم. بونا ۸۵ در زمان جنگ جهانی دوم به میزان زیادی تهیه می شد امروزه اهمیت خود را از دست داده است. آلمانیها سعی خود را در همبپار بوتادین-استیرن به کار برده اند.

بالاخره بونا ۱۱۵ با جرم مولکولی بیشتر به خاطر مشکلاتی که در تهیه آن وجود دارد و محتوی بی برنده می دهد کاربرد محدودی دارد.

بعد از آلمانیها، روسها همان لاستیک راکه به نام SK معروف است به دست آوردند. دو نوع مهم از آنها عبارتند از SKA که در آن بوتادین استفاده شده از نفت به دست می آید و SKB که در آن بوتادین استفاده شده از الکل گرفته می شد. سپس کارهای آمریکاییها نشان داد که بسپارش بوتادین در حضور کاتالیزورهایی به نام آل فین<sup>۱۵</sup> (نمک سدیم الکل و مشتق سدیم دار یک (الفین) به سرعت انجام گرفته و بسپارهایی با جرم مولکولی زیاد و با ساختمان منظم به دست می آید. از طرف دیگر در صنعت فرایندهای کاتالیزوری در سالهای ۱۹۵۶ تا ۱۹۶۲ به منظور تهیه الاستومرهای پلی بوتادین صورت گرفت که در بخش ۲-۷ توسعه سریع آنها مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.

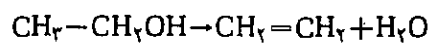
۲-۲-۲ پلی دی متیل بوتادینها - در اینجا تنها آنها را از نظر تاریخی مورد بررسی قرار می دهیم در سالهای جنگی ۱۹۱۸-۱۹۱۴ لاستیک متیل به عنوان جانشین صمغ طبیعی از طرف آلمانیها استفاده شد. در محصول اصلی وجود دارد، یکی سخت به نام لاستیک متیل H (از لغت آلمانی hart و دیگری نرم به نام لاستیک متیل W (از لغت آلمانی weich). این محصولات نتوانست بعداً نه بالاستیک طبیعی و نه بالاستومرهای سنتزی که از ۱۹۲۶ به بعد به دست آمد رقابت نماید.

۲-۲-۳ پلی کلروپرنها - بسپارش کلروپرن  $CH_2=CCl-CH=CH_2$  به سرعت و بدون حد واسط و در

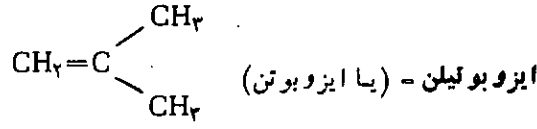


اتیلن - از میان فرایندهای زیادی که در صنعت استفاده می شود در اینجا به عنوان مثال به دو فرایند اشاره می شود.

۱- آب زدایی الکل اتیلنیک

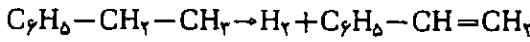
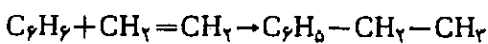


۲- تجزیه گرمایی اتان که منجر به تولید گاز هیدروژن می شود. این گاز در صنایع روغن سازی و یا کراکینگ نفت خام مورد استفاده قرار می گیرد.

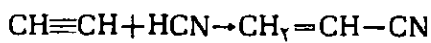


این ماده را در صنعت از کراکینگ گازهای موجود در نفت به دست می آورند.

استیرن - از ترکیب اتیلن با بنزن و سپس با هیدروژن زدایی کاتالیزوری آن استیرن به دست خواهد آمد.



اکریلونیتریل - در اینجا فقط به یکی از روشهای صنعتی تهیه اکریلونیتریل اشاره می شود و آن عبارت است از ترکیب اسید سیانیدریک با استیلن در محلول کلرید مس (I) و کلرید آلومینیم:



در صنایع لاستیک سازی اهمیت این تکپار یکسان نیست. بوتادین استیرن به خاطر استفاده زیاد آنها برای تهیه الاستومر از اهمیت ویژه ای برخوردارند، سپس این اهمیت به ترتیب برای کلروپرن، ایزوپرن و ایزوبوتیلن خواهد بود.

### ۲-۴ بسپارهای بوتادین و مشتقات آن

۲-۲-۱ پلی بوتادینها - برای اولین بار صنایع جدید الاستومر در آلمان به وجود آمد و نتیجه آن به بازار آمدن نخستین پلی بوتادینها شد. شیمیدانان آلمان هنگام جنگ جهانی اول برای اولین بار جهت تهیه لاستیک متیل سدیم را به عنوان کاتالیزور بسپارش مورد استفاده قرار دادند. آزمایشهای انجام گرفته زمینه را برای تهیه الاستومرهای پلی بوتادینی یا بونا فراهم آورد. این الاستومرها از بسپارش بوتادین در حضور سدیم فلزی و در اتمسفر گاز کربنیک انجام شد.

یوناهای مختلف آلمانی با ارقام متفاوت از یکدیگر متمایز می شوند مهمترین آنها بونا ۳۲، ۱۱۵ و مخصوصاً ۸۵



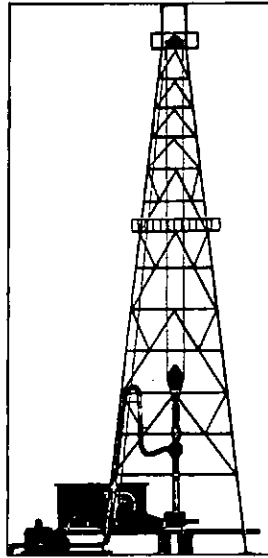
يسئلونك عن الانفال (۱) قل الانفال لله والرسول...

قرآن کریم سوره انفال آیه ۱

ما در مقابل نسل آینده مسوولیت نگهداری از مخازن نفت را داریم.  
داماد خمینی

این مقاله در ارتباط با فصل دوم کتاب شیمی سال چهارم دبیرستان و هنرستان تهیه شده است.

## آشنایی با صنعت نفت (طلای سیاه) ایران تاریخچه تحولات نفتی در ایران



سیدرضا آقاپور مقدم

بارون جورج رویتز فرزند ژولیوس رویتز که تقاضای غرامت از لغو امتیازنامه پدرش را داشت، اعطاشد. برطبق این امتیازنامه، بانکی معروف به بانک شاهنشاهی که در این اواخر به نام بانک ایران و خاورمیانه موسوم شده بود، تأسیس شد و به دنبال آن شرکتی به منظور استفاده از منابع معدنی ایران تشکیل شد این شرکت پس از آنکه حقوق هونز را در ناحیه دالکی به خود منتقل کرد. در دالکی و نیز در جزیره قشم اقدام به حفر چاه نفت نمود ولی چون نتیجه مطلوب را به دست نیآورد از ادامه کار منصرف شد و در ۱۸۹۹ میلادی امتیاز آن لغو شد.

در (۱۹۰۱ م تا ۱۲۸۵ ه. ش) امتیاز استخراج منابع نفتی توسط مظفرالدین قاجار نخستین مسوول مملکتی آن زمان به ویلیام دارسی (William Darcy) انگلیسی داده شد.

وی متعهد گردید که در مقابل بهره برداری از منابع نفتی جنوب ایران سالانه فقط ۱۶٪ به عنوان حق الامتیاز از منابع حاصل و سالی ۲۵ هزار لیره مالیات هم به دولت ایران به پرداخت در سال ۱۹۰۲ داری نخستین چاه نفت را به نام دوچاه سرخ نزدیک قصر شیرین حفر کرد و در سال ۱۹۰۲ به نفت رسید در ۱۹۰۵ دوچاه در میدان نفتون مسجد سلیمان حفر شد ولی اثری از نفت نبود. اما نخستین چاه

در خرداد ۱۲۸۷ ه. ش. مطابق مه ۱۹۰۸ میلادی (چاه شماره یک مسجد سلیمان) به مخزن بزرگی رسید. از آن پس شرکت نفت به نام شرکت نفت بختیاری نامیده شد. دولت انگلیس کلیه عملیات داری را تحت نظر داشت و پس از مدتی ناگهان بر امتیاز داری پنجه افکند و او را کنار زد و خود کلیه امور را در دست گرفت و این در سال ۱۲۸۸ ه. ش. یعنی یکسال پس از وفودان نخستین چاه نفت در ایران بود. شرکت نفت ایران و انگلیس به این ترتیب و بر اساس همان قرارداد داری متولد شد. صدور نفت از ۱۲۹۲ ه. ش. آغاز و انگلیس بزرگترین مصرف کننده نفت ایران شد. به طوری که در ۱۲۹۳ دولت انگلیس به لحاظ اهمیت روزافزون برای تأمین

ایران بپردازد و محتویات این امتیازنامه، کاملاً خارق العاده و حاکی از تسلیم کامل کلیه منابع طبیعی و صنعتی کشور به صاحب امتیاز بود و ماده ۱۱ آن به امتیاز گیرنده، حق می داد که در همه نقاط ایران هر چیز به جز طلا و نقره را مناسب بداند استخراج کند و در مقابل ۱۵٪ از سود خالص آن را به دولت بپردازد، خوشبختانه این امتیاز به علت مخالفت شدید افکار عمومی به ویژه روحانیون مبارز پس از ۱۵ ماه لغو شد. پس از ژولیوس، فعالیت هایی برای گرفتن امتیاز حق اکتشاف و استخراج در ایران از سوی اشخاص و مؤسسات خارجی مختلف به عمل آمد که هیچیک به جز امتیازنامه داری به نتیجه نرسید.

در سال ۱۸۸۳ میلادی حق بهره برداری از معدن نفت موجود در دالکی به شخصی موسوم به آلبرت هوتز (Albert Hotz) رئیس نجارتخانه «هوتز و کمپانی» در بندر بوشهر داده شده با آنکه نامبرده اقدام به حفر چاه کرد ولی چون محل را برای استخراج نفت مناسب نیافت دست از کار کشید و فعالیت خود را متوقف ساخت و حقوق خود را به یک شرکت انگلیسی که بعدها به نام شرکت معادن ایران تغییر نام داد واگذار کرد. در سال ۱۸۸۸ میلادی امتیاز تأسیس بانکی که در ضمن، حق کشف و استخراج برخی از معادن منجمه نفت را در بر داشت به

هردوت مورخ یونانی چگونگی کندن چاه نفت را چنین شرح می دهد. در اریکار نزدیک شوش چاهی بود که ایرانیان از آن قیر، نمک، و نفت استخراج می کردند و در حوضچه ای می ریختند و پس از ته نشین شدن، نفت را جدا می کردند. شاردن، جهانگرد فرانسوی که در دوره صفویه به ایران آمده است در سفرنامه خود می نویسد. در مازندران نفت سیاه و سفید یافت می شود و مردم از آن برای رفع سرما خوردگی و روشنائی استفاده می کردند.

پیدایش صنعت جدید نفت و قرار دادهای نفت در قرن ۱۹ (در سال ۱۸۵۹) به مفهوم کنونی پا به عرصه وجود گذاشت (در مورد پیدایش صنعت نفت می توان گفت که کلنل در یک ایالت پنسیلوانیای امریکا نخستین چاه نفت را حفر کرد ولی هنوز جنبه عمومی و صنعتی پیدا نکرده بود). در سال ۱۹۰۰ میلادی با پیدایش ماشینهای درون سوز و دیزل اتومبیل دوران جدیدی در این صنعت پیدا شد.

نخستین امتیازی که برای استخراج نفت در ایران داده شد، در سال ۱۸۷۲ میلادی ناصرالدین قاجار نخستین مسوول مملکتی آن زمان، امتیازنامه نفت را به یکی از اتباع انگلیسی به نام بارون ژولیوس رویتز به مدت ۷۰ سال اعطا نمود و قرار شد که از سود آن ۱۵٪ به دولت

سوخت نیروی دریایی خود در حدود ۵۶٪ سپاه شرکت را خرید و دو نفر نماینده با حق و تسو نسبت به تصمیمات مربوط به سیاست عالیه شرکت به هیأت مدیره آن منصوب کرد و به این ترتیب کنترل شرکت را به دست آورد و امتیاز در حقیقت به دولت انگلستان منتقل شد. در ضمن دولت مزبور قراردادی برای تحویل سوخت به بهای بسیار نازل و دراز مدت به نیروی دریایی خود، با شرکت منعقد کرد.

امتیاز داری در قالب شرکت نفت ایران و انگلیس، علیرغم تلاشها و مجاهدت های مردان مبارز و از سوی دیگر آگاهی روز افزون مردم به ارزش منابع نفتی همچنان پابرجا بود تا آنکه در سال ۱۳۱۱ ه. ش به دنبال فشار حکومت ایران آن امتیاز لغو شد. نخستین اقدام رسمی که برای اکتشاف نفت در خارج از حوزه سابق نفت ایران و انگلیس به عمل آمد.

در سالهای ۱۳۰۸ تا ۱۳۱۰ بود که چند نفر زمین شناس خارجی توسط شرکت مطالعات ایران و فرانسه *Société Franco-Persane de recherche* به نواحی مازندران و سمنان عزیمت کرده و مطالعاتی در این نواحی انجام دادند این شرکت، پس از حفر دو حلقه چاه کم عمق در شرق بابلسر، بدون اخذ نتیجه ای منحل شد و کارشناسان مربوطه در ۱۳۱۰ ایران را ترک کردند. پس از چهار سال یکی از مالکان، در حین حفر چاههای قنات در جنوب قم، آثاری از مواد نفتی بر روی آب قنات مشاهده کرد و چون این موضوع به آگاهی مقامات دولتی رسید، تصمیم گرفته شد که با تأسیس واحدی در وزارت دارایی، عملیات اکتشافی در ناحیه مرکزی و شمال ایران را سواً توسط دولت به عمل آید.

روی همین نظر، اداره ای در وزارت دارایی به نام اداره مهندسی اکتشافی تشکیل شد و با استخدام چند کارشناس از آلمان و خرید دو دستگاه حفاری ضربه ای و دورانی، عملیات، در نواحی قم و مازندران آغاز شد، اداره مزبور دو حلقه چاه درخشتس، و دو حلقه در نزدیکی کوه نمک قم حفر کرد ولی این عملیات هم با عدم موفقیت روبه رو

و در ۱۳۱۸ که از شروع جنگ بین المللی دوم است. مقارن همین ایام، دو شرکت دیگر ملی باینک شرکت آمریکایی و دو شرکت دیگر هندی تشکیل شد که این دو شرکت فعالیتهای مختصری در گمانسار و بلوچستان شمالی داشتند و فعالیت آنها نیز با آغاز جنگ جهانی دوم پایان یافت. در تمام مدت جنگ جهانی دوم و تا چهار سال پس از خاتمه آن، هیچ نوع عملیات اکتشافی در این قسم از سرزمین ایران نگرفت.

در مرداد سال ۱۳۱۲ ه. ش نفت ایران و انگلیس باید گفت که در سال ۱۳۱۲ ه. ش دولت ایران و سرکار وقت ایران و انگلیس متحد شدند. دولت انگلستان در طول نزدیک به چهار دهه تلاشها را در نفت ایران را به پای اجبار می نمود. بالاخره سال ۱۳۰۵ ه. ش فرانسید و این سال به دنبال مبارزه سخت طولانی و دراز بین مجاهدت و پایبندی رهبران مذهبی و سیاسی وقت و پشتیبانی بی دریغ ملت ایران از آنان، نفت ایران ملی اعلام شد. در تاریخ ملی شدن صنعت نفت، سرکار وقت ایران و انگلیس بیش از ۴۵۰۰۰۰ رانند انگلیسی داشت. اما هم این افراد کارشناس نبودند بلکه بیشتر آشنیکان بودند که خصوصاً در حفاری نبودند و استفاده آنان از لحاظ مقررات شرکت مطلقاً ممنوع بود.

مسئولان شرکت به غلامان گمان کردند که با رد این کارکنان از این دستگاه صنعت نفتی که ملی شده بود در ملیت خود ایران کوچک چیزی نبودند و چون در این کشور، آن نانوایان و دیری که باید با مشورت امور به ویژه در بخشهای کمی از هم حل باشند و خواستهای علم در دستگاه برادری از نفت رخ خواهد داد و این کارکنان گمان آنان، ایران را لیاقت خود را در به کار برداختن تاسیسات تولید نفت

وجود و توانایی هر دو متخصص و کاردان ایرانی بود که در این بخش تاسیسات شرکتی بین المللی است. علیه ایران، عدم

خرید نفت و قطع روابط سیاسی، بحرانی ایجاد کردند که سه سال و نیم به طول انجامید. از طرفی امریکا کودتای ۲۸ مرداد ماه ۱۳۳۲ ه. ش را به راه انداخت و به دنبال آن در ۱۳۳۳ ه. ش کنسرسیوم نفت متشکل از شرکت امریکایی، یک شرکت انگلیسی، یک شرکت فرانسوی و شرکتی دیگر از هلندی به جای شرکت سابق ایران و انگلیس تشکیل شد و از دیگر سو، شوروی به دنبال چند سال تلاش، چشم به گاز دوخت و به نازلترین بها آن را خرید.

سالیان دراز، این چنین گذشت، سالهایی که نفت و گاز ایران، توسط زمامداران به سوی شرق و غرب سرازیر بود و کسی یارای مقابله با آن را نداشت، آمار نشان می دهد که از سال ۱۳۳۳ تا سال ۱۳۵۷ ه. ش یعنی در طول ۲۴ سال، رقمی معادل ۲۵/۵۸۹/۱۹۴/۷۸۰ بشکه نفت خام و ۱۰/۱۵۲/۲۱۲/۰۹۰/۰۵۰ بشکه گاز ایران توسط سوداگران نفت و گاز به غارت رفت. جالب است بدانیم که این جنایت در زمانی روی داد که نیم قرن پیش از آن کلمانسون نخست وزیر فرانسه طی یک جمله تاریخی گفت: «ارزش یک قطره نفت یک قطره خون است» آنگاه صبر زمان به لب رسید و ملت مسلمان به ندای رهبر کبیر خود امام خمینی پاسخ داد و ۱۷ شهریور ۱۳۵۷ ه. ش یکی از ایام الله بود که در آن رستاخیزی بزرگ برپا و با شهادت گروهی از مردم همراه گشت. در نتیجه این شهادت طلبی و جانبازیها بالاخره در بهمن ماه ۱۳۵۷ ه. ش انقلاب اسلامی پیروز شد و آن چیزی که بیش از یک قرن قسرن هیچ ایرانی گمان نمی کرد، میسر گشت.

نفت ایران آزاد شد، همه کارشناسان، کارکنان و شرکتهای خارجی از ایران خارج شدند و کارکنان ایرانی با شایستگی درآمدند.

ناتمام

۱- ای خداداد،  
میراثی است که برای ریاست الهی پیاپی (ص) بود. انتقال جمع نقل به معنی بخش است.

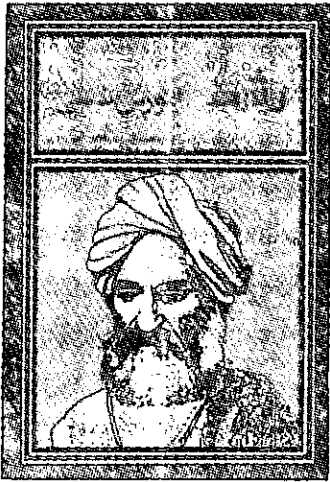
وجود و توانایی هر دو متخصص و کاردان ایرانی بود که در این بخش تاسیسات شرکتی بین المللی است. علیه ایران، عدم

طبیعی بود به همین خاطر نام آنرا لاستیک طبیعی سنتزی گذاردند. پلی ایزوپرنها پس از این که برای مدتی فقط در آزمایشگاهها تهیه می شد به صورت نیمه صنعتی اقدام به تولید آن گردید و از سال ۱۹۶۲ تولید آن به میزان زیاد آغاز شد.

نالمام

زیر نویسها:

- 1- Lacondamine
- 2- Goodyear
- 3- Vulcanization
- 4- Morey
- 5- Greville Williams
- 6- Dumas, Liebig & Dalton
- 7- Buchardat
- 8- Polymerization
- 9- polymer
- 10- monomer
- 11- Buna (Butadin-Natrium)
- 12- Copolymer
- 13- plastifiant
- 14- antipxidant
- 15- Alfin
- 16- vulcanized natural rubber
- 17- Duprene
- 18- Neoprene



شماره ۵

پیشگفتار

دکتر حداد عادل

آراء و عقاید و کارهای ابوریحان بیرونی

سید رضا آقا پور مقدم

گفتگو

دکتر محمد رضا ملاردی و سردبیر

سینتتیک شیمیایی و تعادل شیمیایی

دکتر حسین آقایی

ارتباط خواص فیزیکی مواد با پیوندهای

شیمیایی

دکتر محمد رضا ملاردی

مطالعه ای در زمینه فتوشیمی (نور شیمی)

دکتر قاسم خدادادی

ایزومری در شیمی آلی

دکتر علی سیدی

پاسخ تمرینهای شیمی از شماره قبل

حسام امینی

کار آزمایشگاهی

منوچهر دانشمند

آشنایی با سازمان صنایع چوب و کاغذ ایران.

گیلان. چوکا

سید رضا آقا پور مقدم

پوشش و پاسخ

حسام امینی

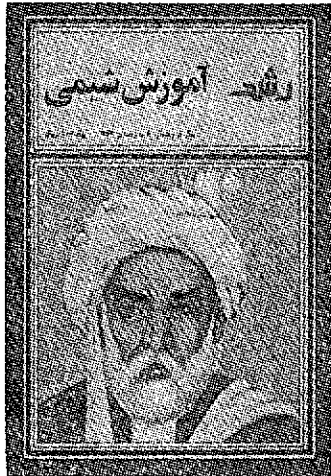
آشنایی با کتب و مجلات شیمی





# رست اله‌های ال دوم

شماره ۶



پزشش و پاسخ  
حسام امینی  
ایزومری در شیمی آلی  
دکتر علی سیدی  
پرسشنامه  
آشنایی با کتب و مجلات شیمی

۵۰  
۵۷  
۶۳  
۶۵



شماره ۷

۳	پیشگفتار سر دبیر
۴	فارابی، محمد سید رضا آقا پور مقدم
۶	سینتیک شیمیایی و تعادل شیمیایی دکتر حسین آقائی
۱۴	فلزات دکتر محمد رضا ملاردی
۲۴	گفتگوی کوتاه پیرامون الکترولیز آب دکتر حسین آقائی
۲۸	سیلیکونها دکتر علی پورجوادی
۳۱	گزارش از دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شریف
۳۲	هدفهای آموزشی و اصول ارزشیابی در آموزش شیمی مرتضی خلخالی
۳۸	آشنایی با سازمان صنایع چوب و کاغذ ایران. گیلان - چوکا
۴۲	سید رضا آقا پور مقدم بخش ویژه دانش آموزان
۴۶	حسام امینی توضیحاتی در مورد پرسشهای آزمون شیمی
۶۴-۶۵	حسام امینی

۳	پیشگفتار سر دبیر
۴	برسلیوس سید رضا آقا پور مقدم
۶	سینتیک شیمیایی و تعادل شیمیایی دکتر حسین آقائی
۸	فلزات دکتر محمد رضا ملاردی
۱۴	ایزومری نوری دکتر علی سیدی
۳۰	علم و روش علمی علی اکبر نوروزی
۵۴	کار آزمایشگاهی منوچهر دانشمند
۵۸	کاربرد ریاضی در شیمی فرزین حسینی
۶۲	بخش ویژه دانش آموزان حسام امینی

## اطلاعیه

### درباره نشریات رشد آموزش تخصصی

مجلات رشد آموزش مواد درسی مدارس کشور نشریاتی است که از سوی گروههای درسی دفتر تحقیقات و برنامه‌ریزی و تألیف سازمان پژوهش و برنامه‌ریزی آموزشی وزارت آموزش و پرورش با همکاری دفتر امور کمک آموزشی هر سه ماه یکبار - چهار شماره در سال - منتشر می‌شود.

این نشریات در حال حاضر عبارتند از:

- |                     |                          |
|---------------------|--------------------------|
| ۱ - رشد آموزش ریاضی | ۵ - رشد آموزش زمین‌شناسی |
| ۲ - رشد آموزش زبان  | ۶ - رشد آموزش ادب فارسی  |
| ۳ - رشد آموزش شیمی  | ۷ - رشد آموزش جغرافیا    |
| ۴ - رشد آموزش فیزیک | ۸ - رشد آموزش زیست‌شناسی |

هدف از انتشار این نشریات در وهله اول ارتقاء سطح معلومات معلمان و در مرحله بعد ایجاد ارتباط متقابل میان معلمان هر رشته و دفتر تحقیقات به منظور تبادل تجارب و مطالب جنسی و مفید درسی است.

دبیران، دانشجویان دانشگاهها و مراکز تربیت معلم و سایر علاقه‌مندان به اشتراک این مجلات می‌توانند جهت اشتراک هر چهار شماره از یک مجله در سال مبلغ ۴۰۰ ریال به حساب ۹۲۹ خزانه بانک مرکزی - قابل پرداخت در کلیه شعب بانک ملی - واریز و فیش آن را همراه با فرم تکمیل شده زیر به نشانی تهران، صندوق پستی شماره ۱۵۸۷۵/۳۳۳۱ دفتر امور کمک آموزشی - مرکز توزیع ارسال دارند. شماره تلفن مرکز توزیع: ۸۳۱۴۸۱

محل فروش آزاد  
الف - تهران:

- |   |  |
|---|--|
| ۱ - کتابفروشی شهید سید کاظم موسوی - اول خیابان ایرانشهر شمالی | ۳ - آذربایجان غربی (ارومیه) - مطبوعاتی زینالپور  |
| ۲ - فروشگاه انتشارات رشد - خیابان انقلاب بین ولی عصر و کالج   | ۴ - اصفهان - کتابفروشی مهرگان و کتابفروشی جنگل   |
| ۳ - مرکز نشر دانشگاهی - نمایشگاه دائمی کتاب                   | ۵ - مازندران (ساری) هماهنگی گروههای آموزشی استان |
| ۴ - نمایشگاه دائمی کتاب کودک - روبروی دانشگاه تهران           | ۶ - کرمان - بازار مطهری - فرهنگسرای زمین         |
| ۵ - کتابفروشی صفا - روبروی دانشگاه تهران                      | ۷ - خرم‌آباد - خیابان شهدای شرقی، کتابفروشی آسیا |
| ۶ - کویسکهای معتبر مطبوعات                                    | ۸ - مشهد - فروشگاه شماره یک انتشارات آستان قدس   |
| ۷ - شرکت کتاب طب و فن روبروی دانشگاه                          | ۹ - تبریز - کتابفروشی علامه دهخدا                |
| ۸ - کتابفروشی انجمن اسلامی دانشگاه تربیت معلم                 | ۱۰ - اصفهان - کتابفروشی رودکی                    |
- ب - شهرستانها:
- |  |                                   |
|--|-----------------------------------|
| ۱ - باخران - کتابفروشی دانشمند - خیابان مدرس پاساژ ارم | ۱۱ - رشت - کتابفروشی فرهنگستان    |
| ۲ - آذربایجان شرقی (تبریز) - مطبوعاتی ملازاده          | ۱۲ - گرگان - کتابفروشی جنگل       |
|  | ۱۳ - قم - کتابفروشی طوس           |
|  | ۱۴ - آستارا - کتابفروشی نیما      |
|  | ۱۵ - سقز - نمایندگی روزنامه کیهان |

توجه، دانشجویان مراکز تربیت معلم می‌توانند با ارسال فتوکپی کارت تحصیلی از ۵۰٪ تخفیف برخوردار شوند.



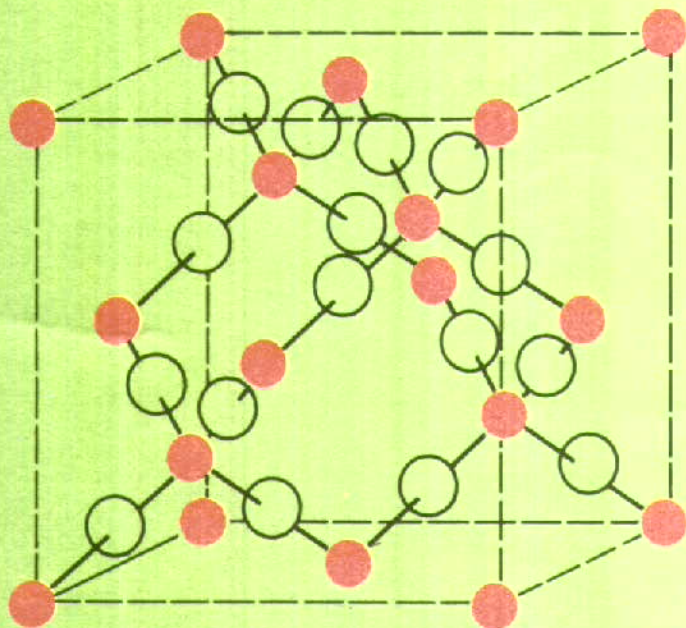
### فرم اشتراک مجلات رشد تخصصی

اینجانب \_\_\_\_\_ با ارسال فیش واریز مبلغ ۴۰۰ ریال، متقاضی اشتراک یکساله مجله رشد آموزش \_\_\_\_\_ هستم.

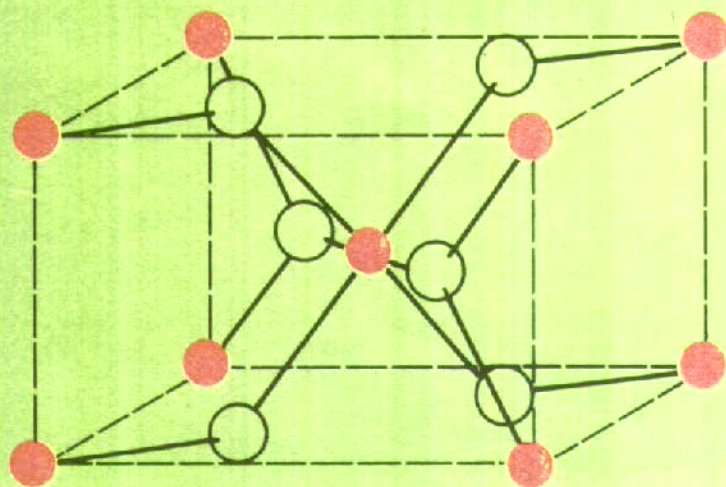
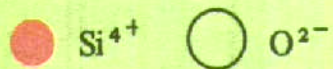
نشانی دقیق متقاضی: استان \_\_\_\_\_ شهرستان \_\_\_\_\_

کوچه \_\_\_\_\_ بلاک \_\_\_\_\_

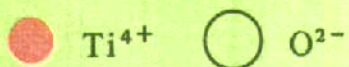
تلفن \_\_\_\_\_

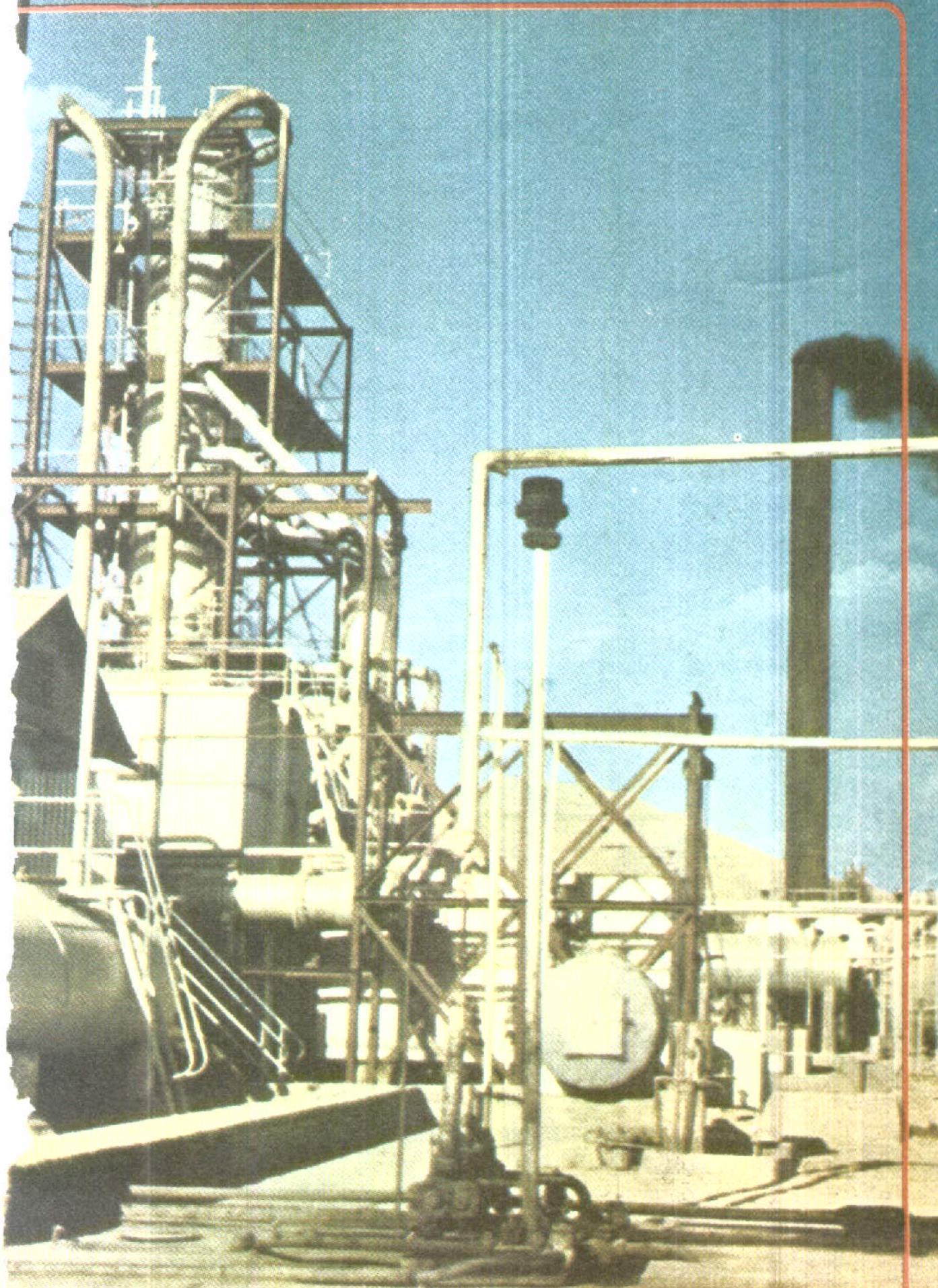


ساختمان کریستوبالیت (Cristobalite)  
TiO<sub>2</sub>



ساختمان روتیل (Rutile)





دستگاه تقطیر نفت شهر