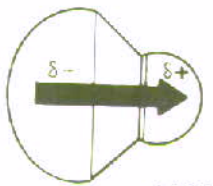
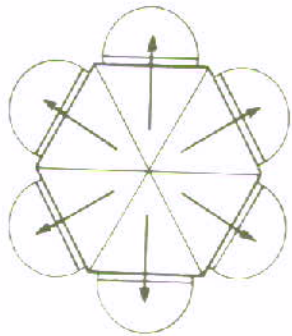




نمایش میدان الکتریکی  
در چند مولکول



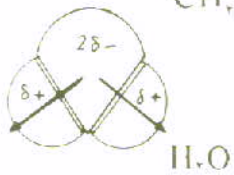
HCl



$C_6H_6$

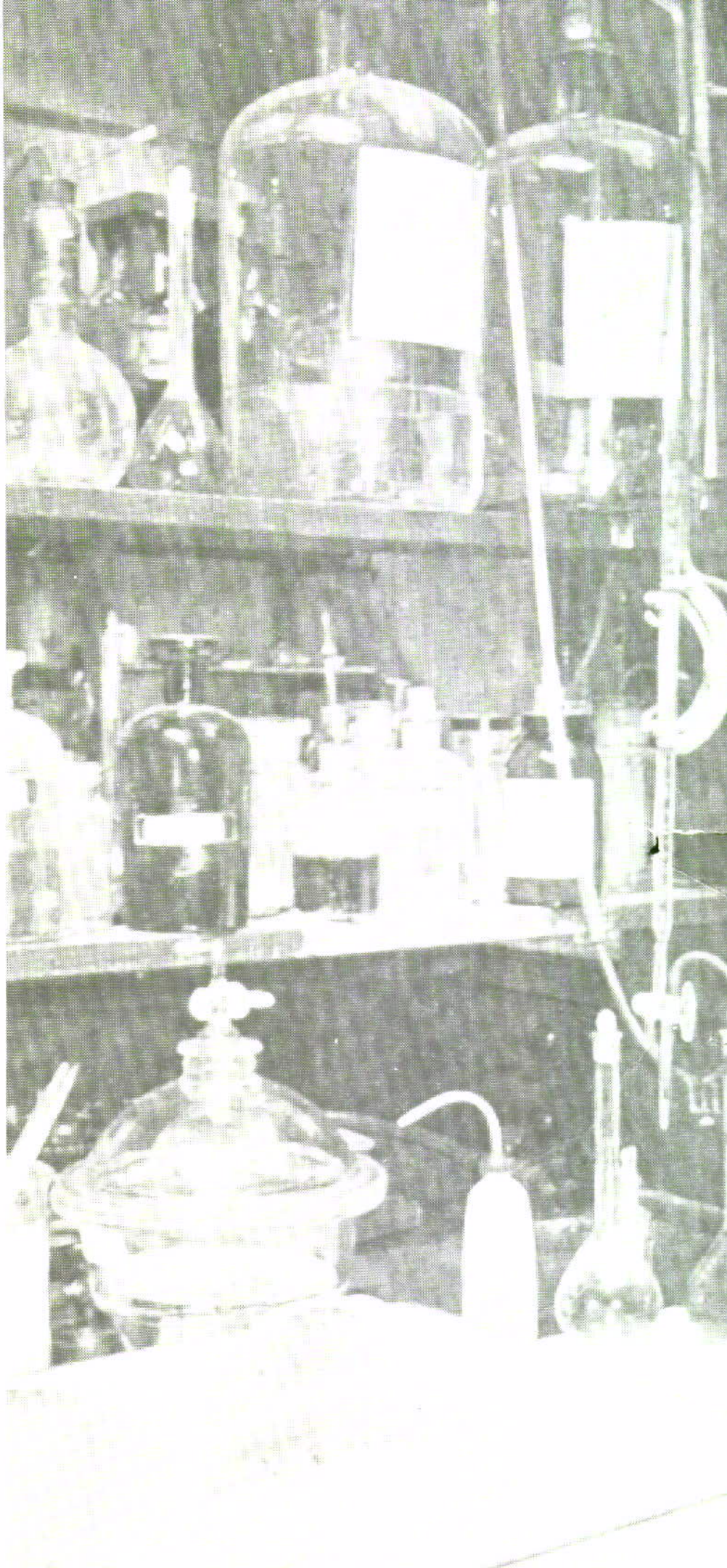


$CH_4$



$H_2O$

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





آموزش شیمی

سال اول شماره ۲ - زمستان ۱۳۶۳

تهیه و تنظیم : گروه شیمی دفتر تحقیقات و برنامه ریزی و تألیف کتابهای درسی سازمان پژوهش و برنامه ریزی آموزشی وزارت آموزش و پرورش  
تلفن ۴-۸۳۹۲۶۱ (داخلی ۴۲)

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

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

مرکز توزیع : تلفن ۸۳۱۴۸۱

سردبیر : سیدرضا آقا پور مقدم

صفحه آرا : شاهرخ خره غانی

تولید : معاونت فنی و هنری دفتر امور کمک آموزشی و کتابخانه ها

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



# سخنی چند با خوانندگان محترم

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

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

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

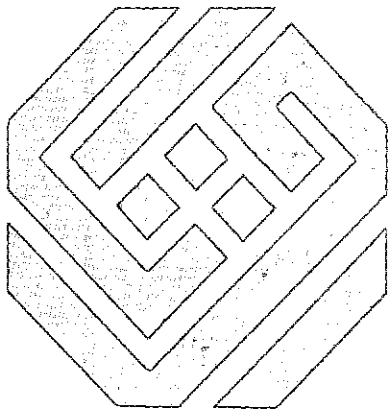
**یادآوری :** خواهشمند است کلیه مؤسسات دولتی دو نسخه از نشریات مربوط به شیمی را برای معرفی در مجله رشد آموزش شیمی به کتابخانه این مجله ارسال دارند.

شورای دبیران مجله رشد آموزش شیمی

# بخشی از گزارش

## دومین دوره کتاب سال

### جمهوری اسلامی ایران



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

نقل از نشریه وزارت اشداد اسلامی دهه فجر سال ۱۳۶۳

سردبیر

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

سید رضا آقا پودمقدم

## ارزانی نقل کرده اند :

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

رازی :

## جالینوس جهان اسلام

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

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

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

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

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

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

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

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

کتاب اقرا بادین : القرا بادین الکبیر. در اصول تداوی

است، کتاب القولنج که در باب قولنج است. کتاب السکنجبین

شرکت داشت عرضه می‌کرد. اگر نزد او پاسخ قانع کننده‌ای پیدا نمی‌کرد، به دیگری مراجعه می‌کرد و اگر پزشک بیماران و شاگردان بسیار پیچیده و دشوار بود خود رازی به حل مشکلات می‌پرداخت. رازی به دانشجویان پزشکی چنین توصیه کرده است: از کارهایی که برای دانشجویان این هنر (پزشکی) از ضروریات است این است که پیوسته همراه با استادان پزشکی بیمارستانها، بیمارخانه‌ها، شرایط و کیفیات ساکنان این مکانها را مورد توجه قرار دهد و حالتها و نشانه‌های موهود در بیماران را با آنچه که در کتابهای پزشکی در این باره خوانده است مقایسه کند و درستی و نادرستی آنها را دریابد. با چنین کارهایی است که دانشجوی پزشکی می‌تواند، در این هنر به مدارج عالی راه یابد. کسی که مشتاق آن است که یک پزشک حاذق و کارزدان باشد باید آنچه را گفته شد فراموش نکند و از آنچه که از او یک پزشک عادی می‌سازد دوری گزیند. اگر پزشک آنچه را گفت به کار بندد مداوی او در باره بیمار موفقیت آمیز خواهد بود. اگر این گفتار را فراموش کند او را بهره و نتیجه‌ای به مردم نیست و خدا از همه امور آگاه است.

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

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



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

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

رازی کربنات آمونیم را از نوشادر و کربنات سدیم راتیه کرده است. رازی برای تهیه آبهای تیز، زحمت کشید و در کتاب الاسرار در باب ماء الحاد یا مياة الحادة ۶۰ نوع آب تیز شرح داده است. این آبهای تیز اغلب فلزایی است و عامل مؤثر آن با آمونیاک یا نیترو کسیدهای فلزی فلزایی و قلیایی خاکی است و فقط دو آب ترش اسیدی در بین آنها وجود دارد. عامل ترشی آنها آب ماست (جوهر شیر)، آب نارنج (جوهر لیمو) است. از جوهرهای کانی، جوهر گوگرد، جوهر شوره و جوهر نمک در این آبها وجود ندارد.

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

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

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

کتاب دفع مضار الاغذیه: این کتاب در زمینه منافع غذاها و آشامیدنیها و دفع زیان آنها است. رازی در مقدمه این کتاب می گوید که این کتاب را بر دو مقاله مرتب ساختم، مقاله اول در زیان غذاها و طریقه جلوگیری از زیان آنها و مقاله دوم از قوانین کلی راجع به خوردن و آشامیدن و کیفیت و زیان آن است. این کتاب مربوط به بهداشت غذایی است که به سال ۱۳۳۳ ه ق در جشن بزرگداشت رازی در نوزده فصل توسط مرحوم دکتر سید عبدالعلی علوی به فارسی برگردانده شده است.

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

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

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

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

- رازی درباره اتم هم نظریه ای دارد که اربسیاری لحاظ به نظریه دموکریت (دیمقراطیس - Demokritos, Democrite)

Democrite, Democritus شباهت دارد وی به خاك، آب، هوا، آتش و عنصر سماوی معتقد بود به نظر رازی کلیه خواص عنصرها، سبکی، سنگینی، شفافیت، کدر بودن و غیره نتیجه نسبت بین ماده و خلأ است که در ترکیب عنصرهای مذکور وارد می شوند. خاك و آب عنصرهای غایب بوده و متمایل به بهمر کوزمین اند. در حالی که هوا و آتش که در آنها ذره های خلأ تسلط دارد به سوی بالا حرکت می کند. درباره عنصر سماوی که مخلوطی متعادل از ماده و خلأ است، باید گفت که حرکت دورانی از ویژگیهای آن است.



# گزارش

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

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

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



دکتر محمد رضا ملادی

# پیوندهای بین مولکولی

(قسمت دوم)

پیوند هیدروژنی ('Hydrogen bonding')

این مقاله

در ارتباط با کتابهای شیمی

کلاس دوم و چهارم تهیه شده

است.

## مقدمه - معرفی پیوند هیدروژنی

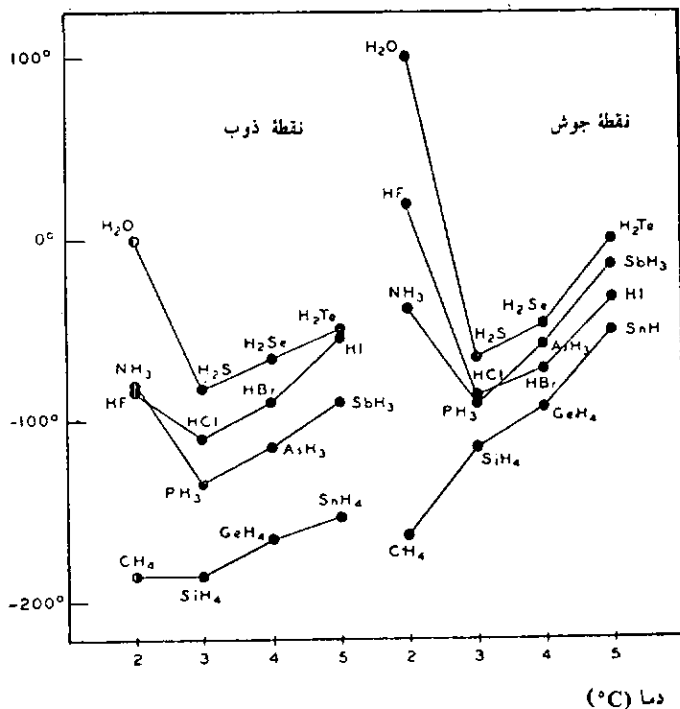
وجود خواص غیرعادی برخی از مواد در حالت جامد یا مایع از جمله بالا بودن نقطه ذوب و نقطه جوش، نشان می‌دهد که نیروهای جاذبه بین مولکولی در آنها به اندازه‌ای زیاد است که نمی‌توان آنها را به نیروهای واندروالسی و یا به تأثیرات متقابل دوقطبی - دوقطبی الکتریکی، که قویترین جزء نیروهای واندروالسی است، نسبت داد.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

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

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

شاید در نظر اول، تصور شود که علت این وضعیت غیر عادی به قطبیت نسبتاً زیاد این مولکولها که به ترتیب برابر

$1/47$  و  $1/84$  و  $1/182$  دهای می‌باشد، مربوط است. البته تا حدوی هم همین‌طور است. ولی بررسی دقیق این پدیده غیرعادی و نتایج حاصل از آن و تفاوت دور از انتظار خواص این ترکیبات، با خواص ترکیبات مشابه آنها، نشان می‌دهد که باید نیروی جاذبه قوی‌تر از نیروهای جاذبه دوقطبی - دوقطبی بین مولکولهای آنها برقرار باشد.



۱ - گاهی Hydrogen bond نیز گفته می‌شود.



بسیار الکترونگاتیو مولکول دیگری از آن ترکیب، تشکیل می‌دهد.

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

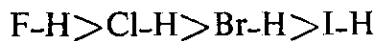
در مورد  $H \text{---} F$  ، ئیدروژن (یا  $H$ ) در نقش یک اسید لوئیس با قبول جفت الکترون غیر پیوندی اتم فلئور از مولکول دیگر، یک پیوند داتیو تشکیل می‌دهد. به عبارت دیگر اوربیتال غیر پیوندی دو الکترونی اتم فلئور با اوربیتال

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

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

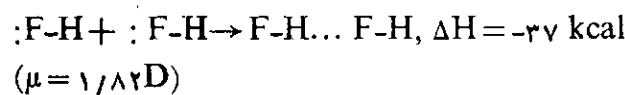


و یا در گروه هفتم به ترتیب:



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

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



$D = 1$  علامت اختصاری دبابی است.

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

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

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

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

## ۲- ماهیت پیوند ئیدروژنی

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

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

### انرژی پیوند نیدروژنی

پیوند نیدروژنی، پیوندی نسبتاً ضعیف است که انرژی آن در مواد مختلف معمولاً بین ۲ تا ۱۰ کیلوکالری برمول، یعنی در حدود  $\frac{1}{۲۰}$  متوسط انرژی پیوندهای کووالانسی (حدود ۴۰ تا ۲۰۰ کیلوکالری برمول) است، در جدول زیر انرژی چند نمونه از پیوند نیدروژنی گردآوری شده است:

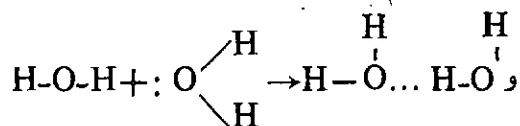
انرژی (کیلوکالری برمول)	پیوند نیدروژنی
۴/۸	O...H (در آب)
۶/۲	O...H (در انانل)
۷/	F...H (در فلورید نیدروژن)
۳/	N...H (در آمونیاک)

### توجه

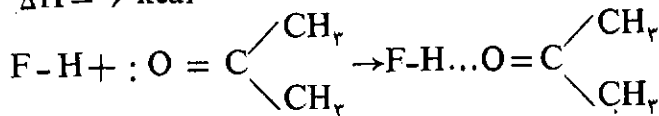
همانطوری که قبلاً اشاره شد، در صورتی پیوند نیدروژنی به حد اکثر پایداری خود می‌رسد که هر سه اتم شرکت کننده در تشکیل آن، در یک راستا قرار گیرند. در غیر این صورت (که معمولاً در حالت جامد پیش می‌آید) به علت افزایش دافعه الکتروستاتیکی، انرژی پیوند نیدروژنی کاهش می‌یابد.

### طول پیوند نیدروژنی

معمولاً طول پیوند نیدروژنی از طول پیوند کووالانسی



$$\Delta H = -۶ \text{ kcal}$$



$$\Delta H = -۱۱ \text{ kcal}$$

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

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

قابل توجه است که در مورد یون  $\text{HF}_4^-$ ، اتم نیدروژن، درست به فاصله مساوی از دو اتم فلور قرار دارد. از این رو، پیوند نیدروژنی را در این نوع موارد متقارن می‌نامند. با توجه به این واقعیت، نمی‌توان قبول کرد که یکی از پیوندهای H-F از طریق کووالانسی به وجود آمده و دیگری ماهیت الکتروستاتیکی داشته باشد. زیرا در آن صورت، نباید انتظار داشت که طول و یا انرژی دو نوع متفاوت از پیوند بین دو اتم با هم برابر باشد. در توجیه این مطلب، می‌توان از تعبیری به عنوان رزونانس (پیوند کووالانسی غیرمستقر) به صورت زیر، کمک گرفت:



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

ملاحظه می‌شود که نتیجه حاصل با مقدار تجربی (یعنی ۰-۶ کیلوکالری برمول) تا حدودی هم‌آهنگی دارد. با توجه به اینکه اثر همپوشانی و اثر رزونانس، یکدیگر

را خنثی می‌کنند، می‌توان به این نتیجه رسید که:

پیوند نیدروژنی به طو دافعه ماهیت الکتروستاتیکی دارد.



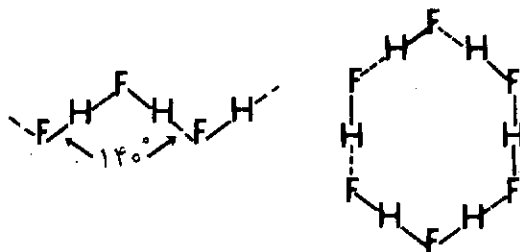
می‌توان دوشروط اساسی زیر را، برای تشکیل پیوند ئیدروژنی نسبتاً پایدار، در نظر گرفت.

۱- بالا بودن الکترونگاتیوی اتمهای X و Y : مثلاً اتم فلئوئور که الکترونگاتیوترین اتمهاست، قویترین پیوند ئیدروژنی را تشکیل می‌دهد و یا اکسیژن که الکترونگاتیوتر از نیتروژن است، پیوند ئیدروژنی قویتری نسبت به نیتروژن تشکیل می‌دهد.

۲- کوچک بودن اتمهای X و Y : مثلاً دو اتم نیتروژن و کلر، الکترونگاتیوی برابر دارند، ولی چون اتم کلر از اتم نیتروژن بزرگتر است، برخلاف نیتروژن، کلر نمی‌تواند پیوند ئیدروژنی با پایداری قابل توجهی، تشکیل دهد.

### جهت‌دار بودن پیوند ئیدروژنی

بررسیهای انجام شده، به ویژه در حالت جامد، نشان می‌دهد که پیوند ئیدروژنی در راستای معینی تشکیل می‌شود. یعنی اتم Y در راستایی که همان راستای اوربیتال هیبریدی غیر پیوندی اتم X است، به آن نزدیک می‌شود. بر همین اساس است که می‌توان آرایش ۴ وجهی مولکولهای آب را در یخ، زیگ-زاگی بودن ساختمان  $(HF)_n$  و یا حلقوی بودن ساختمان  $(HF)_6$  را توجیه کرد :



### بررسی تأثیر پیوند ئیدروژنی در خواص فیزیکوشیمیایی اجسام

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

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

ب- پیوند ئیدروژنی بین دو عامل در يك مولکول از

مشابه خود، بیشتر است. ولی در موارد استثنایی مثلاً در یون  $HF_4^-$  که قبلاً اشاره شد، طول پیوند ئیدروژنی و کووالانسی با هم برابر است و اتم ئیدروژن به فاصله مساوی از دو اتم فلئوئور قرار دارد (پیوند ئیدروژنی متقارن) البته در مواردی که آنیون، یون  $CH_3COO^-$  و یا  $C_6H_5COO^-$  باشد نیز همین وضعیت وجود دارد. در جدول زیر، فاصله دو اتم X و Y، طول پیوند کووالانسی X-H و طول پیوند ئیدروژنی H...Y (برحسب آنگسترم) داده شده است:

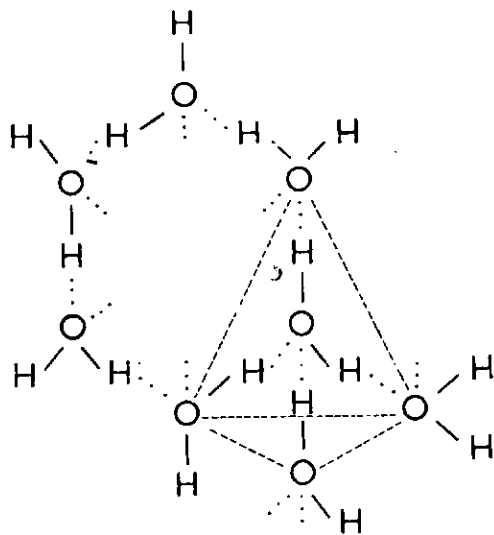
طول پیوند H...Y	طول پیوند X-H	فاصله X-H...Y	X-H...Y
۱/۲	۱/۲	۲/۴	F-H...F
۱/۷	۱/۰	۲/۷	O-H...O
۱/۷	۱/۰	۲/۷	O-H...F
۱/۹	۰/۹	۲/۸	O-H...N
۲/۲	۰/۹	۳/۱	O-H...Cl
۲/۰	۰/۹	۲/۹	N-H...O
۱/۹	۰/۹	۲/۸	N-H...Cl
۲/۴	۰/۹	۳/۳	N-H...Cl
۲/۲	۰/۹	۳/۱	N-H...N
۲/۴	۱/۰	۳/۴	N-H...S
۲/۳	۱/۲	۳/۲	C-H...O

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

### شرایط تشکیل پیوند ئیدروژنی

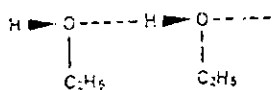
با توجه به آنچه گفته شد، براساس مقایسه طول ویا انرژی پیوند ئیدروژنی با الکترونگاتیوی و حجم نسبی اتمها،

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



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

مثلا در مورد اتانل، تشکیل پیوند ئیدروژنی را می‌توان به صورت زیر نشان داد:



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

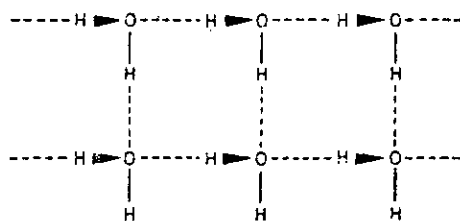
ماده‌ای تشکیل می‌شود که در این حالت آنرا پیوند ئیدروژنی درون مولکولی (Intra-molecular. H.B.) می‌نامند.

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

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

**مثال ۱ -** پیوند ئیدروژنی در فلئورید ئیدروژن که قبلاً به آن اشاره شد.

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



طول پیوند  $O \cdots H$  برابر  $1/7 \text{ \AA}$  است که از طول پیوند کووالانسی  $O-H$  که حدود  $1 \text{ \AA}$  است بیشتر می‌باشد، و انرژی آن برابر  $4/8$  کیلوکالری بر مول است.

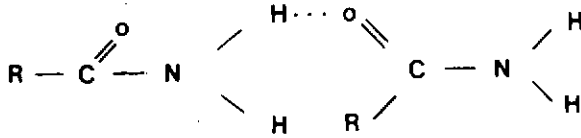


نسبت داد به همین علت نقطه جوش تری متیل آمین ( $4^{\circ}\text{C}$ ) کمتر از نقطه جوش متیل آمین ( $7^{\circ}\text{C}$ ) است.

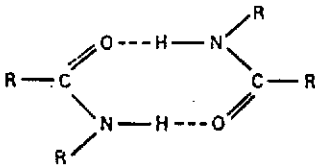
**مثال ۶-** تشکیل پیوند نیدروژنی در آمیدها - اصولاً

O  
||  
R-C-N

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



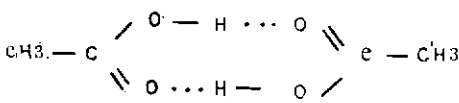
در آمیدهای استخلافی امکان تشکیل مولکول دیمر وجود دارد:



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

**مثال ۷-** تشکیل پیوند نیدروژنی در اسیدهای کربوکسیلیک-

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

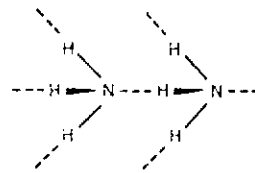


(البته در محلول آبی، مولکول های اسید، ترجیحاً با مولکولهای آب پیوند نیدروژنی برقرار می کنند) فاصله بین دو اتم اکسیژن ( $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ) از  $2.76\text{\AA}$  (در اسید استیک) تا  $2.58\text{\AA}$  (در اسید فرمیک) تغییر می کند.

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

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

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



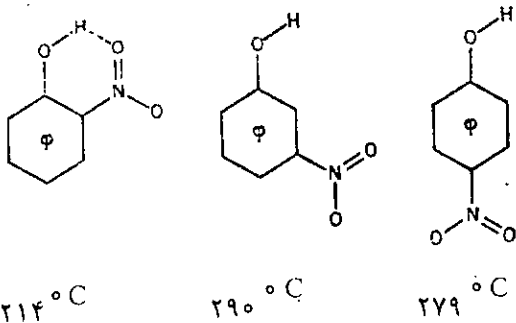
طول پیوند نیدروژنی در آمونیاک برابر  $2.2\text{\AA}$  و انرژی پیوندی آن ۳ کیلوکالری بر مول است.

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

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

در این حالت برعکس حالت تشکیل پیوند ئیدروژنی بین مولکولی، به‌علت حذف و یا کاهش خصلت مربوط به عوامل اکسیژن‌دار یا ئیدروژن‌دار مولکول و درگیر شدن آنها در حلقه درون مولکولی، بسیاری از خواص جسم که در ارتباط با بر قراری پیوند بین مولکولهای آن ماده با یکدیگر و یا بین مولکولهای آن ماده و مولکولهای حلال قطبی به‌ویژه آب، می‌باشد، تخفیف می‌یابد. مثلاً قابلیت انحلال ماده در آب و یا در حلالهای قطبی دیگر کاهش می‌یابد ولی در حلالهای غیرقطبی افزایش می‌یابد. همچنین وزن حجمی و نقطه جوش ماده کاهش یافته و در مقابل فراریت و فشار بخار آن افزایش می‌یابد.

**مثال ۱ - تشکیل پیوند ئیدروژنی درون مولکولی در نیتروفل - بررسی‌های تجربی نشان می‌دهد که ایزومرات تو - نیتروفل از دوایزومر دیگر خود فرارتر و زود جوش‌تر است و حلالیت آن نیز در آب از دوایزومر دیگر کمتری در حلالهای غیرقطبی بیشتر است. این موضوع را می‌توان به سهولت تشکیل پیوند ئیدروژنی درون مولکولی دوایزومرات تو (به‌علت نزدیکی بودن دو عامل) و مشکلتر بودن و یا عدم امکان تشکیل چنین پیوندی در ایزومر متا و یا پارا نسبت داد که به‌علت درگیر شدن عوامل موجود در مولکول در پیوند ئیدروژنی، پیوند بین مولکولی**



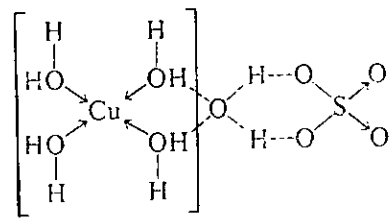
با مولکولهای دیگر و از جمله با مولکول آب را مشکل و یا غیر ممکن می‌سازد که این عمل باعث کاهش جرم حجمی، افزایش

پیوند ئیدروژنی قدرت نسبتاً زیادی دارد و اتم ئیدروژن تقریباً به‌فاصله مساوی از اتمهای اکسیژن قرار دارد. علت آنرا این‌طور می‌توان توجیه کرد که نبودن عامل  $\text{CH}_4$  و از بین رفتن اثر القایی مثبت آن، موجب می‌شود که الکترونگاتیوی کربن افزایش یافته و موجب افزایش قطبیت پیوند  $\text{C}=\text{O}$  می‌شود.

### تشکیل پیوند ئیدروژنی در بلورهای ئیدراته

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

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



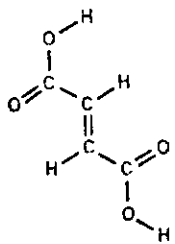
جالب توجه است که  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  کاملاً پایدار است. ولی  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4 \cdot \text{NH}_3$  یا  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5] \text{SO}_4$  پایدار نیست و شناخته نشده است. زیرا،  $\text{NH}_3$  برعکس آب نمی‌تواند بایون سولفات دو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

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

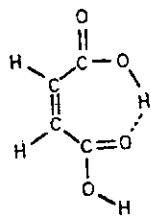


Ka <sub>۲</sub>	Ka <sub>۱</sub>	نام اسید	فرمول مولکولی اسید
$۴/۱ \times ۱۰^{-۵}$	$۹/۶ \times ۱۰^{-۴}$	اسید فوماریک	HOOC-CH=CH-COOH (ترانس)
$۵/۹ \times ۱۰^{-۷}$	$۱/۲ \times ۱۰^{-۲}$	اسید مالتیک	HOOC-CH=CH-COOH (سیس)
$۱/۵۲ \times ۱۰^{-۵}$	$۳/۱ \times ۱۰^{-۴}$	اسید فتالیک	HOOC-C <sub>6</sub> H <sub>۴</sub> -COOH (پارا)
$۳/۶ \times ۱۰^{-۶}$	$۱/۲ \times ۱۰^{-۲}$	اسید فتالیک	HOOC-C <sub>6</sub> H <sub>۴</sub> -COOH (ارتو)

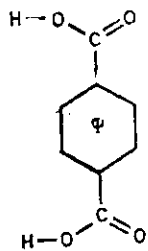
این پدیده را می‌توان چنین توجیه کرد که مطابق شکل‌های زیر، در اسید مالتیک و اسید ارتوفتالیک، به علت نزدیک بودن دو عامل اسیدی در مولکول، امکان تشکیل پیوند ئیدروژنی درون مولکولی وجود دارد. این عمل باعث می‌شود که یکی از عوامل OH به‌طور آزاد در مولکول باقی بماند و قطبیت آن



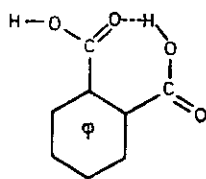
اسید فوماریک  
«بدون پیوند ئیدروژنی»



اسید مالتیک  
(با پیوند ئیدروژنی)



اسید پارافتالیک  
«بدون پیوند ئیدروژنی»



اسید ارتوفتالیک  
«با پیوند ئیدروژنی»

افزایش یافته و آسانتر به صورت یونی تفکیک حاصل کند. از اینرو تفکیک مرحله اول اسید بهتر انجام می‌گیرد. ولی به علت درگیر بودن عامل OH دوم، مولکول در پیوند ئیدروژنی درون مولکولی، آزاد شدن و تفکیک یونی آن مشکلتر می‌باشد. از

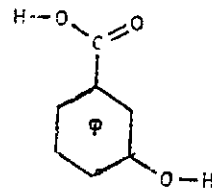
اینرو، تفکیک مرحله دوم اسید نسبتاً به سختی صورت می‌گیرد. در نتیجه نسبت ثابت تفکیک مرحله اول به ثابت تفکیک مرحله دوم بسیار زیاد است. اما در مورد اسید فوماریک و اسید پارافتالیک

فراریت و کاهش حلالیت ایزومر ارتو در آب، نسبت به دو ایزومر دیگر می‌شود.

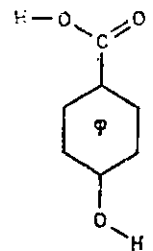
قابل توجه است که در مورد ایزومرهای

(نیترو فئات متیل)، به علت اینکه بنیان متیل قادر به تشکیل پیوند با عامل NO<sub>۲</sub> در مولکول نیست، سه ایزومر از نظر نقطه جوش و حلالیت در حلالها، تفاوت محسوسی با یکدیگر ندارند.

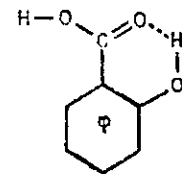
**مثال ۲ -** تشکیل پیوند ئیدروژنی درون مولکولی در اسید ئیدروکسی بنزوئیک - بررسی‌های تجربی نشان می‌دهد که ایزومر ارتو ئیدروکسی بنزوئیک، در حلالهای کم قطبی مانند اتر، بیشتر در حلالهای قطبی نظیر آب، بسیار کمتر از دو ایزومر دیگر حل می‌شود. این پدیده را می‌توان به امکان تشکیل پیوند ئیدروژنی درون مولکولی در ایزومر ارتو و درگیر شدن عوامل فنلی و اسیدی در این پیوند نسبت داد:



اسید متا ئیدروکسی  
بنزوئیک



اسید پارا ئیدروکسی  
بنزوئیک



اسید ارتو ئیدروکسی بنزوئیک  
(اسید سالیسیلیک)

**مثال ۳ -** تشکیل پیوند ئیدروژنی درون مولکولی در اسیدهای دی کربوکسیلیک - با بررسی مقادیر ثابتهای تفکیک چهاردی اسید کربوکسیلیک که در جدول زیر گردآوری شده است،

به وضوح می‌توان دریافت که نسبت  $\frac{ka_1}{ka_2}$  در مورد اسید

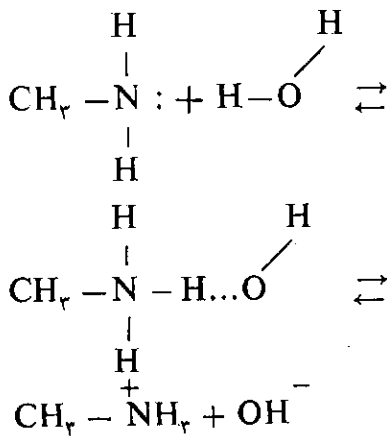
مالتیک و اسید ارتوفتالیک از نسبت  $\frac{ka_1}{ka_2}$  در مورد اسید

فوماریک (ایزومر اسید مالتیک) و یا اسید پارافتالیک، حدود ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ مرتبه بزرگتر است.

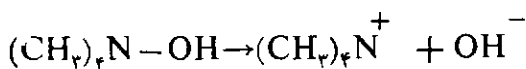
بر همین اساس است که انحلال الکل در آب (یا عمل اختلاط الکل و آب) ، معمولاً عملی گرمازا بوده و با کاهش حجم همراه است. البته این وضعیت ممکن است بر حسب نسبت مقدار آب و الکل تغییر کند. مثلاً مخلوط ۴/۹۴ درصد الکل و ۶/۵ درصد آب دارای فشار بخار بیشتری از الکل خالص است و آزئوتروپی تشکیل می‌دهد که در  $78^{\circ}\text{C}$  (یعنی  $5/5^{\circ}\text{C}$  زودتر از الکل خالص) می‌جوشد. این موضوع نشان می‌دهد که در این شرایط، تمایل به تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکولهای آب و الکل، از تمایل به تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکولهای آب و یا مولکولهای الکل کمتر است.

### تأثیر پیوند هیدروژنی در خصلت بازی آمین‌ها.

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



یعنی در محلول حاصل هم مولکول آمین و هیدروکسید آمونیم و هم مقداری یونهای  $\text{OH}^-$  و  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  وجود دارد. ولی به‌عادت امکان تشکیل پیوند هیدروژنی بین یونهای  $\text{OH}^-$  و  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ، غلظت یون هیدروکسید چندان زیاد نیست ولی اگر به تدریج هیدروژنهای آمونیاک توسط بنیان متیل استخلاف شود، امکان تشکیل این پیوند هیدروژنی کاهش می‌یابد تا این که در یون تترامیل آهونیم به صفر تقلیل می‌یابد. در نتیجه، یون  $\text{OH}^-$  در آن کاملاً آزاد می‌شود و خاصیت بازی محلول آن به شدت افزایش می‌یابد.



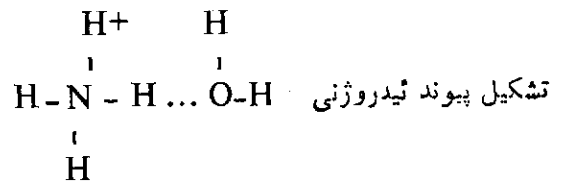
بر همین اساس بود که در سال ۱۹۱۲ مور (Moore) و وین‌میل (Vinmill) امکان تشکیل پیوند هیدروژنی را پیشنهاد کرده بودند.

که امکان تشکیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی در آنها وجود ندارد، هر دو عامل  $\text{OH}$ ، آزاد می‌باشد ولی به‌عادت اینکه قطبیت پیوند  $\text{OH}$  - نسبتاً کم است، تفکیک مرحله اول چندان آسان نیست اما به‌عادت اینکه دومین عامل، عامل  $\text{OH}$  نیز نسبتاً آزاد است، تفکیک مرحله دوم چندان مشکل نمی‌باشد. از اینرو، تفاوت ثابتهای  $k_{a1}$  و  $k_{a2}$  در این دو اسید نسبتاً کمتر است تا در اسید مالئیک و یا در اسید ارتوتالئیک.

تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکولهای دو ماده متفاوت - تأثیر پیوند هیدروژنی در انحلال مواد در آب.

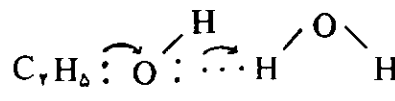
پیوند هیدروژنی نه تنها بین مولکولهای يك نوع ماده، بلکه بین مولکولهای دو ماده متفاوت که توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی را داشته باشند، نیز برقرار می‌شود. اصولاً انحلال بسیاری از مواد را در آب و یا حلالیت بسیار زیاد برخی از مواد در آب را می‌توان به تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکولهای آب و مولکولهای آن مواد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

یونهای سولفات، نترات،... و یا نمکهای آمونیم ( $\text{NH}_4^+$ ) اصولاً محلول بودن تقریباً تمام نمکهای آمونیم در آب را به



مربوط می‌دانند.

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



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

# اطلاعات کلی پیرامون سلولهای الکتروشیمیایی

دکتر حسین آقائی

قسمت دوم

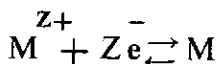
مرور کوتاهی بر انواع الکترودها و انواع پیلهای الکتروشیمیایی

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

## الکترودهای نوع اول:

الکترودهای نوع اول ممکن است فلزی یا غیر فلزی

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



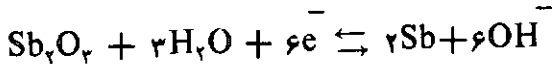
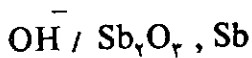
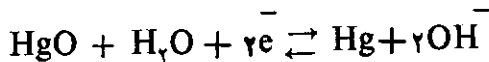
الکترودهای غیر فلزی نوع اول به صورت  $Me / Me^{Z-}$  معرفی

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

## تقسیم بندی الکترودها

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





به آسانی می‌توان دریافت که در الکترودهای نوع اول، هر الکتروود شامل یک ماده شیمیایی است که در تماس با یک نوع یون می‌باشد. درحالی‌که در الکترودهای نوع دوم یا سوم هر الکتروود شامل دو یا سه ماده شیمیایی است که آنها نیز در تماس با یک نوع یون شرکت‌کننده در واکنش الکتروودی می‌باشند.

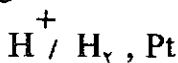
پتانسیل الکتروکی الکترودهای نوع دوم غالباً مقادیر ثابت و پایداری بوده و به آسانی قابل اندازه‌گیری و قابل تکرار می‌باشد. از همین نظر، می‌توان از آنها به عنوان الکترودهای رفرنس استفاده نمود. البته باید در نظر داشت که الکترودهیدروژن به عنوان الکتروود رفرنس اصلی بوده و الکترودهای نوع دوم به شرح بالا در ردیف الکترودهای رفرنس ثانوی می‌باشند.

### الکترودهای گازی

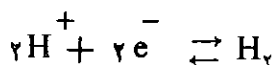
یک الکتروود گازی از یک تیغه فلزی که در تماس با یک گاز و یونهای آن در محلول است، تشکیل می‌شود. در اینجا تیغه فلزی فقط به عنوان رسانای الکتروسیته عمل می‌کند و در واکنش الکتروودی شرکتی ندارد. فاز به کار رفته بایستی به عنوان کاتالیزور بتواند واکنش الکتروودی را که با شرکت گاز مورد نظر و یونهای مربوط به آن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

### الکتروود هیدروژن

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

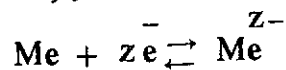


نیم واکنش الکتروودی آن عبارت است از:



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

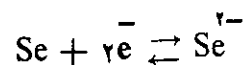
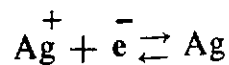
می‌شوند و واکنش الکتروودی آنها مانند زیر است:



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

الکتروود Ag / Ag<sup>+</sup> نمونه‌ای از الکترودهای فلزی نوع

اول است و الکتروود Se<sup>2-</sup> / Se نمونه‌ای از الکترودهای غیر فلزی نوع اول می‌باشد. واکنش الکتروودی آن دو به ترتیب به صورت زیر است:



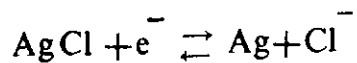
### الکترودهای نوع دوم:

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

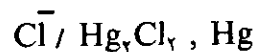
الکتروود نقره - کلرید نقره یک الکتروود نوع دوم است. برای تهیه این الکتروود، یک تیغه نقره‌ای را با کلرید نقره اندود داده و سپس آنرا در محلول KCl یا NaCl قرار می‌دهند. این الکتروود را به صورت زیر معرفی می‌نمایند:



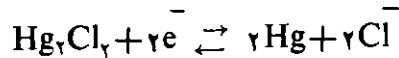
واکنش الکتروودی آن عبارت است از:



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

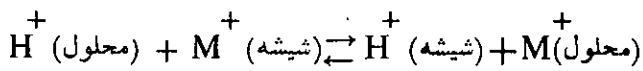


واکنش الکتروودی آن عبارت است از:



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

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



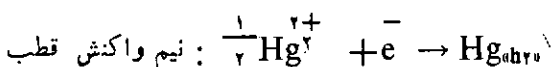
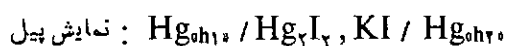
یون  $M^+$  می تواند یکی از یونهای لیتیم، سدیم و پتاسیم باشد.

### انواع پیلهای الکتروشیمیایی

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

### پیلهای فیزیکی

جنس الکتروودهای به کار رفته در يك پیل فیزیکی، از يك نوع ماده شیمیایی است و تفاوت آنها تنها در یکی از خواص فیزیکی آنها است. برای مثال، اگر دو ستون جیوه به ارتفاعهای مختلف در تماس با يك محلول الکتروولیت مناسب مثلا  $Hg_2I_2$  باشند، يك پیل فیزیکی را به وجود می آورند. ستون بلندتر قطب منفی و ستون کوتاه تر قطب مثبت پیل می شود. نیم واکنشهای چنین پیلی به صورت زیر است:



$h_1 > h_2$  ارتفاع ستون جیوه را می رساند و داریم  $h_1 > h_2$  نیروی الکتروموتوری پیلی از این نوع، در موقعی که اختلاف ارتفاع دو ستون جیوه در حدود ۱۱۳ سانتیمتر باشد، در حدود ۲۱ میکروولت است.

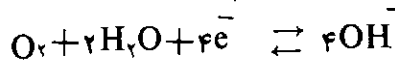
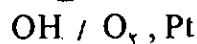
نوعی دیگر از پیلهای فیزیکی آن است که دو الکتروود به کار رفته در آنها از آلوتروپهای مختلف ایک عنصر باشد. این دو الکتروود با محلول یا مذاب یکی از نمکهای آن عنصر در تماس می باشند. نمایش این نوع پیلها به صورت زیر است:



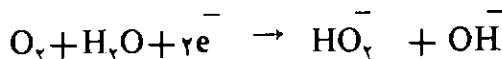
به عنوان مثال  $M\beta$  و  $M\alpha$  آلوتروپهای يك فلز هستند و  $MA$  نمکی از آن فلز می باشد.

### الکتروود اکسیژن

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

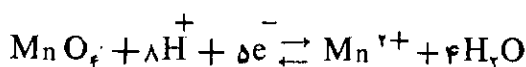
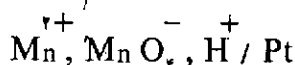
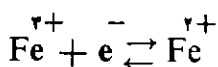
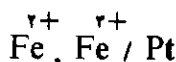


برخی از پژوهشگران نشان داده اند که علاوه بر نیم واکنش بالا، نیم واکنش زیر نیز در الکتروود اکسیژن انجام می گیرد:



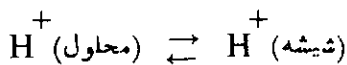
### الکتروودهای اکسایش - کاهش

هرگاه يك تیغه پلاتینی را در محلولی که دارای دو نوع یون از يك عنصر است، قرار دهند، از آن يك الکتروود اکسایش - کاهش به دست می آید. عدد اکسایش عنصر مورد نظر در دو یون به کار رفته متفاوت از هم می باشد. برای مثال از قرار دادن تیغه پلاتینی در محلول دارای یونهای  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$ ، يك الکتروود اکسایش - کاهش حاصل می شود. به همین ترتیب از قرار دادن يك تیغه پلاتینی در محلول اسیدی و دارای یونهای  $Mn^{2+}$  و  $MnO_4^-$ ، يك الکتروود اکسایش - کاهش به وجود می آید. نمایش الکتروودهای یاد شده و نیم واکنشهای هر يك از آنها به ترتیب، به شرح زیر است:



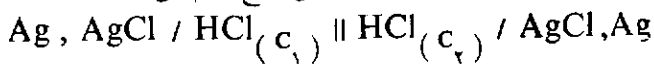
### الکتروود شیشه ای

الکتروود شیشه ای از نوعی شیشه خاص ساخته می شود. این الکتروود وقتی در تماس با محلول مورد آزمایش قرار می گیرد، می تواند، با آن یونهای  $H^+$  مبادله نماید. در نیم واکنش الکتروود شیشه ای، برخلاف الکتروودهای قلیایی، الکتروونی مبادله نمی شود و به جای آن مبادله یونهای  $H^+$  صورت می گیرد.



در الکتروود شیشه ای، علاوه بر مبادله یونهای  $H^+$ ، ممکن است

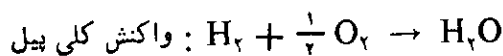
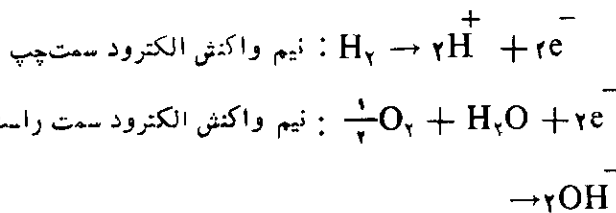
پیل زیر نیز یک پیل غلظتی نوع دوم می باشد:



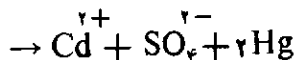
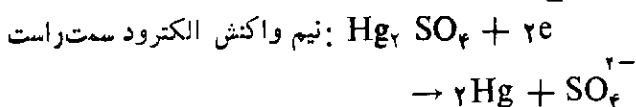
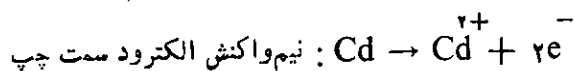
### پیل‌های شیمیایی

پیل‌های شیمیایی خود به ساده و پیچیده تقسیم می شوند.

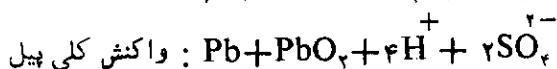
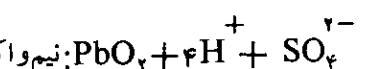
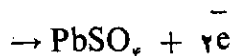
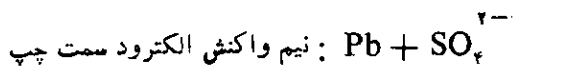
یک پیل شیمیایی ساده آن است که یکی از الکترودهای آن نسبت به کاتیون موجود در الکترولیت پیل، و الکترود دیگر نسبت به آنیون آن الکترولیت برگشت پذیر باشد. پیل شیمیایی زیر نمونه‌ای از پیل‌های شیمیایی ساده است:



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



باتریهای سربی نیز در ردیف پیل‌های شیمیایی ساده می باشند:



در پیل‌های شیمیایی پیچیده شرایط بالا برقرار نیست.

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

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

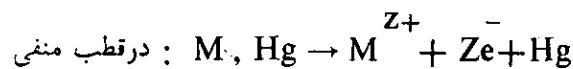
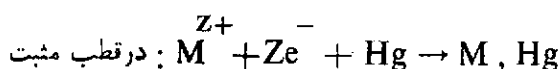
### پیل‌های غلظتی

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

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



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



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



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



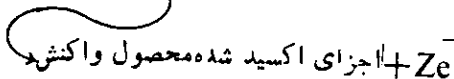
بوده و شاید کمتر از ۱۰٪ آن باشد.

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

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

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

ماده سوختی: نیم واکنش آندی



اجزای احیا شده محصول واکنش → ماده اکسیدکننده: نیم واکنش کاتدی

اجزای احیا شده محصول واکنش

الکترونها حاصل از طریق مدار خارج به سمت کاتد روانه می‌شوند و در بین راه، کار الکتریکی لازم را انجام می‌دهند. کارماکزیمومی (Wel(max)) که از صورت گرفتن واکنش پیل حاصل می‌شود، برابر است با:

$$Wel(max) = -\Delta G$$

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

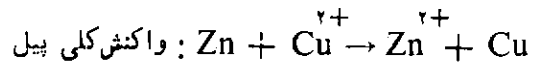
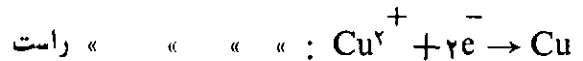
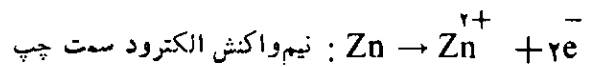
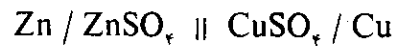
$$Wel(max) = -\Delta G = +ZFE$$

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

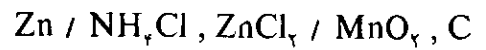
$$F = 1.6022 \times 10^{-19} \times 6.02 \times 10^{23} \\ = 96485 \text{ C/mole}$$

علاوه بر آن می‌دانیم:

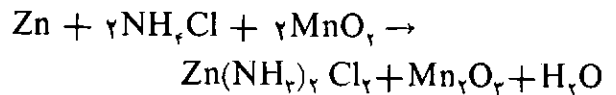
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = Q_p - T\Delta S$$



پیل لکلانسه نیز یک پیل شیمیایی غیر ساده می‌باشد.



واکنش کلی این پیل ممکن است به صورت زیر باشد:



### پیل‌های سوختی (Fuel cells)

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

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

انرژی الکتریکی → انرژی مکانیکی → گرما → انرژی شیمیایی

در هر یک از مراحل تبدیل انرژی به شرح بالا، مقداری

از انرژی تلف می‌شود، به طوری که انرژی الکتریکی حاصل از مرحله (III)، در مقایسه با انرژی شیمیایی اولیه، ناچیز

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

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

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

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

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

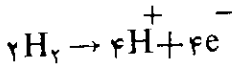
۱- توان الکتریکی پیل علاوه بر نیروی الکتروموتوری آن، بایستی در حدی باشد که کار پیل از نظر اقتصادی مقرون به صرفه باشد برای افزایش توان الکتریکی پیل، بایستی از کاتالیزورهای مناسب استفاده نمود و علاوه بر آن سطح الکترودها را هم تا آنجا که ممکن است افزایش داد. امروزه با استفاده از آندهای هیدروکربنی، پیل‌هایی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

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

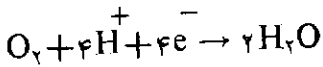
نیم واکنشهای یک پیل سوختی هیدروژن - اکسیژن که

اسیدی می‌باشد، به شرح زیر است:

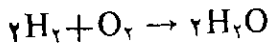
الکترولیت آن محلول یک نیم واکنش آندی



نیم واکنش کاتدی

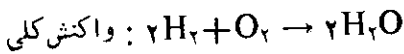
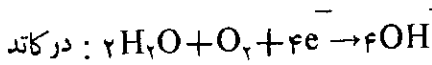
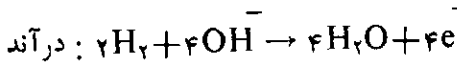


در نتیجه واکنش کلی پیل عبارت است از:

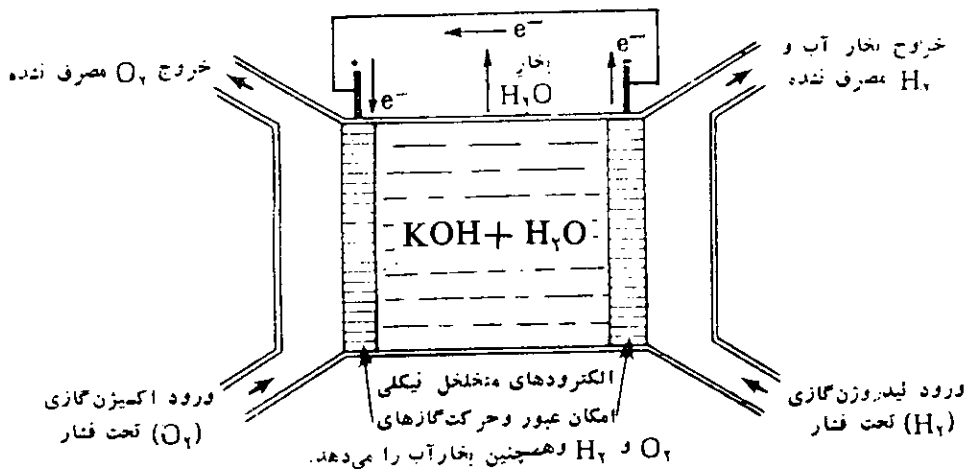


نیروی الکتروموتوری تعادلی این پیل برابر با  $1/229$  ولت می‌باشد.

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



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



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

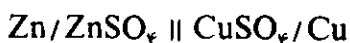
به عنوان نتیجه کلی می توان انتظار داشت که در آینده از پیلهای سوختی، به میزان بسیار گسترده ای در راه تأمین انرژی الکتریکی از انرژی شیمیایی ذخیره شده، در مواد سوختی، استفاده شود. در این میان، ممکن است که از اکسیداسیون باقیمانده جانوران و گیاهان دریایی توسط آنزیمها، برای این منظور استفاده شود.

### برخی قراردادهای بین المللی درباره الکترودها و پیلهای الکتروشیمیایی:

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

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

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



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

واکنش	$\Delta G^\circ \text{ KJ/mole}$	$\Delta H^\circ \text{ KJ/mole}$	دک E
$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	-۲۳۷/۲	-۲۸۵/۹	۱/۲۲۹
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-۸۱۸/۰	-۸۹۰/۴	۱/۰۶۰
$\text{CH}_3\text{OH} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-۷۰۶/۹	-۷۶۴/۰	۱/۲۲۲
$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	-۱۳۷/۳	-۱۱۰/۵	۰/۷۱۲

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

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

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

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



کننده در واکنش الکترودی برابر با واحد باشد. و هرگاه این اجزا» به صورت گاز باشند، فشار هریک از آنها برابر با يك اتمسفر باشد.

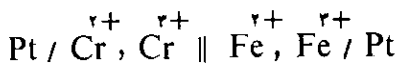
در موقع معرفی يك پیل، قاعده آن است که قطب منفی آن را درست چپ و قطب مثبت آن را درست راست بنویسند. باین حساب، نیروی الکتروموتوری هر پیل (E) برابر است با:

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

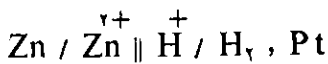
(چپ) (راست) (قطب منفی) (قطب مثبت) (پیل)

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

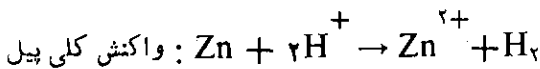
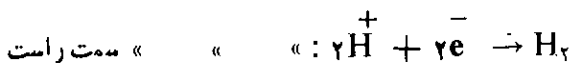
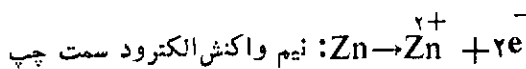
برای مثال فرض کنیم، بخواهیم پیل حاصل از دو نیم پیل  $\text{Pt} / \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$  و  $\text{Pt} / \text{Cr}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$  را نشان دهیم. از آنجا که تجربه نشان می دهد که نیم پیل  $\text{Pt} / \text{Cr}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$  قطب منفی پیل حاصل را تشکیل می دهد، بایستی آنرا درست چپ و الکتروود دیگر را درست راست نوشت.



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

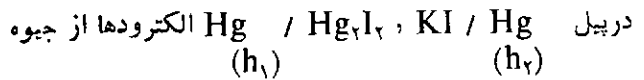
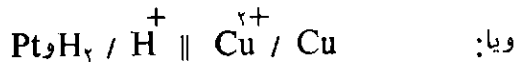
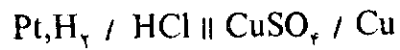


بر اساس گفته های بالا به شرح زیر است:



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

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



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

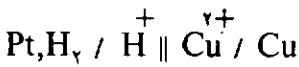
در پیل:  $\text{Pb} / \text{PbSO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{PbO}_2, \text{Pb}$  الکتروود سمت چپ شامل سرب و سولفات سرب است که توسط يك کاما از هم جدا شده اند. محلول الکتروولیت برای هر دو الکتروود، محلول اسید سولفوریک است. و الکتروود سمت راست از دی اکسید سرب و سرب است که آنها نیز توسط يك کاما از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

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

برای تعیین پتانسیل الکتروودی الکتروود دیگر، بایستی آنرا در ارتباط با الکتروود استاندارد هیدروژن قرار داد، تا از آن دو يك پیل الکتروشیمیایی به دست آید. نیروی الکتروود موتوری چنین پیلی برابر با اختلاف پتانسیل الکتروودی الکتروود آن است. چون پتانسیل الکتروودی الکتروود استاندارد هیدروژن برابر با صفر انتخاب شده است، نیروی الکتروموتوری پیل مذکور با پتانسیل الکتروودی الکتروود دوم مساوی خواهد بود. هرگاه الکتروود به کار رفته دارای شرایط استاندارد باشد، پتانسیل الکتروودی آن معرف همان پتانسیل الکتروودی استاندارد آن خواهد بود. در اینجا منظور از شرایط استاندارد آن است که دمای سیستم  $25^{\circ}\text{C}$  باشد، فعالیت هریک از اجزای شرکت

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

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

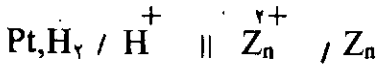


و هم علامت  $E^\circ$  الکتروود استاندارد مس مثبت می باشد. مقدار  $E^\circ$  این پیل در عمل، برابر  $0.337$  ولت اندازه گیری شده است. پس:

$$E^\circ = \varepsilon^\circ = +0.337 \text{ ولت}$$

$$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu} \text{ (پیل)}$$

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



و هم علامت  $E^\circ$  الکتروود استاندارد روی را منفی در نظر بگیریم. مقدار  $E^\circ$  این پیل در عمل، برابر  $0.7627$  ولت اندازه گیری شده است. پس:

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

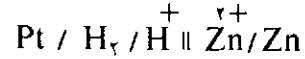
(پیل)

$E^\circ$  الکتروودهای استاندارد دیگر نیز به همین ترتیب تعیین شده است و در جدولی شبیه جدول ضمیمه جمع آوری گردیده است.

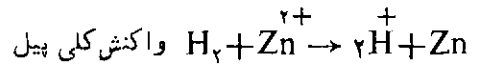
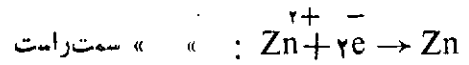
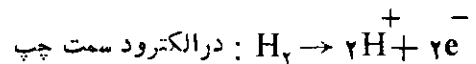


\* منابع علمی ای که در نگارش این قسمت از مطالب مربوط به سیستمهای الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفته است، همانهایی است که در تهیه قسمت اول این بحث مورد استفاده واقع شده اند. مشخصات منابع مذکور در صفحه ۳۵ شماره اول این مجله ذکر شده است.

می کنند. این الکترونها از راه مدار خارج به نیم پیل دیگر راه می یابند و باعث احیای یونهای H و تبدیل آن به  $\text{H}_2$  می شوند. از همین رو نیروی الکتروموتوری پیل مذکور به صورت يك مقدار مثبت در نظر گرفته می شود. حال اگر به جای پیل بالا، پیلی به صورت زیر را در نظر بگیریم،



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



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

به طور کلی هر گاه واکنشی که بارعایت قاعده «سمت چپ قطب منفی» برای پیل می نویسیم، با واکنشی که عملاً در پیل صورت می گیرد یکی باشد، علامت  $E^\circ$  پیل مثبت است.

**پتانسیل های استاندارد الکتروود و علامت جبری آنها:**

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

$$E^\circ_{\text{چپ}} = E^\circ_{\text{راست}} - E^\circ_{\text{قطب منفی}} = E^\circ_{\text{قطب مثبت}}$$

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

$$E^\circ_{\text{الکتروود مورد نظر}} = E^\circ_{\text{راست}} = E^\circ_{\text{پیل}}$$

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

## این مقاله

در ارتباط با کتاب شیمی کلاس چهارم تهیه شده است.

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

معلوم شده است که الکتروفیل حمله کننده در این واکنشها اغلب یون نیترونیوم<sup>+</sup> NO<sub>2</sub><sup>+</sup> است. چون این کاتیون جزو معرفهای معمولی آزمایشگاهی نیست، قبل از آنکه آن را در مکانیسم واکنشهای نیتراسیون شرکت دهیم، بایستی از حضور آن در محیطی که این واکنشها در آن انجام می‌گیرند، اطمینان حاصل کنیم.

مطالعه ساختمانی دو ترکیب پرکلرات نیترونیوم NO<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> و پنتوکسید نیتروژن N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> به کمک اشعه X در کریستالوگرافی، دلایل قانع کننده‌ای در این مورد به دست داده است. ترکیب اول شامل یون پرکلرات، ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>، و ترکیب

دوم دارای یون نیترات، NO<sub>3</sub><sup>-</sup>، است. علاوه بر این، هر دو ترکیب دارای یک جزء خطی سه‌اتمی هستند. از استوکیومتری (ترکیب درصد عناصر در فرمول شیمیایی) این دو جسم چنین نتیجه می‌شود که این جزء بایستی یون NO<sub>2</sub><sup>+</sup> باشد. در نتیجه،

این دو ترکیب را می‌توان به ترتیب به صورت NO<sub>2</sub><sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> و NO<sub>3</sub><sup>-</sup>NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (یعنی پرکلرات نیترونیوم و نیترات نیترونیوم) نمایش داد.

علاوه بر دو ترکیب بالا، نمکهای نیترونیوم دیگری را نیز می‌شناسیم که همگی از اسیدهای بسیار قوی مشتق شده‌اند.

## پتانسیلهای استاندارد الکترودی در ۲۵ °C

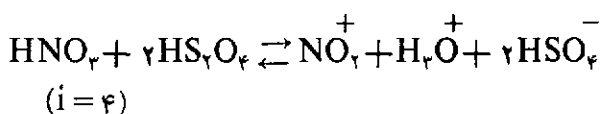
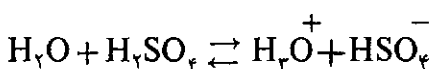
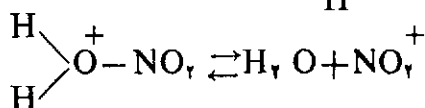
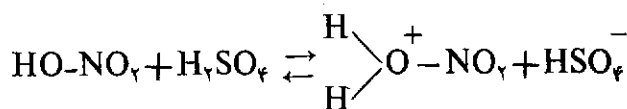
در محلول اسیدی

Half Reaction	E° (volts)
Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Li	-3.045
K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = K	-2.925
Rb <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Rb	-2.925
Cs <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Cs	-2.923
Ra <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Ra	-2.916
Ba <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Ba	-2.906
Sr <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Sr	-2.888
Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Ca	-2.866
Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Na	-2.714
Ce <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Ce	-2.483
Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Mg	-2.363
Be <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Be	-1.847
Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Al	-1.662
Mn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Mn	-1.180
Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Zn	-0.7628
Cr <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Cr	-0.744
Ga <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Ga	-0.529
Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Fe	-0.4402
Cr <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Cr	-0.408
Cd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Cd	-0.4029
PbSO <sub>4</sub> + 2e <sup>-</sup> = Pb + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.3588
Tl <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Tl	-0.3363
Co <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Co	-0.277
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	-0.276
Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Ni	-0.250
Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Sn	-0.136
Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Pb	-0.126
2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = H <sub>2</sub>	0.0000
S + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = H <sub>2</sub> S	+0.142
Sn <sup>4+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Sn <sup>2+</sup>	+0.15
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	+0.172
AgCl + e <sup>-</sup> = Ag + Cl <sup>-</sup>	+0.2222
Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Cu	+0.337
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> = S + 3H <sub>2</sub> O	+0.450
Cu <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Cu	+0.521
I <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> = 2I <sup>-</sup>	+0.5355
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + e <sup>-</sup> = MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+0.564
O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+0.6824
Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> = Fe <sup>2+</sup>	+0.771
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = 2Hg	+0.788
Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Ag	+0.7991
2NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	+0.803
Hg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Hg	+0.854
2Hg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	+0.920
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> = NO + 2H <sub>2</sub> O	+0.96
Br <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> = 2Br <sup>-</sup>	+1.0652
O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> = 2H <sub>2</sub> O	+1.229
MnO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Mn <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	+1.23
Tl <sup>3+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Tl <sup>+</sup>	+1.25
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> = 2Cr <sup>3+</sup> + 7H <sub>2</sub> O	+1.33
Cl <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> = 2Cl <sup>-</sup>	+1.3595
Au <sup>3+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Au <sup>+</sup>	+1.402
PbO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Pb <sup>2+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	+1.455
Au <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> = Au	+1.498
Mn <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> = Mn <sup>2+</sup>	+1.51
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 5e <sup>-</sup> = Mn <sup>2+</sup> + 4H <sub>2</sub> O	+1.51
Ce <sup>4+</sup> + e <sup>-</sup> = Ce <sup>3+</sup>	+1.61
2HOCl + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = Cl <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	+1.63
PbO <sub>2</sub> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = PbSO <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	+1.682
Au <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = Au	+1.691
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> = MnO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	+1.695
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = 2H <sub>2</sub> O	+1.776
Co <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> = Co <sup>2+</sup>	+1.808
S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> + 2e <sup>-</sup> = 2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+2.01

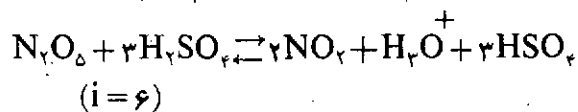
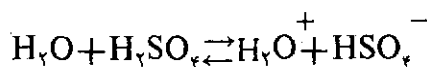
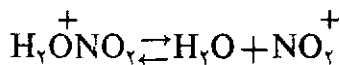
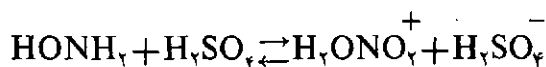
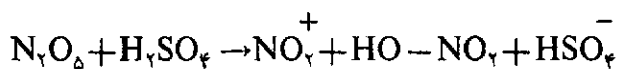
# مکانیسم واکنشهای نیتراسیون در ترکیبات آروماتیک

دکتر علی سیدی

اسید نیتریک در اسید سولفوریک غلیظ به صورت زیر یونیزه می شود:



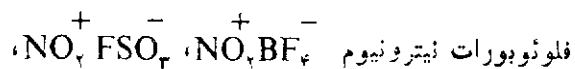
به همین ترتیب، ضریب واکنش برای محلولهای  $\text{N}_2\text{O}_5$  در اسید سولفوریک غلیظ به شش نزدیک است که نشان می دهد واکنشهای زیر انجام می گیرند:



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

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

از بین این نمکها می توان:



پیروسولفات نیترونیوم  $(\text{NO}_2^+)_2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  و تری سولفات (دی سولفات نیترونیوم)

نیترونیوم  $(\text{NO}_2^+)_2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  را نام برد.

اگر چه مطالعه ساختمانی دقیقی و کاملی بر روی این ترکیبات انجام نگرفته است، با وجود این، نتایج حاصل از بررسی های طیف سنجی<sup>۲</sup> نشان می دهند که این ترکیبات نیز یقیناً دارای یون نیترونیوم هستند، زیرا طیف رامان<sup>۳</sup> هر یک از

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

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

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

۵ - Van't Hoff factor

۴ - Cryoscopy

۳ - Raman

۲ - Spectroscopy

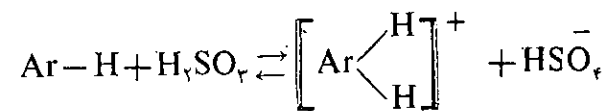
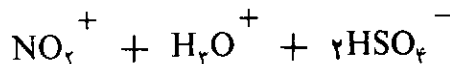
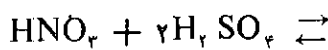




يك طرف پايين ترين اسيدितه ممكن را داشته باشد و از طرف ديگر اسيد نيتريك بتواند به طور كامل به يون نيترونيوم تبديل شود .

مناسب ترين شرايط براي اجرائ واكنش نيتراسيون تا حدودي به نوع تركيب آروماتيك بستگي دارد. براي مثال، فنل را مي توان در اسيد نيتريك رقيق نيتره كرد . نيتراسيون نيتروبنزن در اسيد سولفوريك ۹۰٪ و نيتراسيون اسيد  $\beta$  - نفتالن سولفونيك در اسيد سولفوريك ۹۵٪ بيشترين سرعت را خواهند داشت.

وابسته بودن بهترين شرايط اسيدی به نوع تركيب آروماتيك، از اين واقعيت ناشی می شود که تركيب آروماتيك در محلولهای اسیدی قوی يونيزه می شود و کاتيون واسطه ای تشكيل می دهد که يونهای نيترونيوم را از خود می راند . در نتيجه، سرعت واكنش نيتراسيون کاهش می يابد. بهترين شرايط اسيدی از روي رقابت بين دو واكنش تعادلي زير تعيين می شود :



هر قدر تثبيت پروتون بر روی تركيب آروماتيك مشكلتر انجام شود، به همان نسبت سرعت واكنش نيتراسيون در محلولهای اسيدی قوي تري به بالاترين حد خود می رسد. براي مثال ، فنل نسبتاً به آسانی پروتون جذب می کند

ويك کاتيون اوکسونيوم  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^+ \text{H}_5$  تشكيل می دهد. اين واكنش حتی در اسيد سولفوريك ۵۰٪ نیز به مقدار قابل توجه پيشرفت می کند . با وجود اين، در اين محلول ، اسيد نيتريك بيشتر به يونهای نيترات، يونيزه می شود . يونهای نيترونيوم تقريباً در اسيد سولفوريك ۶۰٪ شروع به تشكيل شدن می کنند. بنا بر اين، در مورد فنل ، رقابت بين واكنشهای تعادلي بالا تقريباً در اين محدوده از اسيدیته شروع خواهد شد و در حقيقت، فنل در اسيد سولفوريك ۶۰ تا ۷۰٪ با بيشترين سرعت نيتره می شود. اسيدهای  $\alpha$  - و  $\beta$  - نفتالين سولفونيك قوي تر

اسيد سولفوريك غليظ، از قوانين واكنشهای درجه دوم پيوندی می کند، يعنی سرعت اين واكنشها به تغييرات غلظت دو جزء (غلظت تركيب آروماتيك و غلظت اسيد نيتريك) بستگی دارد.

در اسيد سولفوريك ۹۰ تا ۱۰۰ درصد، تقريباً تمام اسيد نيتريك به يونهای  $\text{NO}_2^+$  تبديل می شود. در نتيجه می توان گفت که واكنش نيتراسيون در اين محلولها نسبت به تركيب آروماتيك و نسبت به يون نيترونيوم از درجه يك (۲) است. براي مثال، معادله سرعت براي واكنش نيتراسيون نيتروبنزن به صورت زير نوشته می شود:

$$V = K_1 [\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2] [\text{HNO}_3] = K_2 [\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2] [\text{NO}_2^+]$$

اين معادله نشان می دهد که کمپلکس فعال بايستی شامل يك مولکول نيتروبنزن و يك يون نيترونيوم باشد، ولي معلوم نمی کند که الکتروفييل حمله کننده حتماً يون نيترونيوم است ، زيرا اين معادله با معرف الکتروفييل ديگر ( مثلاً  $\text{HNO}_3$  ،  $\text{HNO}_2$  و  $\text{NO}_2\text{HSO}_4$  ) نیز که غلظت آن در جريان انجام واكنش با  $[\text{NO}_2^+]$  متناسب باشد، مطابقت دارد. به علاوه، اين معادله درباره چگونگی تشكيل يون نيترونيوم اطلاعاتی در اختيار نمی گذارد.

واكنش نيتراسيون در محلولهایی که محتوی مقدار کمی آب است، يعنی در محلولهایی که قدرت اسيدی معين دارند، سريعتر صورت می گيرد. اين پديده به صورت زير توجیه می - شود: در حضور اسيد سولفوريك، بازهایی که می توانند پروتون را در جريان واكنش نيتراسيون جدا سازند عبارتند از: يون سولفات نيترونيوم، خود اسيد سولفوريك و دراو لئوم، يون پيرو سولفات  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$ . قدرت بازی اين بازها به ترتيب زير تغيير می کند:



بنابراين، می توان انتظار داشت که بالاترين سرعت واكنش را با غلظت حداکثر يون سولفات نيترونيوم، يعنی در اسيد سولفوريك ۸۰٪ داشته باشيم. با وجود اين، در اين شرايط، مقداری يونهای نيترونيوم تشكيل شده زياد نيست و در نتيجه، بهترين غلظت اسيدی، غلظتی است که در آن محيط عمل از

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

$$V = K_0$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

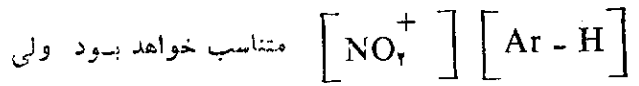
در مورد ترکیباتی که فعالیت‌های بنزن هستند (مانند تولوئن، گسیلنها و پارا-کلروانیسول)، سرعت واکنش نیتراسیون به غلظت ترکیب آروماتیک بستگی ندارد. وقتی اسید نیتریک نیز با غلظت زیاد مورد استفاده قرار گیرد، واکنش نیتراسیون شبه درجه صفر خواهد بود. در این مرحله، سرعت واکنش



یا  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$  مستلزم شکستن پیوند  $\text{N}-\text{O}$  است.

با وجود این، اگر از یک ترکیب آروماتیک با فعالیت کمتر استفاده شود، ممکن است مرحلهٔ حملهٔ معرف الکتروفیل را به ترکیب آروماتیک آهسته تر کرد، به نحوی که این مرحله تعیین کنندهٔ سرعت باشد. در این صورت، مرحلهٔ تشکیل یون نیترونیوم مرحله‌ای سریعتر است. با وجود این، باید توجه داشت که یون نیترونیوم نمی‌تواند در محلول انباشته شود، زیرا از نتایج به دست آمده معلوم می‌شود که محلولهای اسید نیتریک در حلالهای آبی، فقط دارای مقادیر کوچکی یون  $\text{NO}_2^+$  هستند. بنابراین، تشکیل یون نیترونیوم بایستی بازگشتنی باشد.

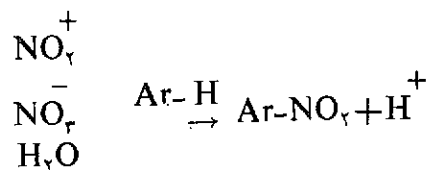
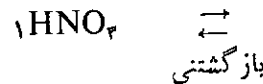
در این حالت، سرعت واکنش نیتراسیون با



$\left[ \text{NO}_2^+ \right]$  تقریباً ثابت می‌ماند زیرا با غلظتی از  $\text{HNO}_3$  که پیوسته ثابت است، در حال تعادل می‌باشد. در نتیجه، این واکنش شبه درجهٔ یک خواهد بود.

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

در دومرحله



در توجیه آنها می‌گوییم: اگر مرحلهٔ حمله به وسیلهٔ

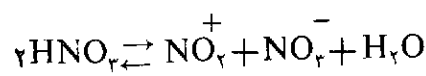
$\text{NO}_2^+$  خیلی سریعتر از مرحلهٔ بازگشتنی انجام گیرد، واکنش شبه درجهٔ صفر خواهد بود، در صورتی که اگر واکنش بازگشتنی

سریعتر از مرحلهٔ حمله به وسیلهٔ  $\text{NO}_2^+$  اجراء شود، واکنش شبه درجهٔ یک است. بالاخره می‌توان نشان داد که وقتی حمله

به وسیلهٔ  $\text{NO}_2^+$  و مرحلهٔ بازگشتنی دارای سرعت‌های تقریباً مشابه باشند، واکنش نیتراسیون درجه‌ای میان این دو خواهد داشت که تابع غلظت ترکیب آروماتیک و غلظت اسید نیتریک است.

همان‌طور که در بالا نشان داده‌ایم، تشکیل یون نیترونیوم در دومرحلهٔ کاملاً متمایز انجام می‌گیرد. این نتیجه از بررسی اثر یون نیترات بر واکنش نیتراسیون شبه درجهٔ صفر به دست می‌آید. افزایش یک نیترات به مقدار قابل توجه از سرعت این نوع واکنش می‌کاهد، ولی در خصوصیات سینتیکی آن تغییری ایجاد نمی‌کند.

برای روشن شدن مطلب، فرض می‌کنیم که یون نیترونیوم در یک مرحلهٔ بازگشتنی از  $\text{HNO}_3$  تشکیل شده باشد:



اگر چنین می‌بود، اضافه کردن نیترات می‌توانست، در نتیجهٔ به

عقب راندن واکنش تشکیل  $\text{NO}_2^+$ ، از سرعت واکنش کلی بکاهد و این چیزی است که عملاً نیز مشاهده می‌شود. از طرف

دیگر، یون  $\text{NO}_3^-$  و ترکیب آروماتیک برای ترکیب شدن

با یون  $\text{NO}_2^+$  رقابت خواهند کرد و سرعت واکنش می‌بایستی با بالا رفتن غلظت ترکیب آروماتیک زیاد شود، زیرا با زیاد شدن غلظت ترکیب آروماتیک، احتمال ترکیب شدن یونهای

$\text{NO}_2^+$  را با آن بالا برده‌ایم. علاوه بر این، اضافه کردن آب نیز می‌بایستی اثری مشابه در به تأخیر انداختن تشکیل یونهای

$\text{NO}_2^+$  و در نتیجه کاهش سرعت کلی واکنش نیتراسیون بر جای

گذارد. ولی همان‌طور که قبلاً مشاهده کردیم، سرعت واکنش

نیتراسیون تولوئن، اتیل بنزن و گسیلنها، خواه نیترات اضافه

کنیم و یا اینکه واکنش بدون اضافه کردن نیترات انجام گیرد،

به غلظت ترکیب آروماتیک بستگی ندارد و کاهش سرعت در

نتیجهٔ افزودن آب نیز اگر چه قابل تشخیص است؛ با وجود

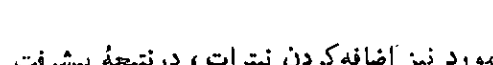
این بسمیارضعفتتر از انرژی است که افزودن یون نیترات بر جای

می‌گذارد. بنابراین، نتیجه می‌گیریم که تشکیل یون نیترونیوم

از اسید نیتریک در یک مرحله انجام نمی‌گیرد.

مکانیسم دومرحله‌ای زیر برای تشکیل یون نیترونیوم با

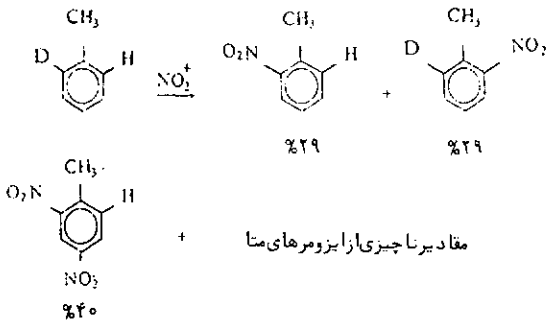
نتایج بررسی‌های سینتیکی به‌طور قابل قبول، مطابقت دارد:



در این مورد نیز اضافه کردن نیترات، در نتیجهٔ پیشرفت

واکنش معکوس در معکوس در مرحلهٔ اول، از سرعت کلی واکنش

نسبت به گروه  $\text{CH}_3$  «نشان» شده است، نیترو می‌کنند، نیمی از اتمهای  $\text{C}-\text{H}$  در ارتو نیترو تولوئن به دست آمده «نشان» دارند.



این نتیجه نشان می‌دهد که در جبران واکنش نیتراسیون، یک پیوند  $\text{C}-\text{D}$  (یا  $\text{C}-\text{T}$ ) کاملاً شبیه یک پیوند  $\text{C}-\text{H}$  می‌شکند، به شرط آنکه موقعیتهای مشابهی را اشغال کرده باشند. به عبارت دیگر، جانشین کردن  $\text{C}-\text{H}$  سنگین به جای  $\text{C}-\text{H}$  معمولی، در یک موقعیت معین، تغییری در انرژی اکتیواسیون واکنش جانشینی  $\text{C}-\text{H}$  به وسیله  $\text{NO}_2^+$  در این موقعیت ایجاد نمی‌کند.

پیش از آنکه از بحث بالا نتیجه بگیریم، یادآور می‌شویم که وقتی دو اتم به یکدیگر متصل می‌شوند، حتی در پایین‌ترین حالت انرژی  $\text{C}-\text{H}$  خود، دارای حرکتی ارتعاشی خواهند بود. به این حرکت ارتعاشی، که تا صفر مطلق نیز باقی می‌ماند، مقداری انرژی تعلق می‌گیرد که به انرژی، نقطه صفر مشهور است. مقدار این انرژی برای اتمهای سبکتر بزرگتر است. برای مثال، یک  $\text{C}-\text{H}$ ، نسبت به یک پیوند  $\text{C}-\text{D}$  از همان نوع، انرژی نقطه صفر بزرگتری دارد (در حدود ۱/۲ کیلو کالری به ازای هر مولکول). در نتیجه، پیوند  $\text{C}-\text{H}$  پیوندی ضعیفتر است و با انرژی کمتر می‌شکند. بنابراین، اگر تشکیل یک کمپلکس فعال در واکنش نیتراسیون مستلزم این می‌بود که یک پیوند  $\text{C}-\text{H}$  به طور جزئی و یا کامل بشکند، تشکیل کمپلکس فعال به کم یک پیوند  $\text{C}-\text{H}$ ، آسانتر از تشکیل کمپلکس فعال به کم یک پیوند  $\text{C}-\text{D}$  صورت می‌گرفت و ترکیبی که دارای پیوند  $\text{C}-\text{H}$  است، سریعتر از ترکیبی که دارای پیوند  $\text{C}-\text{D}$  است، در واکنش وارد می‌شد، با توجه به مطالب بالا، می‌توان نتیجه گرفت که در واکنش نیتراسیون، به هنگام حمله یون  $\text{NO}_2^+$  به یک پیوند  $\text{C}-\text{H}$ ، کشش بسیار ناچیزی در این پیوند به وجود می‌آید و همان طور که قبلاً یادآور شدیم، پیوند  $\text{C}-\text{H}$

می‌کاهد، ولی دیگر رقابتی بین یونهای نیترات و ترکیب آرو-ماتیک وجود ندارد. زیرا یونهای نیترات بر مزدوج اسید نیتريك  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$  اثر می‌گذارند در صورتی که ترکیب آروماتیک بر یونهای  $\text{NO}_2^+$  مؤثر واقع می‌شود. باز یاد کردن غلظت ترکیب آروماتیک؛ تعداد مولکولهای را که در انتظار ترکیب شدن سریع با یونهای  $\text{NO}_2^+$  هستند (این یونها به آهستگی تولید می‌شوند) بالا برده ایم و در نتیجه، سرعت واکنش نیتراسیون، همان طور که عملاً مشاهده می‌شود، بدون تغییر باقی می‌ماند.

اجرای واکنش نیتراسیون نه تنها مستلزم متصل شدن گروه نیترو به ترکیب آروماتیک است، بلکه مستلزم شکستن پیوند  $\text{C}-\text{H}$  و جدا شدن یک پروتون از آن نیز می‌باشد. در این جا یاد آور می‌شویم که واکنش نیتراسیون (مانند سایر واکنش-های جانشینی الکتروفیلی) بر روی ترکیبات آروماتیک، نسبت به ترکیبات زنجیری، با سهولت بیشتری اجرا می‌شوند، زیرا برقراری پیوند جدید و شکستن پیوند قدیمی هر دو در یک زمان انجام نمی‌شود. این مطلب به وسیله بررسی‌های سینتیکی و به وسیله آزمایشهایی که نشان می‌دهند تعویض  $\text{C}-\text{H}$  معمولی با  $\text{C}-\text{D}$  ایزوتوپ (دوتریم یا تری تیم) هیچگونه تأثیری بر سرعت واکنش نیتراسیون بر جای نمی‌گذارد، تأیید تقویت می‌شود، برای مثال، دو ترئونیترو بنزن  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2$  با سرعتی مشابه سرعت نیترو بنزن معمولی (در مخلوط  $\text{H}_2\text{SO}_4$  و  $\text{HNO}_3$ ) نیترو می‌شود و این نشان می‌دهد که جانشین کردن یک پیوند  $\text{C}-\text{H}$  به وسیله یک پیوند  $\text{C}-\text{D}$  در نیترو بنزن، تغییری در انرژی اکتیواسیون (فعال سازی) لازم برای حمله  $\text{NO}_2^+$  تعیین کننده سرعت است، نه مرحله تأثیر آن بر ترکیب آروماتیک. اثر  $\text{C}-\text{H}$  ایزوتوپ را به وسیله آزمایشهای مقایسه‌ای

می‌توان نشان داد. در این آزمایشها، اثر حمله یونهای  $\text{NO}_2^+$  را به یک پیوند  $\text{C}-\text{H}$  و یک پیوند  $\text{C}-\text{D}$  (یا  $\text{C}-\text{T}$ )، که در موقعیتهای مشابه قرار گرفته باشند، مقایسه می‌کنند. برای مثال، وقتی بنزنی را که فقط در یک گوشه با دوتریم یا تری تیم «نشان» شده است ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{T}$  یا  $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$ )، مونونیترو می‌کنند، یک ششم اتمهای دوتریم و یا تری تیم جدا می‌شوند. به همین ترتیب، وقتی تولوئن را که در آن محل ارتو



## علی اکبر نوروزی

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

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

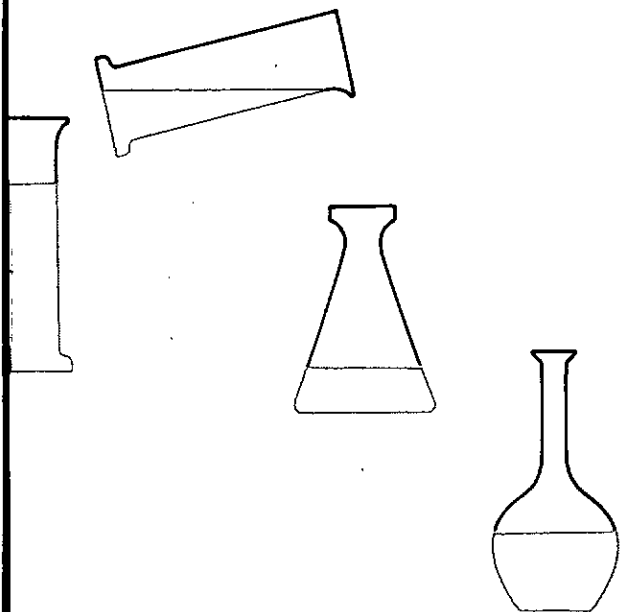
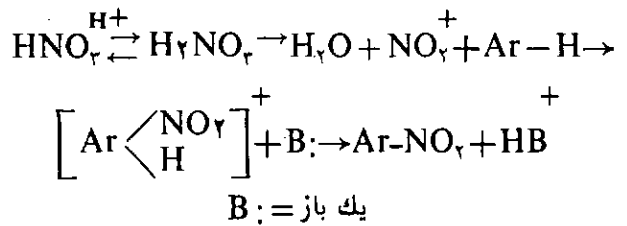
واضح است که در واکنشهای شیمیایی (Chemical reactions)، فقط الکترون یا الکترونها می نقش اساسی داشته و هسته اتم چندان نقشی ندارد. اما در واکنشهای هسته ای (Nuclear reactions) هسته اتم دخالت داشته و اغلب به نام فیزیک هسته ای (Nuclear physics) نامیده می شود. معمولاً جهت شکافتن هسته اتم احتیاج به مقدار زیادی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

۱- رادیو اکتیوی طبیعی (Natural radioactivity)  
اتمهای بعضی از عناصر و عمدتاً عناصر سنگین تر مانند اورانیم، رادیم و پولونیم خود به خود شکافته شده و اشعه ها (rays) و ذرات (particles) منتشر می نمایند. این کشف در سال ۱۸۹۶ به وسیله دانشمند فرانسوی به نام هانری بکرل (Henri Becquerel) انجام شد. او دریافت که صفحات عکاسی درون کاغذ سیاه (نور به صفحات عکاسی نمی رسد) به وسیله نمکهای اورانیم  ${}^{238}_{92}\text{U}$  تیره شدند. چون نور به صفحات نرسیده بود او حدس زد (حدس علمی) که علت تیره شده صفحات عکاسی باید به وسیله اشعه های منتشره از نمکهای



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

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



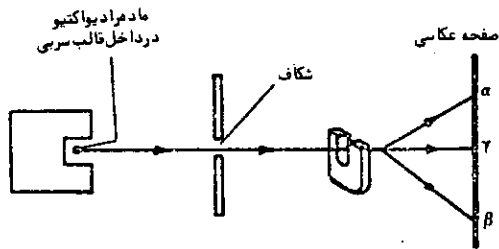
# نکاتی در زمینه شیمی هسته‌ای)

## رادیو اکتیوی و واکنش‌های هسته‌ای (Radioactivity and nuclear reactions)

اورانیم باشد.

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

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



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

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

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

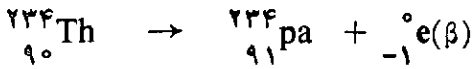
${}_{88}^{226}\text{Ra}$  را کشف نمود. عناصر رادیواکتیو دیگری نیز از آن زمان تا حال کشف شده است.

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

اشعه‌های منتشره از مواد رادیواکتیو سه نوع می‌باشند:

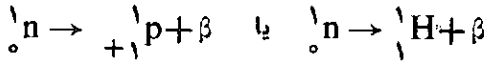
الف: اشعه‌های  $\alpha$  (Alpha rays). این ذرات  $\alpha$  (particles Alpha) این ذرات هسته اتم هلیوم (مجموع دو پروتون و دو نوترون) می‌باشند و با  ${}^4_2\text{He}$  نشان داده می‌شوند. چون این ذرات، باردار می‌باشند بنابراین به وسیله میدان مغناطیسی منحرف می‌شوند. همچنین در میدان الکتریکی به سمت قطب منفی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

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



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

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



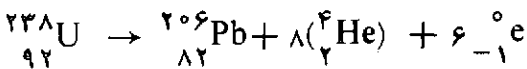
پروتون نوترون

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

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

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

بنا بر این نتیجه کلی تلاشی های متوالی اورانیم ۲۳۸ به صورت زیر نوشته می شود:

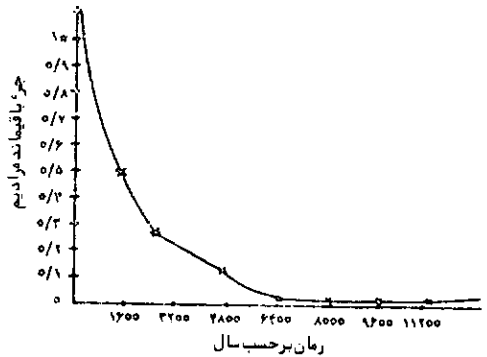


(۶ الکترون) ۱۶ پروتون ۸۲ پروتون ۹۲ پروتون ۱۶ نوترون ۱۲۴ نوترون ۱۴۶ نوترون

تلاشی رادیواکتیو تا وقتی ادامه دارد که عنصر تولید شده پایدار باشد. مثلاً اورانیم، تولید ۱۳ عنصر رادیواکتیو و یک عنصر سرب می نماید که سرب ۲۰۶ دیگر خاصیت تلاشی رادیواکتیوی ندارد.

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

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

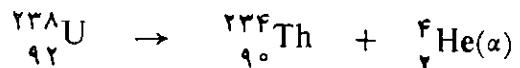


چون عمر کلی یک عنصر رادیواکتیو نامحدود است بنابراین دانشمندان سرعت تباهی (تلاشی) یک عنصر رادیواکتیو را با بیان نیم عمر (Half life) آن مشخص می کنند. بنا به تعریف، نیم عمر یک عنصر رادیواکتیو مدت زمانی است که در آن مدت، نصف مقدار آن عنصر متلاشی شود (تجزیه شود).  
 نیم عمر یک عنصر با نیم عمر عنصر دیگر تفاوت دارد. مثلاً نیم عمر رادون  ${}^{222}\text{Rn}$  برابر ۳/۸ روز، از آن  ${}^{238}\text{U}$  برابر  $4.5 \times 10^9$  سال و نیم عمر  ${}^{212}\text{Po}$  برابر  $3 \times 10^{-7}$  ثانیه است.

## ۲- تلاشی رادیواکتیو (Radioactive disintegration)

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

یکی از ایزوتوپ های اورانیم،  ${}_{92}^{238}\text{U}$  است یعنی این اتم، ۹۲ پروتون و  $(238 - 92) = 146$  نوترون در هسته خود دارد. این ایزوتوپ به خصوص، اغلب به نام اورانیم ۲۳۸ نامیده می شود و نیز به وسیله انتشار ذره  $\alpha$  تباه می شود:

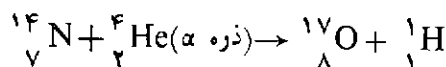


هسته اتم هلیم دارای هسته اتم توریم دارای هسته اتم اورانیم ۲ پروتون و ۲ نوترون ۹۰ پروتون و ۱۴۴ نوترون ۹۲ پروتون و ۱۴۶ نوترون است.

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

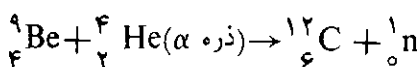
### ۳- واکنش‌های بمباران (Bombardment reactions)

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

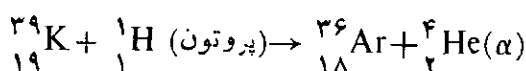


مقدار تولید اکسیژن و نیدروژن در چنین واکنشی خیلی پایین بود چون شانس کمتری وجود دارد که یک ذره  $\alpha$ ، با هسته‌های کوچک اتمهای نیتروژن برخورد کند و اغلب این ذرات از میان گاز بدون تغییر عبور می‌کنند.

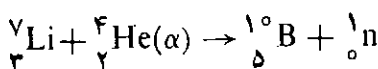
یکی از مهمترین واکنشهای بمباران، واکنش زیر می‌باشد که در سال ۱۹۳۰ توسط دانشمندی به نام چادویک (Chadwick) انجام گرفت:



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



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



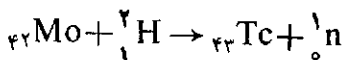
این واکنش از نوع واکنشهای تولیدکننده نوترون بوده که اهمیت زیادی دارند.

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

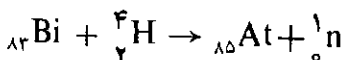
ب- برای کیمیاگران قدیمی تبدیل سایر عناصر به طلا یک رؤیا بود و آنها برای این تبدیل احتیاج به واکنش هسته‌ای داشتند. عناصری که در طبیعت وجود ندارند همگی از سال ۱۹۳۶ به بعد ساخته شده‌اند که این عناصر عبارتند از تکنسیم  ${}^{99}_{43}\text{Tc}$ ، پرومتیم  ${}^{147}_{61}\text{pm}$ ، استاتین  ${}^{210}_{85}\text{At}$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

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

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



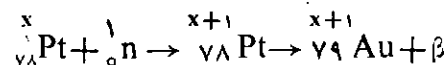
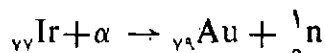
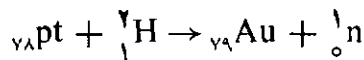
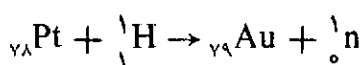
در این واکنش مخلوطی از ایزوتوپهای مولیبدن به کار رفته و  ${}^2_1\text{H}$  ایزوتوپی از نیدروژن به نام دو تریم است:



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

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

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

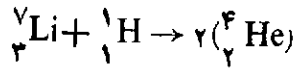


۱- در فروردین ماه ۱۳۶۳ فیزیکدانان آلمانی مؤسسه تحقیقات یون‌های سنگین (گک، اس، ای) در شهر دارمشتات آلمان موفق شدند، عنصر ۱۰۸ را نیز کشف کنند. این دانشمندان توانستند عنصر جدید را از فوزیون آهن ۵۸ یونی با سرب ۲۰۸ یونی تولید کنند. قابل توجه است که عنصر ۱۰۷ نیز در آذر ماه ۱۳۶۱ در همین مؤسسه کشف شد. به فوزیون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



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

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



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

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

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

$E$  = انرژی آزاد شده بر حسب ژول

$m$  = افت جرم بر حسب کیلوگرم

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

می‌باشد.

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

جهت درک بهتر این واقعیت به مثال زیر دقت نمایید:

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

جواب:  $E = mc^2$

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

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

ژول

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

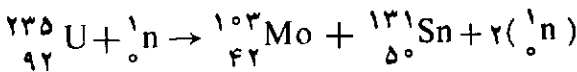
کالری چقدر زیاد!

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

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

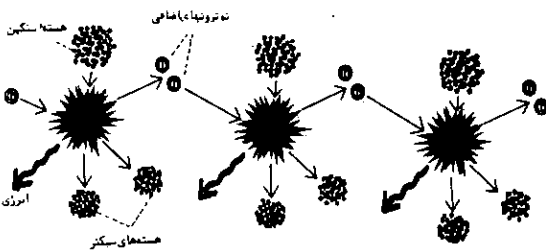
#### الف- فیسون هسته‌ای

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



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

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



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

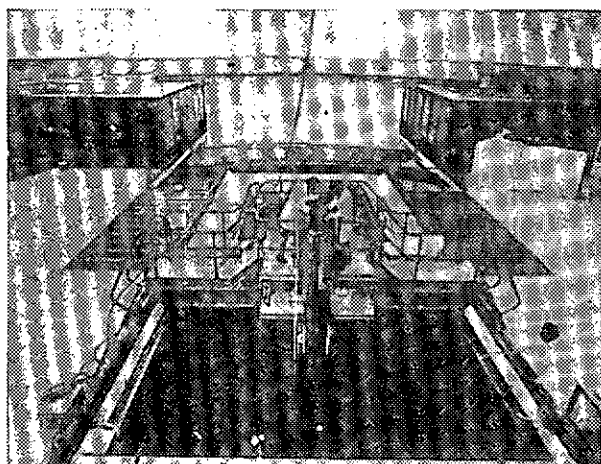
#### بمب اتمی (Atomic bomb)

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

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

بر اساس واقعیت‌های یاد شده یک بمب اتمی دارای مقدار معینی اورانیوم  $^{235}\text{U}$  است که واکنش هسته‌ای سریعی در اثر برخورد نوترون‌ها با هسته آن در مدت خیلی کمی صورت گرفته و انفجار عظیمی حاصل می‌گردد. (واکنش زنجیری انفجاری صورت می‌گیرد). امید است بشر از این انرژی عظیم در راه صحیح استفاده نماید.

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



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

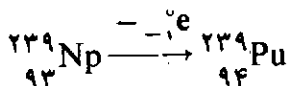
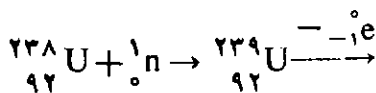
مقدمات ساختمان راکتور اتمی «زیر بحرانی» در اصفهان فراهم شد.

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

**به وسیله مهندسين و متخصصين ایرانی یکی از بزرگترین معادن اورانیم جهان در منطقه یزد کشف شد.**  
\*عیار اورانیم این معدن بالاترین رقم استاندارد جهانی است.

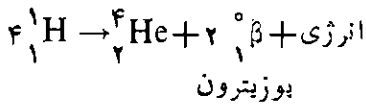
\* برای ارزیابی مواد اتمی در منطقه بیش از ۲۰ چاه با عمق حداکثر ۷۰۰ متر در منطقه حفر شده است.

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

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

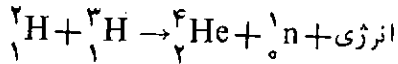
۱- عناصر لانتانیدها را عناصر نادر خاکی (Rare-earth elements) نیز گویند.

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



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

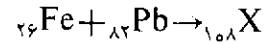
واکنشی که در بمب ئیدروژنی رخ می‌دهد واکنش فوزیون دوتریم است:



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

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

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

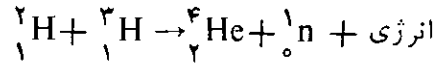


برای مثال:

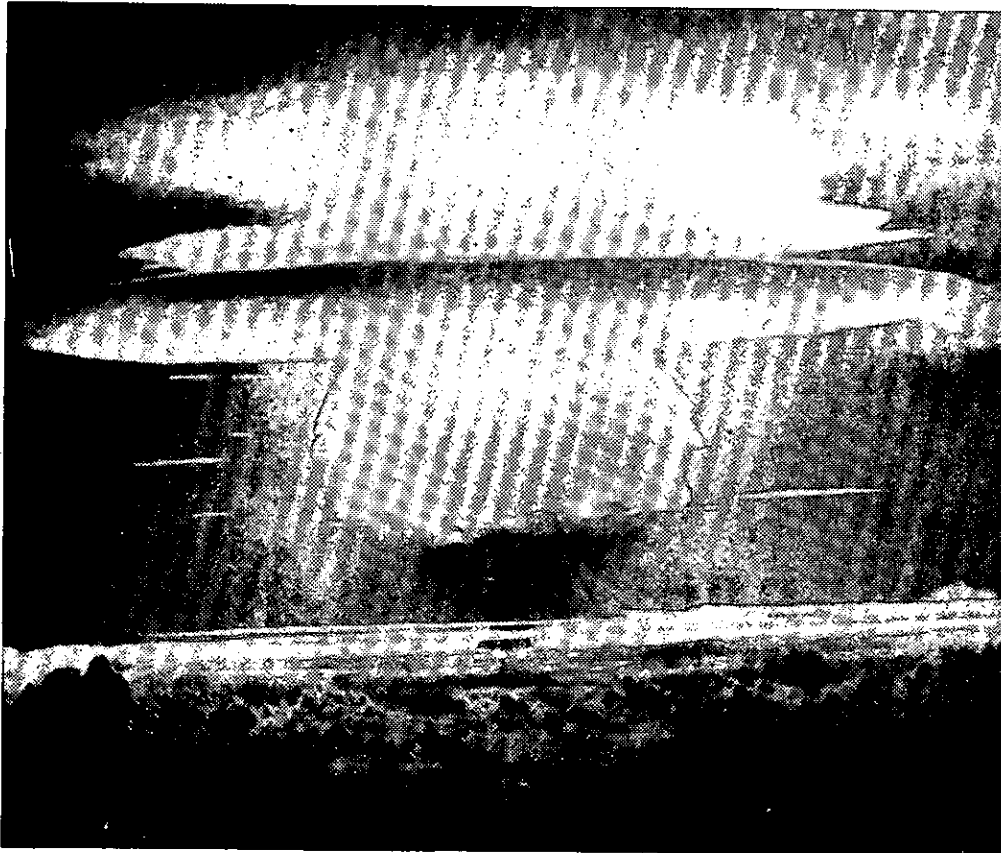
دوایزوتوپ ئیدروژن (دوتریم  $\text{}^2_1\text{H}$  Deuterium)

و تریتم ( $\text{}^3_1\text{H}$  Tritium) می‌توانند با یکدیگر ترکیب شده

و تولید هلیوم  $\text{}^4_2\text{He}$ ، انرژی و نوترون نمایند.



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



انفجار بمب ئیدروژنی

در سطح اقیانوس اطلس

در سال ۱۹۵۴



## ۶- کاربرد عناصر رادیواکتیو

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

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

### الف- مورد استعمال صنعتی (Industrial application)

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

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

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

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

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

### تعیین قدمت يك نمونه در باستانشناسی:

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

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

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

### منابع

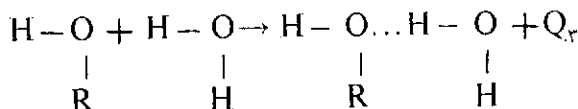
- 1- College chemistry with qualitative analysis 5th edition william H.Nebergally 1976
- 2- Comprehensive chemistry Hicks 1972
- 3- Complete A level chemistry Diana Kelly 1984
- 4- A new certificate chemistry Holderness 1984



# پرسش

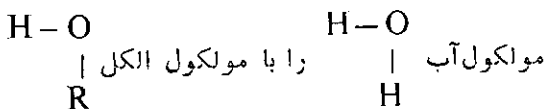
# و پاسخ

حسام امینی

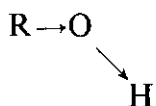


در صورتی که گرمای حاصل از تشکیل پیوند  $\text{Q}_p$  بیش از گرمای مصرف شده تشکیل پیوند  $(\text{Q}_1 + \text{Q}_2)$  باشد انحلال اتیل الکل در آب عمل گرما زا خواهد بود و به طوریکه گفته شد آزمایش نیز این واقعیت را تأیید می کند.

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



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



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

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

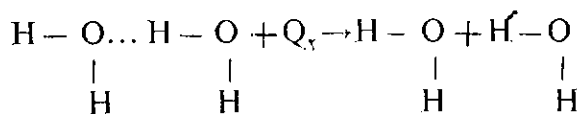
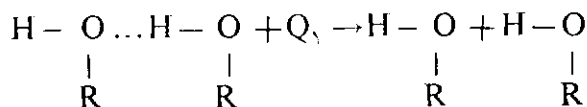
**پاسخ -** هر گاه در یک لوله آزمایش مقداری آب و الکل را با هم مخلوط کنیم و سپس لوله آزمایش را با دست نگاه داریم به خوبی احساس می کنیم که در این عمل گرما تولید شده است با استفاده از یک دماسنج می توان به گرما زایی پدیده انحلال اتیل الکل در آب با دقت بیشتری پی برد. گرمازا بودن انحلال اتیل الکل در آب چه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

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

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

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

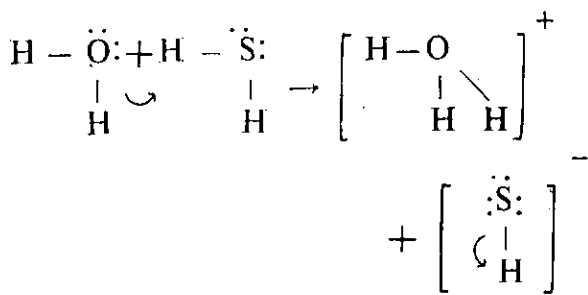
۳- تشکیل پیوند بین مولکول های آب و الکل این مرحله از آنجا که منجر به تشکیل پیوند می شود گرمازا است. مراحل فرق را می توان به صورت ساده زیر نشان داد:



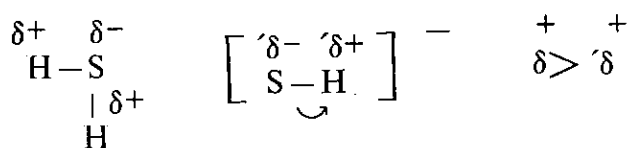
مقدار ئیدروژن اسیدی بار مثبت بیشتری داشته باشد، اریتمال دو- الکترونی (غیر پیوندی) آب بهتر و آسانتر می تواند متوجه آن شده و با تشکیل پیوند داتیو با آن، موجب جدا شدن  $H^+$  و تشکیل  $H_3O^+$  شود.

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

آنچه که در مورد اسیدها به طور کلی گفته شد در مورد ترکیب مورد بحث ( $H_2S$ ) می توان به صورت فرمول زیر بیان کرد:

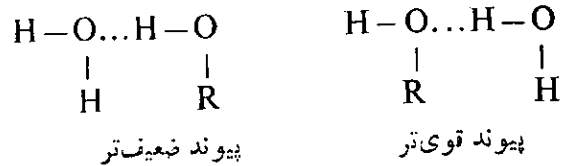


در این فرمول (فلش)ها جهت گرایش و جابه جایی الکترونها را نشان می دهند در شکل زیر تفاوت قطبیت پیوندها در  $H_2S$  و  $HS^-$  نشان داده شده است:



به طوری که ملاحظه می شود جدا شدن هر ئیدروژن موجب جا به جایی الکترونهايي سایر پیوندها در جهت مقابل می گردد. این پدیده را می توان نتیجه اثر القایی نام نهاد. اثر القایی با تعمیم بیشتر به مواردی که يك اتم یا گروهی از اتمها به مولکولسی افزوده و یا جانشین اتم دیگر شده نیز شامل می گردد به بیان دیگر ورود و یا جانشین شدن يك اتم (یا گروهی از اتمها) در يك مولکول نیز موجب جا به جایی

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

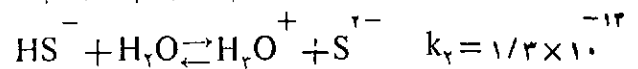
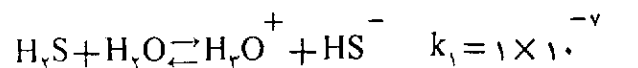


قوی تر بودن پیوند ئیدروژنی بین مولکولهای آب و الکل سبب می شود که تعدادی از مولکولهای آب در فضای بین مولکولهای الکل قرار گرفته و موجب کاهش حجم محلول شود.

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

به عنوان نمونه مراحل یونیزاسیون  $H_2S$  را در آب در

دمای  $25^\circ C$  در نظر می گیریم:



با توجه به ثابت یونیزاسیون و اکنشهای فوق، به خوبی دانسته می شود که درجه یونیزاسیون  $HS^-$  نسبت به  $H_2S$  به مقیاس قابل توجهی کمتر است.

این پدیده را چگونه می توان توجیه کرد؟

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

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

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

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

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

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

$$[H^+] = x \quad \text{«}$$

$$[SO_4^{2-}] = x \quad \text{«}$$

با توجه به رابطه قانون تعادل می توان نوشت :

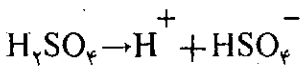
$$K_1 = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} \rightarrow 1/2 \times 10^{-2} = \frac{x^2}{0.1 - x}$$

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

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

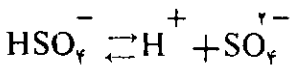
$$K_{HSO_4^-} = 1/2 \times 10^{-2}$$

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



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

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



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

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

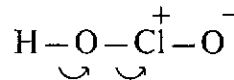
$$[SO_4^{2-}] = x \quad \text{«}$$

$$[H^+] = 0.1 + x \quad \text{«}$$

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

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

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



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

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

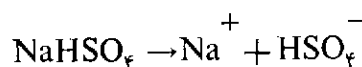
**مثال ۱ -** غلظت یون  $H^+$  در محلول ۰/۱ مولار سولفات

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

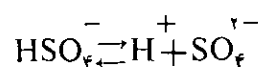
$$K_{HSO_4^-} = 1/2 \times 10^{-2}$$

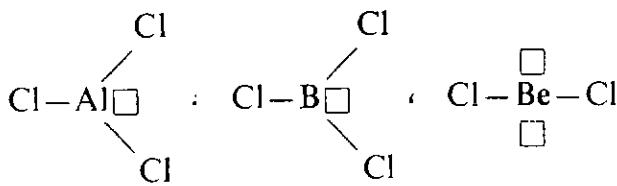
**حل :** از یونیزاسیون ۰/۱ مول  $NaHSO_4$  به همان

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

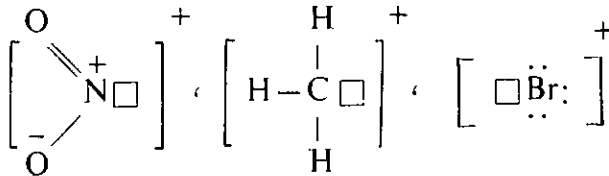


از طرف دیگر یون  $HSO_4^-$  طبق معادله تعادلی زیر یونیزه می شود :



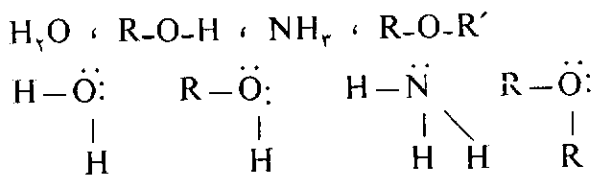


ب- یونهای مثبت مانند  $\text{H}^+$  ،  $\text{Br}^+$  ،  $\text{CH}_3^+$  ،  $\text{NO}_2^+$  که می‌توان آنها را به صورت‌های زیر نیز نشان داد:

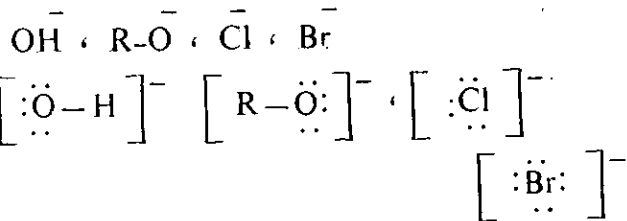


۲- معرف‌های نوکلئوفیل<sup>۲</sup> (آنیونوئید) آنهایی هستند که دارای جفت‌الکترون غیرپیوندی (اوربیتال دو الکترونی) بوده و ضمن شرکت در پیوند داتیو می‌توانند واگذار کننده جفت الکترون باشند. از اینرو این نوع معرف‌ها، در واکنش‌های نوکلئوفیلی، ضمن اثر بزرگ مولکول، محلی از آنرا که دچار کمبود الکترون است (بخش‌های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

الف - مولکول‌های خنثی مانند:



ب- یونهای منفی مانند:



۳- معرف‌های آمفوتر- آنهایی هستند که در بعضی موارد الکتروفیل و در برخی شرایط نوکلئوفیلند این نوع معرف‌ها علاوه بردارای بودن اوربیتال دو الکترونی بر غیرپیوندی به‌عنوان نوکلئوفیل، از نظر داشتن پیوند قطبی که توانایی جذب جفت‌الکترون اوربیتال دو الکترونی را دارند به‌عنوان الکتروفیل، عمل می‌کنند.

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

مرحله دوم (X مول در لیتر) است.

با در نظر گرفتن رابطه قانون تعادل می‌توان نوشت:

$$\frac{-x}{1/2 \times 10^{-2}} = \frac{(0/1+x)x}{(0/1-x)} \rightarrow x = 0/1 \rightarrow [\text{H}^+] = 0/1 \text{ M}$$

به‌طوریکه از مقایسه جواب‌های دو مثال بر می‌آید. در

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

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

در صورتیکه در مثال دوم از یونیزاسیون ۰/۱ مول

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

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

یونیزاسیون اسید سولفوریک دانست.

س ۳- معرف‌های الکتروفیل، نوکلئوفیل و رادیکال‌های

آزاد کدامند؟

پاسخ - در مبحث مکانیسم واکنش‌های مواد آلی، معرف

به‌موادی اطلاق می‌شود که فعال بوده و با مورد حمله قرار

دادن ماده شیمیایی مورد نظر، موجب انجام و پیشرفت واکنش‌ها

می‌شوند.

(معرف‌ها را واکنشگر و ماده شیمیایی را واکنش‌پذیر نیز

می‌نامند.)

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

معرف‌های الکتروفیل، نوکلئوفیل، آمفوتر و رادیکال‌های

آزاد.

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

که دارای اوربیتال خالی بوده و ضمن شرکت در پیوند داتیو

می‌توانند یک جفت الکترون (اوربیتال دو الکترونی) را جذب

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

بزرگ مولکول، محل‌های غنی از الکترون آنرا مورد حمله قرار

می‌دهند. این معرف‌ها شامل انواع زیر می‌باشند:

الف - مولکول‌های خنثی مانند:



در این مولکول‌ها Be و B و Al دارای اوربیتال خالی

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

است:

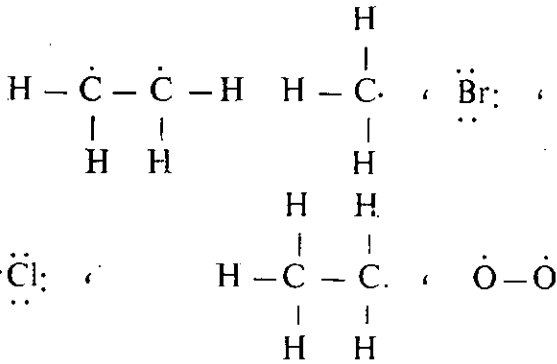
۱- الکتروفیل به یونانی به معنی الکترون دوست یا الکترون

خواه است.



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

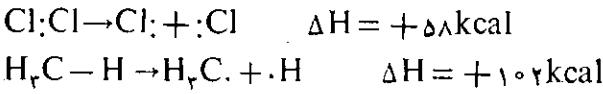
چند مثال برای نشان دادن رادیکال های آزاد



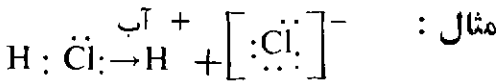
رادیکال های آزاد چگونه تشکیل می شوند؟

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

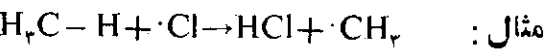
مثال :



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



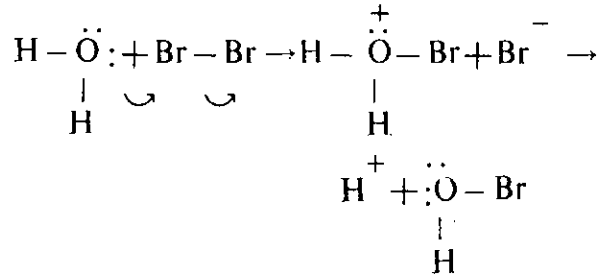
مورد دیگر تشکیل رادیکال های آزاد ، ضمن حمله يك رادیکال به يك پیوند و گسستن آن پیوند به صورت رادیکالی است. در این عمل رادیکال های جدید آزاد می شوند.



واکنشهایی را که با حمله معرفهای رادیکالی شروع می شوند واکنشهای رادیکالی می نامند .

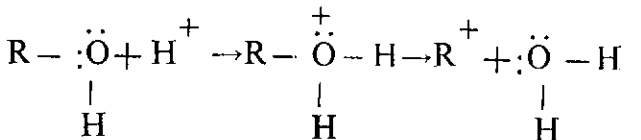
س ۴- اثر گروه های استخلافی بر هسته بنزنی در واکنش-کنای جانیشینی الکتروفیلی چگونه است؟ با استفاده از چه قواعدی

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



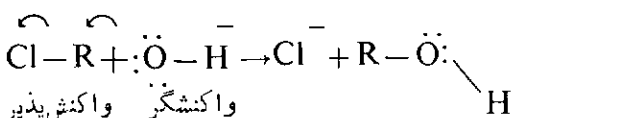
اکنون به منظور تکمیل بحث ، به بیان دو مثال ساده می پردازیم .

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



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

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

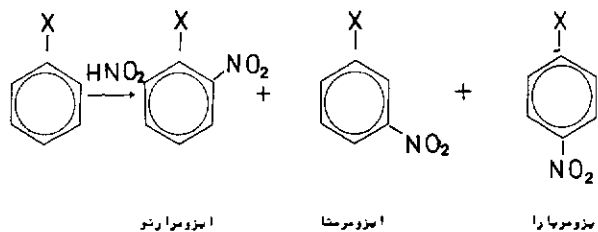


در این واکنش، OH<sup>-</sup> به عنوان معرف نوکلئوفیل، عمل کرده است .

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

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

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



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

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

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

### ۱- گروههای فعال کننده هسته بنزنی

این نوع گروهها هر گاه به جای نیدروژن هسته بنزنی قرار گیرند بر شدت فعالیت هسته بنزنی می افزایند. نکته قابل توجه اینکه این گروهها تمام موقعیتها را فعال می کنند ولی اثر آنها بر موقعیتهای ارتو و پارا بیش تر از متا است از این نظر جزو گروههای نوع اول یعنی هدایت کننده سایر گروههای استخلافی (به طور عمده) به محل های ارتو و پارا می باشند. مانند:  $-\text{CH}_2\text{R}$ ،  $-\text{CH}_3$ ،  $-\text{NH}_2$ ،  $-\text{OH}$ ،  $-\text{OCH}_3$ ،  $-\text{CR}_3$ ،  $-\text{CHR}_2$ ، ...

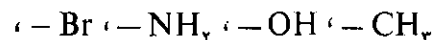
### ۲- گروههای کاهنده فعالیت شیمیایی هسته بنزنی

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

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

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

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



**ب- عوامل استخلافی نوع دوم** the second-kind (به طور عمده) به موقعیت متا meta می باشند. مانند:  $-\text{SO}_3\text{H}$ ،  $-\text{COOH}$ ،  $-\text{C}=\text{N}$ ،  $-\text{NO}_2$ ،  $-\text{CF}_3$ ،  $-\text{CHO}$ ، ...

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

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

	o	m	p
$-\text{CH}_3$	۵۶	۴	۴۰
$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	۱۲	۸	۸۰
$-\text{F}$	۱۲	—	۸۸
$-\text{Cl}$	۳۰	۱	۶۹
$-\text{Br}$	۳۷	۱	۶۲
$-\text{I}$	۳۸	۲	۶۰
$-\text{OH}$	۴۰	—	۶۰
$-\text{NO}_2$	۶/۵	۹۳/۲	۰/۳
$-\text{CF}_3$	—	۱۰۰	—
$-\text{CN}$	۱۷	۸۱	۲
$-\text{COOH}$	۱۸/۵	۸۰	۱/۵

## توجیه پدیده‌های فوق چگونه است؟

اکنون باید با توجه به تئوری الکترونی، به توجیه مطالب

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

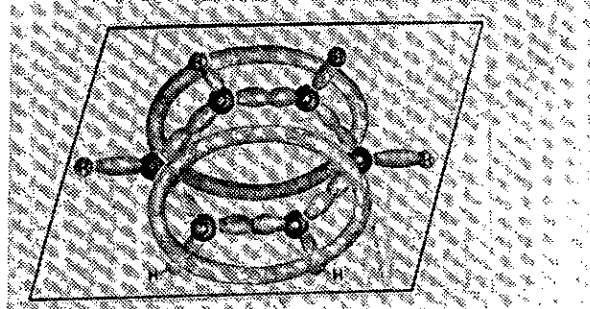
برای اینکه این مطلب با دقت بیشتر مورد بحث قرار گیرد باید دو مطلب مقدماتی زیر را نیز مورد بررسی قرار دهیم.

۱- مکانیسم واکنش‌های جانشینی الکتروفیلی در هسته بنزنی

۲- اثر القائی و اثر مزومری گروههای استخلافی بر هسته بنزنی

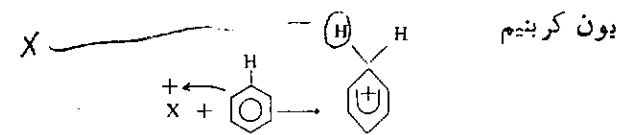
مکانیسم واکنش جانشینی الکتروفیلی در هسته بنزنی چگونه است؟

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



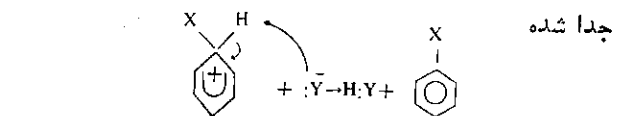
واکنش جانشینی الکتروفیلی شامل دو مرحله زیر است:

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



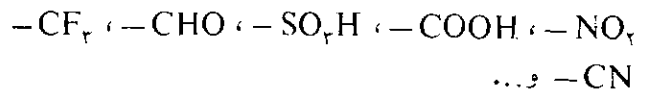
ب- جدا شدن  $H^+$  از یون کربنیم<sup>+</sup> به وسیله یک گروه

نوکلو فیل و جانشین شدن عامل استخلافی به جای هیدروژن جدا شده



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

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

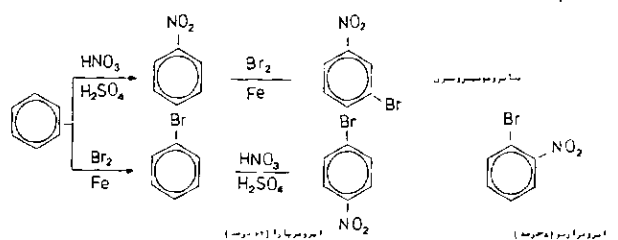


اکنون به منظور توجه بیشتر به مطالب فوق به بیان چند مثال می‌پردازیم:

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

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

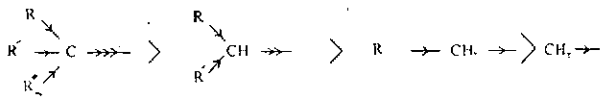
مثال ۳- در مورد تهیه ایزومرهای برمونیتر و بنزن، این نکته روشن است که اگر ابتدا واکنش نیتراسیون و سپس بروماسیون انجام گیرد. ایزومر متا به دست می‌آید. در صورتی که اگر ابتدا واکنش بروماسیون و سپس نیتراسیون صورت گیرد مخلوطی از ایزومرهای ارتو و پارا را به دست می‌آید. یعنی:



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

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

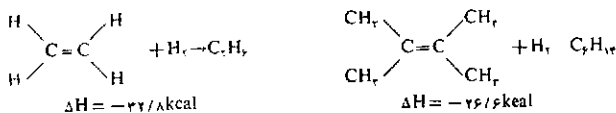
(مقایسه شدت اثر القائی مثبت انواع گروههای آلکیل به ترتیب زیر است :



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

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

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



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

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

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

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

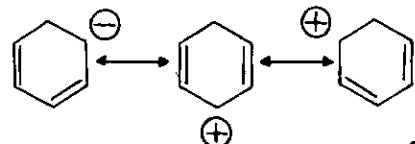
الف - اثر القائی (I) - همانطور که در شماره قبل گفته شد الکترون‌نگاتیوی اتم کربن در حالت هیبریدی  $\text{sp}^2$  کمتر از الکترون‌نگاتیوی آن در حالت هیبریدی  $\text{sp}^3$  است.

(الکترون‌نگاتیوی کربن در هیبریداسیون  $\text{sp}^2$  برابر ۲/۵۰ و در هیبریداسیون  $\text{sp}^3$  برابر ۲/۶۲ است) به عبارت دیگر رادیکال فنیل  $\text{C}_6\text{H}_5$  - نسبت به گروه متیل  $\text{CH}_3$  - الکترون گیرنده تر است.

بنابراین الکترونهای پیوندی بین دو گروه فوق از سمت

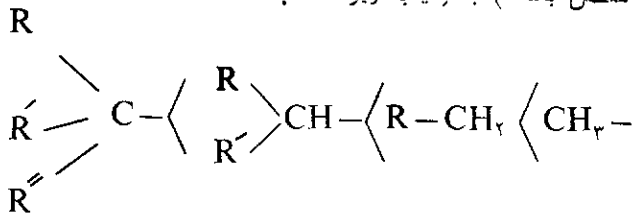
$\text{CH}_3$  - به طرف هسته بنزنی رانده می‌شوند  $\text{CH}_3 \leftarrow \text{C}_6\text{H}_5$  این عمل موجب افزایش بار منفی درهسته بنزنی شده، در نتیجه

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



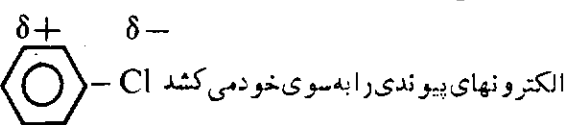
و همچنین از قدرت الکترون دهنده گی ناشی از رزونانس آن (به علت کم شدن تعداد پیوندهای C-H) کاسته می شود و با کاهش بار منفی هسته بنزنی، فعالیت آن نیز تقلیل می یابد. تجربه نشان می دهد که در واکنش نیتراسیون، فعالیت تولوئن ۲۵ مرتبه از بنزن بیشتر است در حالیکه فعالیت کلرید بنزیل  $\frac{1}{3}$  فعالیت بنزن است.

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



**اثر هالوژنها بر هسته بنزنی چگونه است؟**

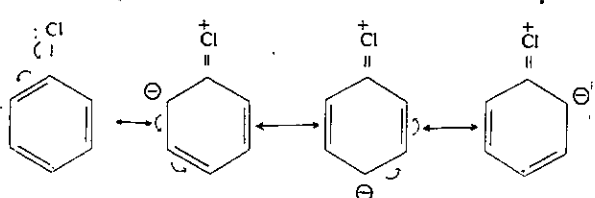
به همان گونه که در مورد گروه متیل گفته شد هالوژنها نیز می توانند هسته بنزنی را با اثر القایی یا اثر مزومری مورد تأثیر قرار دهند به عنوان نمونه کلر را مورد بحث قرار می دهیم. **الف- اثر القایی کلر بر هسته بنزنی** - کلر به علت داشتن الکترون گاتیوی زیاد، نسبت به هیدروژن، الکترون گیرنده تر بوده و در صورتی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



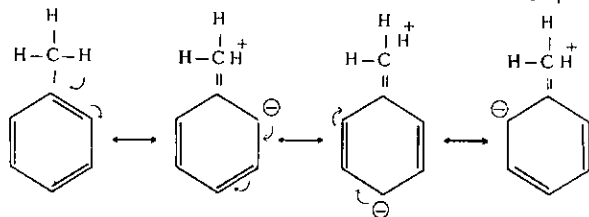
و به عبارت دیگر بر هسته بنزنی اثر القایی منفی دارد. با این اثر از تراکم الکترونیهای پیوند  $\pi$  غیر مستقر روی هسته بنزنی کاسته شده و فعالیت هسته بنزنی در مقابل گروه های الکتروفیل تقلیل می یابد.

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

فرمول های رزونانسی موانع کلر و بنزن به صورت های زیر است:



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



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

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

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

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

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

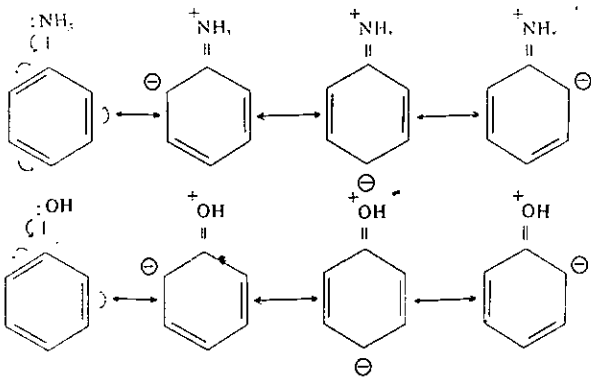
به علت الکترون گاتیوی شدید کلر، از اثر القایی مثبت (قدرت الکترون دهنده گی ناشی از اثر القایی) بنیان باقی مانده



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

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

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



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

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

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

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

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

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

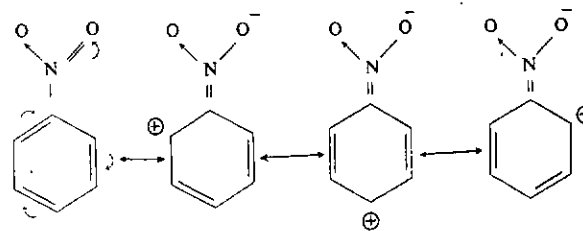
در مورد عامل  $\text{NO}_2$  - نیز باید دو اثر القایی و مزومری را به ترتیب مورد توجه قرار داد.

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



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

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



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

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



بقیه رازی : جالینوس جهان اسلام

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

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

#### منابع :

۱ - شرح حال و مقام محمد زکریای رازی

تألیف دکتر محمود نجم آبادی.

۲ - کتاب الاسرار یا رازهای صنعت کیمیا

تألیف محمد زکریای رازی، ترجمه دکتر حسنعلی شیانی.

۳ - فیلسوف ری محمد بن زکریای رازی

نگارش دکتر محقق.

۴ - Grand Larousse encyclopédique (9)



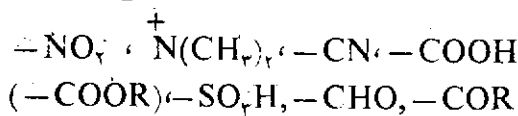
۱ - گروههایی مانند  $\text{CH}_3$  - که هم از نظر اثر الفائی و هم از نظر اثر مزومری (نسبت به ئیدروژن) الکترون دهنده تر هستند هر گاه به جای ئیدروژن هسته بنزنی قرار گیرند هسته بنزنی را در تمام موقعیتها ( ارتو، متا و پارا ) فعال می کنند ولی اثر فعال کنندگی آنها بر موقعیت های ارتو و متا بیشتر است. این نوع گروهها جزو هدایت کنندگان استخلاف ثانوی به موقعیت های ارتو و پارا هستند.

۲ - عواملی مانند  $\text{Cl}$  - که از نظر اثر الفائی الکترون گیرنده و از نظر مزومری الکترون دهنده هستند به طور کلی از میزان فعالیت هسته بنزنی می کاهند ولی اثر کاهندگی آنها بر موقعیت های متا بیشتر است. بنابراین جزو هدایت کنندگان ارتو و پارا می باشند.

۳ - گروههایی مانند  $\text{NO}_2$  - که چه از نظر الفائی و چه از نظر اثر مزومری الکترون گیر هستند از میزان فعالیت هسته بنزنی به شدت می کاهند ولی شدت کاهندگی آنها بر موقعیت متا کمتر است. از این نظر جزو گروههای هدایت کننده متا می باشند.

مقایسه شدت اثر گروهها بر هسته بنزنی به صورت زیر است :

- ۱) فعال کننده های قوی و هدایت کننده از نوع اول  
 $-\text{NH}_2$  (  $-\text{NHR}$  ،  $-\text{NH}_2$  ) ،  $-\text{OH}$
- ۲) فعال کننده های متوسط و هدایت کننده از نوع اول  
 $-\text{OCH}_3$  (  $-\text{OC}_2\text{H}_5$  ) ،  $-\text{NHCOCH}_3$
- ۳) فعال کننده های ضعیف و هدایت کننده از نوع اول  
 $-\text{C}_6\text{H}_5$  ،  $-\text{CH}_3$  (  $-\text{C}_6\text{H}_5$  )
- ۴) کاهش دهنده فعالیت و هدایت کننده از نوع اول  
 $-\text{F}$  ،  $-\text{Cl}$  ،  $-\text{Br}$  ،  $-\text{I}$
- ۵) کاهش دهنده فعالیت و هدایت کننده از نوع دوم



به این ترتیب گروهی که فعال کننده هسته بنزنی بوده ولی هدایت کننده به موقعیت متا باشد وجود ندارد.



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

## بیوگاز چیست و دارای چه خصوصیات است.

دکتر مسعود دوحی لاریجانی

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

تعریف بیوگاز

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

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

## تکنولوژی و کاربرد بیوگاز

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

دارد تا بتواند يك توليد ثابت گاز را تأمين كند. اما روش نيمه پيوسته كه بيشتر مورد نظر اين مقاله است و در مناطق روستايي از آن بهره برداري مي شود از يك هضم كننده كوچك تشكيل شده كه در عين حال سه عمل متوالي انجام مي دهد:

۱- توليد كود براي مزارع.

۲- تأمين بيوگاز براي پخت و پز و روشنايي خانواده هاي

روستايي.

۳- از بين بردن تخم ولارو انگل ها در فضولات انساني

به منظور تأمين بهداشت لارم براي محيط زيست.

چون در فصل كشت به كود زيادي نياز است معمولاً همه محتوای دستگاه هضم بيوگاز به طور متناوب تخليه مي شود. تنظيم زمان بندي اين عمل نه به وسيله فرآيند تخمير و نه به خاطر دسترسي به مواد اوليه مي باشد، بلكه بستگي به نياز توليدات كشاورزي دارد و مثلاً در منطقه ي سي چوان (Sichuan) واقع در چين هضم كننده روستايي توليد بيوگاز با بستي مقادير نسبتاً زيادي كود سالانه در دونوبت تهيه نمايند، يكي در فصل بهار براي كشت برنج و ديگري در پاييز براي كشت گندم و دانه هاي روغني. در نتيجه، يك دوره تخمير در حدود نيمي از سال را شامل مي شود. هنگامی كه هضم كننده را تخليه مي كنند. قسمتی از لجن باقي مانده در ته دستگاه را براي عمليات بعدي به عنوان «آغاز كننده» نگهداري مي نمايند. به اين ترتيب می توان اطمینان داشت كه ديجستر (هضم كننده) بعد از بارگيري مجدد سريعاً شروع به تخمير و توليد بيوگاز می نمايد.

شرایط عملیاتی هضم بيوگاز در مناطق روستايي - همانطور كه اشاره شد توليد بيوگاز يك فرآيند ميكروبي است و لذا نياز به برقراري شرايط مناسب براي رشد باكتري هاي مولد بيوگاز دارد. پس پيش بيني مواد غذايي، اكسيژن و گرمای متناسب، PH و عوامل ديگر محيطي براي فعاليت اين باكتري هاي زنده ضروري است فقط اگر مجموع اين شرايط فراهم شود، فعاليت معمولی باكتري و در نتيجه توليد گاز انجام پذير است. شرايط اساسی برای فعاليت مخلوط باكتري هاي مولد متان به قرار زير است:

محيط كاملاً غير هوازی - تمام ميكروبي هاي كه نقش مهمی در هضم بيوگاز دارند كاملاً غير هوازی هستند كه شامل باكتري هاي مولد اسيد و باكتري هاي توليد كننده متان می باشند. باكتري هاي توليد كننده اسيد، شديداً به اكسيژن حساسيت دارند، به طوري كه حتى مقدار ناچيزی از اكسيژن مانع از انجام هضم می شود. اما يادآوری می شود كه تمايز بين هوازی و

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



در اثر سوختن كامل يك مترمكعب از متان می توان به دمای ۱۴۰۰ سانتیگراد رسيد و گرمای حاصل ۸۵۶۲ تا ۹۵۰۰ كيلو كالری است.

### بخش اول: فرآيند و مكانيسم تخمير بيوگاز

مسئله تخمير بيوگاز برای نخستين بار در سال ۱۸۷۵ توسط پوپوف (Popoff) مورد بررسی قرار گرفت و نام برده اعلام نمود كه اين امريك فرآيند ميكروبي است و از آن به بعد عده زيادی از ميكروبيولوژیست ها به اين مطلب توجه نموده و در اين زمينه به تحقيق پرداختند از آنجمله در ۱۸۸۳ گايون (Gayon) يکی از شاگردان پاستور به طور موفقیت آمیزی نتایج تجربی توليد بيوگاز از فضولات حيوانی را اعلام نمود اظهار نظر پاستور كه معتقد بود حداكثر مقدار بيوگاز در دمای ۳۶ درجه سانتیگراد می تواند توليد شود، نقطه آغازی بود برای توسعه تكنولوژی بيوگاز.

ميكروبيولوژی و زيست شیمی تخمير - اين مطايعه از آغاز اين قرن مورد بررسی بوده است. در ۱۹۰۱ سونگن (Sohngen) توصيف روشنی از مورفولوژی و مشخصات باكتري هاي بيوگاز و همچنين از فعاليت آنها در تغييرات بيو- شیمیایی ارائه نموده است. نام برده مشاهده نمود كه پاره ای از اسيد هاي چرب با وزن مولكولی پايين می توانند در اين تخمير به  $\text{CO}_2$  و  $\text{CH}_4$  متابوليته شوند. مشاهدات او بعدها توسط دانشمندان ديگر تائيد شده و هنوز هم در حال حاضر دارای مفهوم علمی و عملی می باشد. دانشمندان ديگري كه در مطالعه تخمير بيوگاز مشاركت فعال و ارزنده داشته اند عبارتند از:

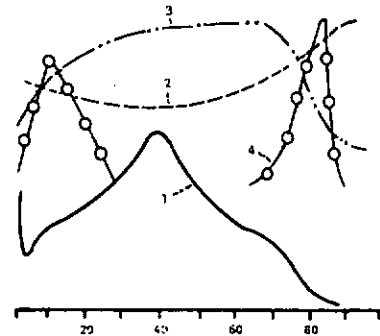
Omelianskü و Von Niel، Backer، Buswell به كارگيري روش Hungate در ۱۹۵۰ و روشهای ديگر در زمينه ميكروبيولوژی و زيست شیمی هضم (digstion) بيوگاز پيشرفت فوق العاده ای حاصل شد.

فرآيند هضم گاز - به طور كلي هضم بيوگاز به سه طريق عملی می شود طريقه تخمير پيوسته، نيمه پيوسته و بالاخره منقطع يا تك پختی. روش تخمير پيوسته معمولاً جزء برنامه تأسيسات فاضلاب شهرهای بزرگ قرار دارد چه نياز به پير كردن مداوم مواد قابل تخمير و خالی كردن مرتب مواد هضم شده

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

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

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



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

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

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



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

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

**جدول شماره (۱)**

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

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

**جدول شماره (۲)**

**میزان بیوگاز حاصل از مواد اولیه مختلف**

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

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

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

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

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

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

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

هضم کننده است.

### ۳- تخمیر طبیعی - یا در دمای محیط که مربوط

به هضم کننده کوچک روستایی است. از نظر تئوری هضم کننده

در دمای  $35^{\circ}\text{C}$  تا  $38^{\circ}\text{C}$  به نحوی مؤثر کار می کند. اما عملاً به دلایل ذیل در این دمای بالا به کار گرفته نمی شود:

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

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

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

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

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

در تابستان معمولاً دمای هضم کننده روستایی بین

$22^{\circ}\text{C}$  تا  $26^{\circ}\text{C}$  و تولید روزانه  $5/3$  متر مکعب برای هر متر مکعب حجم هضم کننده (گاهی کمی بالاتر) و در زمستان به طور قابل ملاحظه ای با پایین رفتن دما میزان آن اکت می کند.

بنابراین در ناحیه جنوبی چین که دما معمولاً به حدود  $13^{\circ}\text{C}$  تنزل می نماید (در مناطق شمالی هنوز از این حد هم پایین تر است) تولید روزانه گاز فقط  $1/5$  متر مکعب برای هر متر مکعب حجم هضم کننده می شود. این نوع تخمیر را تخمیر در دمای محیط یا تخمیر طبیعی گویند. به منظور تأمین حداقل تغییرات در دمای تخمیر و حذف اثر تغییرات محیط مخصوصاً در زمستان پاره ای اعمال حفاظتی انجام می گیرد. نخست آنکه هضم کننده را در مکانی مقابل آفتاب (آفتاب گیر) و در وضعی که از مسیر باد مصون باشد نصب می نمایند. تجربه نشان داده است که از جمله عمل حفاظتی مناسب بنا کردن هضم کننده در محوطه اصطبل، توالت و در محوطه سر پوشیده قرار دادن است تا در زمستان گرم بماند.

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

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

نگهداری حرارت متناسب: برای اینکه باکتریهای

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

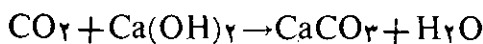
### ۱- تخمیر ترموفیلی (thermophilic) - دمای

مناسب در این نوع تخمیر بین  $47^{\circ}\text{C}$  تا  $55^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد و تولید روزانه گاز حدود  $2/5$  متر مکعب برای هر متر مکعب از حجم هضم کننده است.

### ۲- تخمیر مزوفیلی (mesophilic) - حرارت

مناسب در این نوع تخمیر بین  $35^{\circ}\text{C}$  تا  $38^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد و تولید روزانه گاز  $1$  تا  $1/5$  متر مکعب برای هر متر مکعب

فعالیت معمولی مختل شد. مقدار زیادی از اسیدهای فرار جمع شده و pH تنزل می‌نماید، و مانع از تولید بیوگاز می‌شود که در نتیجه تنظیم pH ضروری می‌باشد و برای هضم کننده روستایی این کار فقط با خارج کردن قسمتی از لجن و افزودن همان مقدار ماده اولیه تازه و آب برای رقیق کردن محیط، انجام می‌شود. افزودن خاکستر نیز مؤثر است، برخی از روشها که مبتنی بر مخلوط نمودن خاکستر و فضولات است در ازدیاد گاز مؤثر می‌باشد. برای تنظیم pH اگر از قلیا استفاده شود باید این کار به طور صحیح صورت گیرد و هرگز نباید آن را به طور مستقیم به داخل هضم کننده افزود. بلکه باید محلول آنرا به کار برد و ضمناً اطمینان حاصل نمود که مایع قلیایی و ماده تخمیرشونده کاملاً مخلوط شده است زیرا تماس باکتریها با قلیای شدید سبب از بین رفتن فعالیت آنها در منطقه تماس می‌گردد، اگر غلظت قلیا خیلی زیاد باشد با  $\text{CO}_2$  موجود در هضم کننده ترکیب شده و تولید کربنات کلسیم نامحلول در آب می‌نماید:

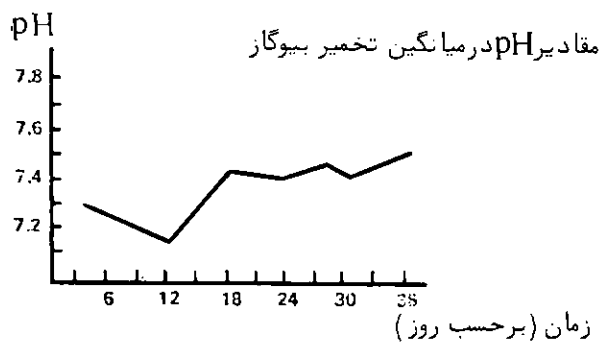


از این واقعه باید جلوگیری نمود، زیرا در تخمیر بیوگاز، دی اکسید کربن ( $\text{CO}_2$ ) به طور متابولیکی گیرنده الکترون است که به این ترتیب تبدیل به متان می‌شود. اگر دی اکسید کربن کم باشد متابولیسم غیر هوازی متوقف خواهد شد.

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

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

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



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

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

Table 4-3 The inhibiting concentration of some inhibitors

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

۲- به هم زدن سبب یکنواخت شدن ماده اولیه و افزایش تولید گاز می‌شود، اما در سطح روستا، تجهیزات خاصی برای هضم کننده‌های کوچک نصب نمی‌شود و ریختن فضولات رقیق خود به نحوی سبب به هم زدن می‌شود.

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

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

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

ترکیب دهنده گازها CASCOMPONENTS

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

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

### مراقبت روزانه هضم کننده کوچک

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

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

عوامل منفی روی تخمیر در هضم کننده‌های کوچک عبارتند از:

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



گاز عادی باشد.

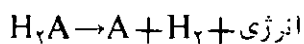
باکتریهای هوازی و غیرهوازی مجازی تقریباً ۲۰۰۰۰۰ مرتبه بیشتر است. باکتریهای کاملاً غیرهوازی که نقش کلیدی را در مرحله تولید غیرمتانی به عهده دارند، شامل *Clostridium* و *Iutsricum* و سایر کلونستریدها و باکتریهای تخمیر لاکتیک، میکروکوکوس گرام مثبت و غیره می‌باشند.

باکتریهای هوازی و غیرهوازی مجازی نظیر:

*Escherichia, bacillus* و *Pseudomonas spp* در دوره فرآیند هضم غیرهوازی فعال نیستند.

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

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



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

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

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

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

### میکرو بیولوژی هضم بیوگاز - اطلاعات در مورد

میکرو بیولوژی هضم بیوگاز هنوز کامل نشده است، پاره‌ای از کارها و نتایج تحقیقاتی گزارش شده، که اکثر آنها بر پایه کارهای تجربی می‌باشد، چه برای دوره تخمیر عادی و چه برای دوران جنبی آن، داده‌های کافی برای دانستن آنکه چه تغییری در محتوای باکتری انجام می‌گیرد وجود ندارد.

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

### میکرو بیولوژی مرحله تولید غیر متانی -

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

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

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

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

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

( جدول ۶ )

شیرین بدست آمده از انواع باکتریهای مولد نیدروژن

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

### فرآیند بیوشیمیایی هضم بیوگاز - بنا بر گزارش

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

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

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

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

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

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

*Bacillaceae* و *Escherichiaceae* وابسته دانست.

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

### میکروبیولوژی مرحله تولید متان - باکتریهای

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

همه باکتریهای متانوژنیک می‌توانند از نیدروژن به عنوان

اسید پروپیونیک از اسید استیک پایین تر است و تغییرات غلظت اسید پروپیونیک در طول تخمیر مانند اسید استیک چندان بارز نیست. اما به محض آنکه غلظت اسید استیک شروع می کند به کاهش و میزان آن از اسید پروپیونیک کمتر می شود، غلظت اسید پروپیونیک به سرعت کاهش می یابد. غلظت اسید بوتیریک هم چنین پایین تر از اسید پروپیونیک می باشد و در مدت تخمیر معمولی به سرعت ناپدید می شود. هم زمان با تغییرات غلظت در اسیدهای فرار) نیتروژن آمونیاکی تغییرات مشخصی مشاهده می شود. غلظت نیتروژن آمونیاکی هم زمان با افزایش اسیدهای فرار سریعاً افزایش می یابد. چنانکه بعد از پر کردن هضم کننده با مواد اولیه، نیتروژن آمونیاکی پس از سه روز  $\frac{2}{3}$  مرتبه افزایش یافته و در فاصله نه روز،  $\frac{3}{3}$  برابر بیشتر خواهد شد و به اوج خود خواهد رسید و هم زمان با اوج غلظت نیتروژن آمونیاکی، غلظت اسیدهای فرار شروع به سقوط می کند. البته این یک پدیده تصادفی نیست، بلکه جزئی از تعادل دینامیکی است که علت آن بستگی متقابل با انواع میکرو ارگانیسم تخمیرمتان می باشد. قطعاً نمی توان خط مشخصی بین فازها رسم نمود، بلکه باید آنرا مراحل متوالی و تدریجی جانشینی در فرآیند هضم دانست. رابطه نزدیکی بین تغییرات غلظت نیتروژن آمونیاکی و ORP موجود است. ORP در آغاز تخمیر بالا بوده اما در فاصله شش تا نه روز شروع به افتادن می کند تا به میزان مناسب ORP (متوسط  $287\text{mV}$ ) برای تولید متان برسد. این تغییر هم چنین نشان دهنده انتقال از فاز تولید اسید به فاز تولید متان است.

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

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

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

فوق وارد سلول میکروارگانیسم شده و تبدیل به ترکیبات میکرو مولکولی می شوند (مثل اسیدهای چرب با وزن مولکولی کوچک والکلها). این عمل در اثر آنزیم های داخلی انجام می گیرد. مهم ترین اسیدهای فراری که در این فاز به وجود می آیند عبارت است از اسید استیک (۷۰٪) و به همین مناسبت آنرا مرحله یا فاز تولید اسید می گویند.

دوفاز مذکور در فوق، دوفاز متوالی بیولوژیکی می باشند و به آن «فاز تولید غیرمتانی» می گویند. در طول این دوره قسمت عمده  $\text{CO}_2$  و کمی هم  $\text{H}_2$  تولید می شود که همه آن ماده اولیه غیرمتانی می باشد. لذا می توان آنرا به عنوان دوره فرآیند تشکیل ماده اولیه در نظر گرفت که در آن ماده آلی کمپلکس به مواد ساده تبدیل شده است. مخصوصاً اسیدهای آلی فرار با وزن مولکولی کوچک که مهم ترین آنها اسید استیک است و می توان آنرا محصول فرعی مشترکی برای هضم چربی، نشاسته و پروتئینها دانست. از طرفی ۷۰٪ متان حاصل در دوران تخمیر از اسید استیک حاصل می شود. به علاوه، اسید استیک تأمین کننده غذای لازم برای باکتریهای مولد متان و منبعی مهم برای تولید متان است.

۳- فاز سوم تولید متان است که از یک طرف مواد اولیه به وسیله باکتریهای مولد اسید به شکل ساده تری در می آیند و از طرف دیگر باکتریهای مولد آمونیاک فعال شده و سبب بالا رفتن غلظت نیتروژن آمونیاکی و در نتیجه افزایش و یا کاهش ORP ( $\text{O}$  - اکسیداسیون،  $\text{R}$  - ردوکسیون،  $\text{P}$  - پتانسیل) می شوند، که نتیجه آن ایجاد محیط مناسب برای باکتریهای مولد متان است. تعداد باکتریهای مولد متان افزایش یافته و شروع می کنند به تبدیل اسید فرار به گاز متان.

این سه فاز به طور متوالی انجام شده و تعادل دینامیکی آن ثابت است، به این معنی که تحت پارهای شرایط، نوع و مقدار میکرو ارگانیسم و فعالیت بیوشیمیایی آنها پایدار بوده و به این ترتیب سرعت هضم ماده آلی، غلظت محصولات واسطه و سرعت تولید متان و تشکیل دهنده های بیوگاز نیز ثابت می ماند. بنابر نتایج گرفته شده، غلظت اسید فرار در مدت دوران هضم اولیه، به سرعت افزایش می یابد، به طوری که سه روز بعد از پر کردن هضم کننده از ماده اولیه، مقدار اسید فرار به اندازه  $\frac{5}{5}$  تا  $\frac{1}{1}$  برابر فزونی از هنگام آغاز است و پس از شش روز به سطح بالای خود می رسد (حدود  $\frac{1}{6}$  تا  $\frac{2}{5}$  برابر). اما بعد از نه روز شروع می کند به کاهش تدریجی و به طور مرتب نزول می کند تا بعد از ۱۷ روز به سطح اولیه می رسد. همانطور که اشاره شد، ۵۰٪ اسیدهای فرار از اسید استیک است و غلظت

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

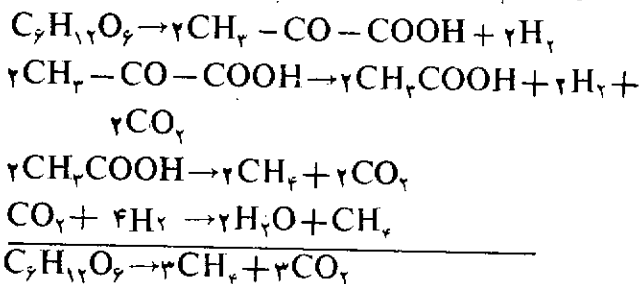
۱- یا به اسید لاکتیک احیا شود.

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

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

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

خروج اسید استیک در تخمیر معمولی در دیجستر خیلی به سرعت انجام می گیرد. از روز نهم شروع می شود و تا روز سی و هشتم غلظت آن به شدت کاهش می یابد. به طوری که از  $901 \text{ ppm}$  به  $122/8 \text{ ppm}$  می رسد. در دوران پسر کردن ماده اولیه، مجدداً افزایش می یابد. خروج اسید پروپیونیک در عوض کند بوده و تجزیه آن فقط در وقتی که اسید استیک خیلی کاهش می یابد، مشاهده می گردد. غلظت اسید بوتیریک بسیار کم است (حدود  $104 \text{ ppm}$ ) و خروج آن هم بسیار سریع است به حدی که نمی توان آن را در تخمیر معمولی مشخص نمود. معهذ، با تجمع اسیداستیک در حدود ( $2640 \text{ ppm}$ ) تا  $3270 \text{ ppm}$ ) غلظت اسید بوتیریک نیز افزایش می یابد (متوسط  $1826 \text{ ppm}$ ). به این ترتیب با توجه به اینکه گلوکز می تواند از طریق اسید پیروویک (Pyruvic) ایجاد اسیداستیک و گازهای متان و  $\text{CO}_2$  نماید، می توان مسیر اصلی آنزیمولیز قند را ترسیم نمود:

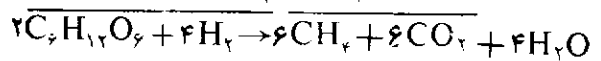
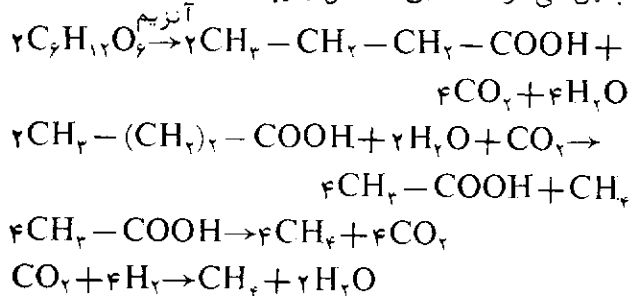


نتیجه اینکه یک مولکول گلوکز می تواند تولید سه مولکول  $\text{CO}_2$  نماید. مشابه تولید متان از تخمیر بوتیریک، مقدار همی سلولز در ماده اولیه از سلولز کمتر است و آن را باید

کاتابولیسم مواد که پلکس آلی - تخمیر بیوگاز مواد اولیه بسیار پیچیده است. در بین مواد اولیه ئیدراتهای کربن، پروتئینها و چربیها از اهمیت بیشتری برخوردارند. این مواد به اجسام ساده و پیایداری در اثر باکتریهای مختلف در شرایط غیر هوازی تبدیل می شوند و محصول اصلی نهایی عبارتست از متان ( $55$  تا  $70\%$ )،  $\text{CO}_2$  ( $30$  تا  $40\%$ ) و به مقدار بسیار ناچیز  $\text{CO}$ ،  $\text{H}_2\text{S}$  و  $\text{NH}_3$  می باشد و باقیمانده تخمیر هم چنین ترکیبهای دیگری مثل اسید هومیک (Humic) و بقایای هضم نشده وجود دارد.

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

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



البته نمایش فوق یکی از مسیرهای احتمالی تجزیه سلولز است. در صورتی که احتمال دیگر تجزیه آن با واسطه تشکیل اسید پروپیونیک می باشد. اما هنوز این نظر اخیر احتیاج به تجارب بیشتری دارد.

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

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

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

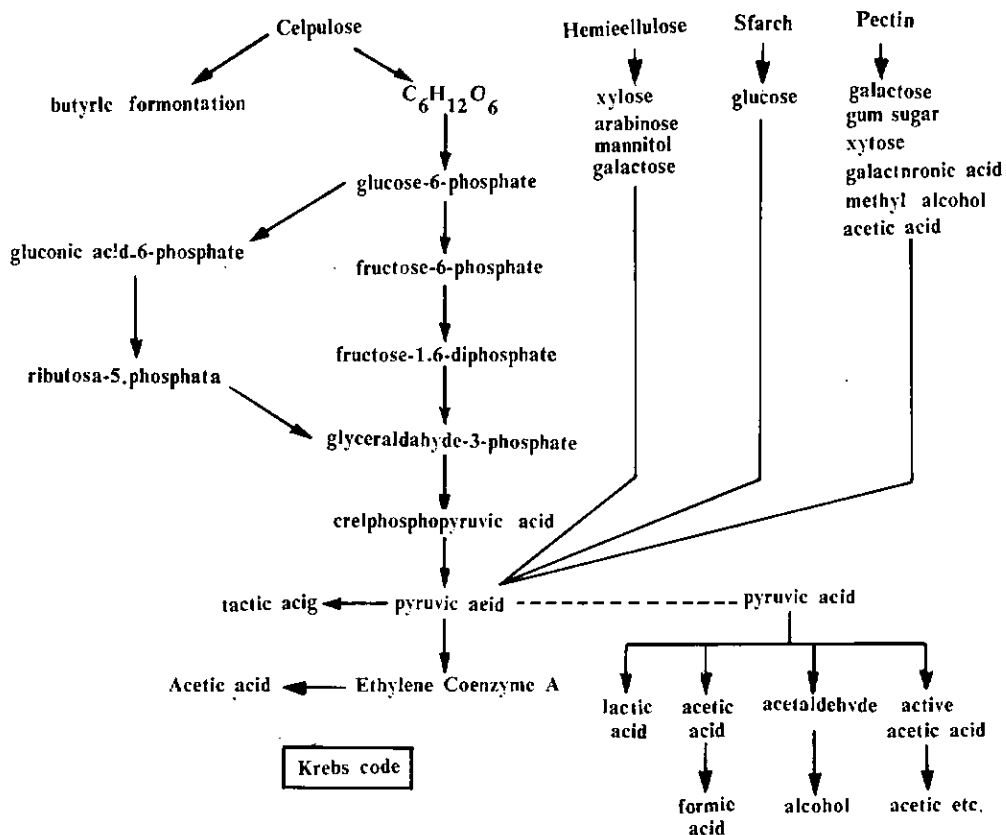
یک محصول تراکمی پنتوز دانست که در اثر نیدرولیز به پنتوز و مقدار جزئی هگزوز (گزیلوز، ارایینوز) مقداری مانیتول، گالاکتوز و اسید الدورونیک (Alduronic) تبدیل می‌شود و به این شکل، در مسیر آنزیمولیز قند قرار می‌گیرد. پکتین نیز نوعی تراکم پنتوز است. مقدار آن در ماده اولیه بسیار کم است و از نیدرولیز آن گالاکتوز،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

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

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

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

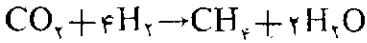
اسید چرب و گلیسرول جزء اصلی ترکیبات چرب نیدرولیز شده می‌باشد. ابتدا گلیسرول به فوگلیسر و الدیید نیدرولیز



تجزیه کربوئیدراتها

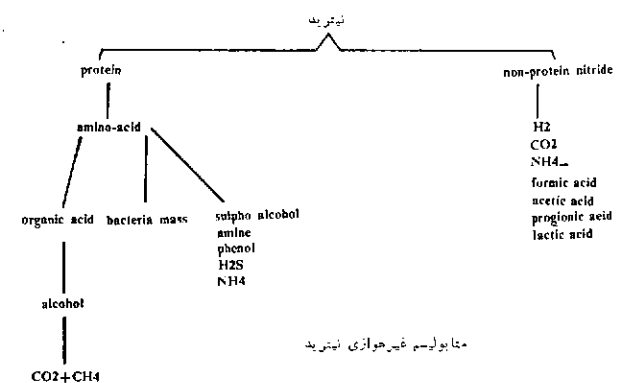


در توجیه مسیر تشکیل متان، احیای  $CO_2$  به آن نمونه‌ای می‌باشد برای احیای  $CO_2$  به متان.  $H_2$  می‌بایست به عنوان الکترون دهنده عمل نماید واکنش چنین است:



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

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



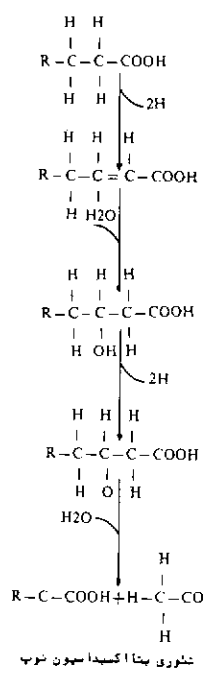
**ردوکتازها - احیاء  $CO_2$  به  $CH_4$  از طریق يك سری واکنش انجام می‌شود که فقط احیاء متیل کوآنزیم M به متان و کوآنزیم M (CoM) آزاد بدون ابهام مشخص شده است. نشانه‌های به کار رفته:**

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

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

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

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



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

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

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

### اوربیتالهای مولکولی مستقر و آرایش زوجهای الکترونی

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

$e =$  زنجیر اتصال الکترون.

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

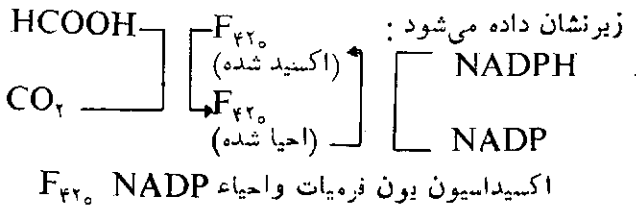
$HS - CH_2 - CH_2 - SO_3^-$  می باشد و یک کوآنزیم جدید تبدیل متیل است که عمل آن کاتالیز کردن متیلاسیون و دمتیلاسیون است.  $CoM$  یک فاکتور رشد برای پاره ای از باکتریهای متانوزیک است. متیل  $CoM$  تیواتر  $CoM$  است و احیاء متیل  $BoM$  به وسیله  $H_2$  توسط آنزیمهای محلول کاتالیز می شود. احیاء بستگی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

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

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

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

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



\* \* \*

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

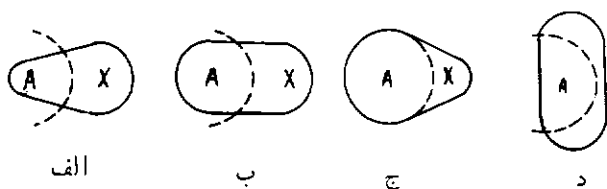
دکتر منصور عابدینی

۳) دوزوج الکترون مربوط به پیوند دوگانه (با سه زوج الکترون مربوط به پیوند سه گانه) نسبت به زوج الکترون پیوند ساده فضای بیشتری را در لایه والانس اتم اشغال می کنند. از آنجا که زوج الکترون ناپیوندی فقط تحت تأثیر یک هسته قرار دارد، اندازه آن بزرگتر و نسبت به زوج پیوندی گسترده تر است (شکل ۱). برای تجسم این مطلب می توان نقصان زاویه پیوند را در سری  $\text{CH}_4$ ،  $\text{NH}_3$  و  $\text{H}_2\text{O}$  در نظر گرفت. با جانشین کردن متوالی زوج پیوندی به وسیله زوج ناپیوندی، تمایل بیشتر این زوج برای اشغال فضای بیشتر

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

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

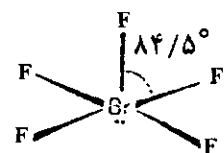
(مثل  $\text{H}_2\text{O}$ ) مولکول زاویه دار است و اگر مولکول دارای سه زوج پیوندی و یک زوج ناپیوندی باشد ( $\text{AX}_3\text{E}$ ) (مثل  $\text{NH}_3$ ) آن مولکول هرمی شکل است.



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

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

موجب می شود که زوایای پیوندی به هم فشرده تر شوند و در نتیجه زاویه بین زوایای پیوندی کاهش می یابد. به همین نحو، در مولکول  $\text{BrF}_5$  که ساختمان هرمی با قاعده مربع دارد و با توجه به موجود بودن شش زوج الکترون در لایه والانس اتم  $\text{Br}$ ، زوج ناپیوندی محل ششم هشت وجهی را اشغال می کند



ش ۲. ساختمان مولکول  $\text{BrF}_5$

## اثرات اندازه و شکل اوربیتالهای مولکولی مستقر

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

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

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

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

### مولکولهای دوهرمی مثلثی

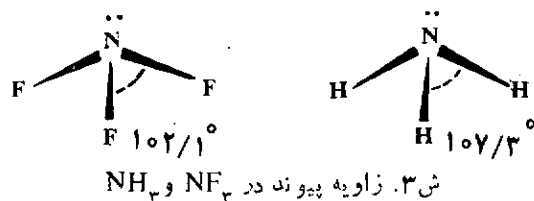
مطالبی که در بالا راجع به اثرات اندازه اوربیتال بر روی ساختمان مولکولی ذکر شد به خوبی در سری مولکولهای  $PF_5$ ،  $(CH_3)_2PF_4$  و  $(CH_3)_3PF_3$  دیده می‌شود، (شکل ۴) نکات زیر درباره این مولکولها قابل توجه است:

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

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

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

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



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

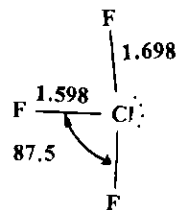
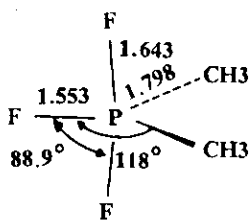
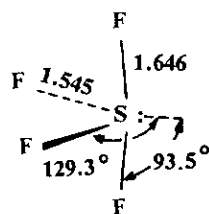
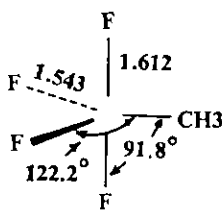
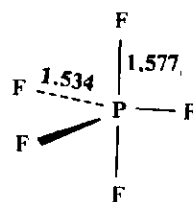
جدول (۲) زاویه پیوند در تعدادی از مولکولها که پیوند دوگانه دارند:

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

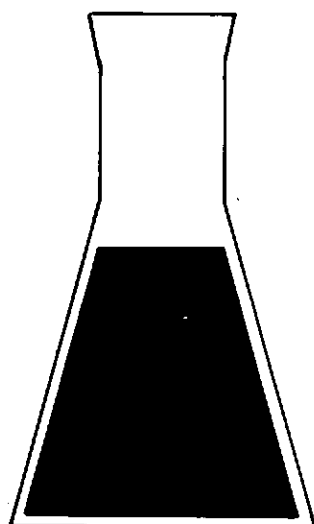
استوایی قرار می‌گیرند. یا در نمونه‌های  $PF_3Cl_2$ ،  $PF_3Cl_2$ ،  $PCl_4F$ ، گروه‌های الکترونگاتیوتر  $F$ ،  $CF_3$  - موقعیت محوری را اشغال می‌کنند. با جانشین کردن گروه متیل به جای  $F$ ، مثلاً در  $CH_3PF_4$ ، اتم فلورین محوری در مقایسه با اتم فلورین استوایی به زوج الکترون پیوندی بزرگتر گروه متیل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

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

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

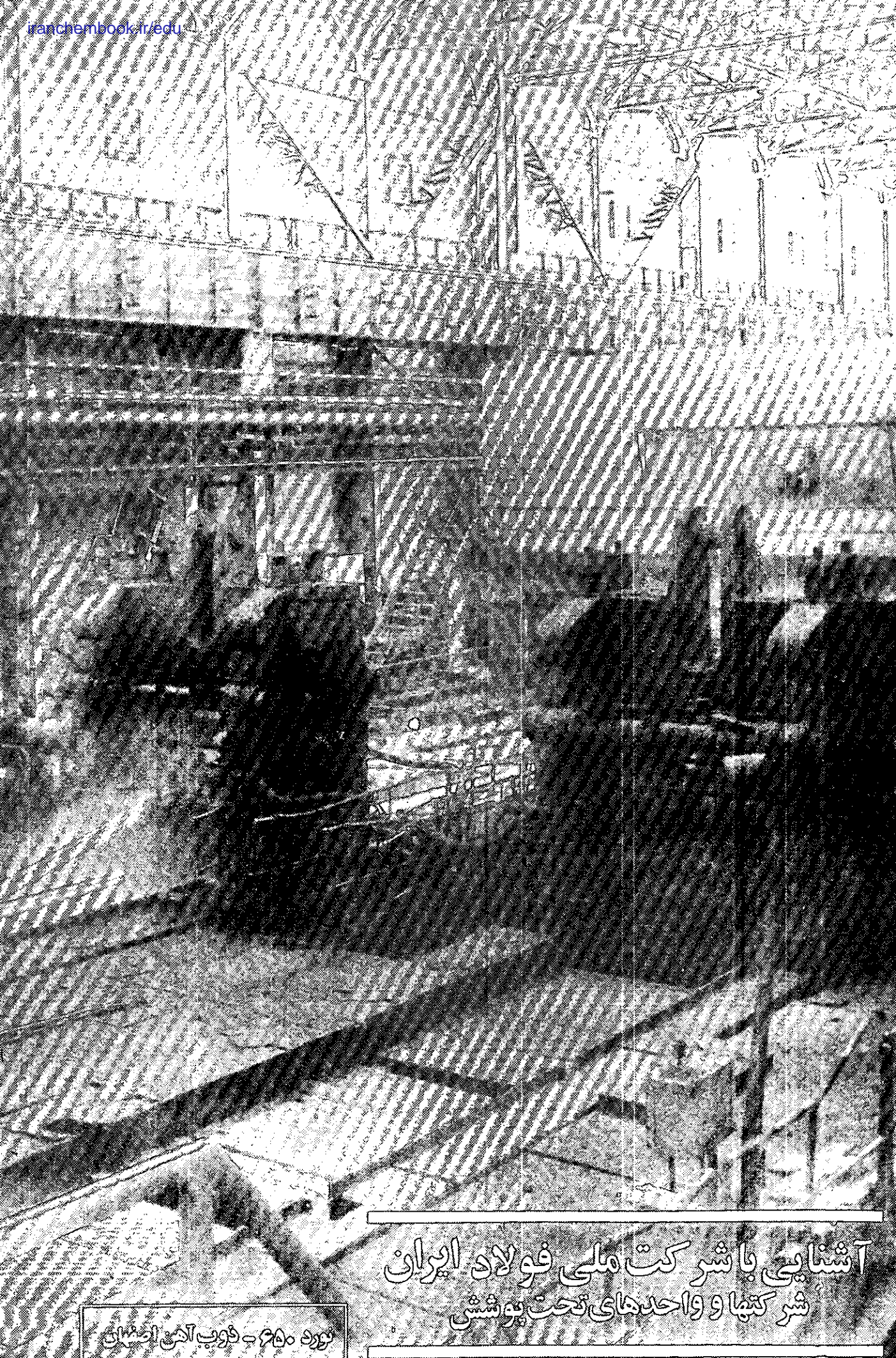


ش ۴ ساختمان تعدادی از مولکولهای  $AX_4E$ ،  $AX_5$  و  $AX_6E$  نوع



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





آشنایی با شرکت ملی فولاد ایران  
شرکتها و واحدهای تحت پوشش

نبرد ۶۵۰ - دوپ آهن اصفهان



سیدرضا آقا پورمقدم

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

«قرآن کریم سوره حدید آیه ۲۵»

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

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

ریاضی و فیزیک تهیه شده است»

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

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

\* \* \*

## شرکت سهامی ذوب آهن اصفهان

### تاریخچه ذوب آهن

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

شرکتها و واحدهای تحت پوشش شرکت ملی فولاد عبارتند از:

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

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

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

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



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

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

### کوره‌های بلند زغالی:

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

امتحان گزینش دانشجو برای دانشگاهها و مؤسسات  
آموزش عالی

# پرستهای شیمی

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

## شیمی - کشاورزی

۲۱۱- کدام پدیده زیر، جنبه شیمیایی بیشتری دارد؟

(۱) انجماد آب

(۲) انحلال شکر در آب

(۳) تصعید نفتالین

(۴) فاسد شدن تخم مرغ

۲۱۲- برای جدا کردن مواد سنگین نفتی از بکدیگر، معمولاً

از روش تقطیر در خلاء استفاده می شود، زیرا در خلاء...

(۱) تقطیر، آسان تر و کم خرج تر است.

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

می گیرد.

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

(۴) مواد زودتر تجزیه می شوند.

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

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

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

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

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

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

پیوند نیدروژنی شرکت کنند؟

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

می شود؟

(۱) استات آمونیم

(۲) سولفید پتاسیم

(۳) کلرید آلومینیم

(۴) کلرید سدیم

۲۱۷- عدد اتمی عنصری برابر ۳۱ است. آرایش الکترونی

این عنصر به کدام صورت زیر است؟

(۱)  $[\text{Ar}]3d^1 4s^2 4p^1$

(۲)  $[\text{Ar}]4s^2 4p^6 4d^5$

(۳)  $[\text{Ne}]3s^2 3d^1 4p^1$

(۴)  $[\text{Ne}]3s^2 3p^2 3d^5$

۲۱۸- با توجه به داده های جدول مقابل:

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

خصات یونی پیوند در کدام مولکول زیر بیشتر است؟

(۱)  $\text{BeBr}_2$

BeO (۲)

LiBr (۳)

Li<sub>2</sub>O (۴)

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

در مورد [H<sup>+</sup>] و [OH<sup>-</sup>] در آن درست می باشد؟(۱) [OH<sup>-</sup>] > [H<sup>+</sup>](۲) [OH<sup>-</sup>] = ۹[H<sup>+</sup>](۳) [H<sup>+</sup>] > [OH<sup>-</sup>](۴) [H<sup>+</sup>] = ۹[OH<sup>-</sup>]

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

(۱) انرژی پیوند HF از HCl کمتر است.

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

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

(۴) نقطه جوش HCl از HF بالاتر است.

۲۲۱- در کدام مورد زیر، عدد نوشته شده در مقابل هر ترکیب، با عدد اکسیداسیون کلردر آن ترکیب مطابقت دارد؟

(۱) +۲ در ClO<sup>-</sup>(۲) +۳ در ClO<sub>۲</sub><sup>-</sup>(۳) +۵ در ClO<sub>۲</sub><sup>-</sup>(۴) +۷ در ClO<sub>۲</sub><sup>-</sup>

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

۱۰<sup>-۲</sup> × ۱۰<sup>-۲</sup> × ۱۰<sup>-۴</sup> ، ۴/۲ × ۱۰<sup>-۲</sup> × ۱۰<sup>-۴</sup> ، ۸/۴ × ۱۰<sup>-۲</sup> × ۱۰<sup>-۴</sup> کدام ترتیب زیردر مورد مقایسه [H<sup>+</sup>] در محلول نرمال آنها در دمای یکسان درست است؟

(۱) اولی &gt; دومی &gt; سومی

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

(۳) ۱/۴۰ سومی = ۱/۲۰ دومی = اولی

(۴) سومی &gt; دومی &gt; اولی

۲۲۳- در سیستم به حالت تعادل: N<sub>2</sub>O<sub>۴</sub> + Q ⇌ ۲NO<sub>۲</sub> ،

شدت رنگ خرمایی محیط واکنش را کاهش می دهد؟

(۱) افزایش دما

(۲) افزایش فشار

(۳) به کار بردن کاتالیزور

(۴) به هم زدن مخلوط در حال تعادل

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

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

کدام مقایسه زیر در مورد سرعت آنها درست است؟

(۱) سرعت اولی = سرعت دومی = سرعت سومی

(۲) سرعت اولی &lt; سرعت دومی &lt; سرعت سومی

(۳) سرعت اولی &gt; سرعت دومی &gt; سرعت سومی

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

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

دو جسم A و B بهتر آشکار می کند؟

(۱) خود به خودی بودن

(۲) خود به خودی نبودن

(۳) گرمازا بودن

(۴) گرماگیر بودن

پیشرفت واکنش A+B C+D

۲۲۶- اولین انرژی یونیزاسیون هر عنصر برابر است با مقداری

انرژی لازم برای ...

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

(۲) جدا کردن یک الکترون از مولکول آن عنصر در حالت گازی.

(۳) جدا کردن یک مول الکترون از یک مول اتم آن عنصر در حالت گازی.

(۴) گسستن پیوندهای یک مول از آن عنصر و تبدیل آن به اتم های گازی.

۲۲۷- در کارخانه های کودشیمیایی، هدف اصلی از تبدیل

Ca<sub>۲</sub>(PO<sub>۴</sub>)<sub>۲</sub> به Ca(H<sub>۲</sub>PO<sub>۴</sub>)<sub>۲</sub> آن است که:

(۱) آسانتر توسط باکتریهای خاک تجزیه شده، فسفر آزاد کند.

(۲) آسانتر ئیدرولیز شده و خاصیت اسیدی خاک را افزایش دهد.

(۳) به صورت محلول قابل جذب توسط گیاهان در آید.

(۴) درصد فسفر آن افزایش و درصد کلسیم آن کاهش یابد.

۲۲۸- کدام ترتیب زیر، در مورد نقطه جوش محلولهای

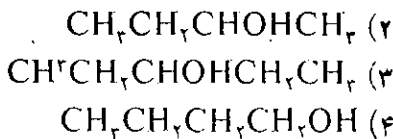
۱/۱۰ مولال اسید استیک، اسید سولفوریک و کلرید کلسیم

در آب، در فشار یکسان، درست است؟

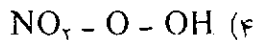
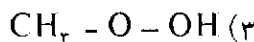
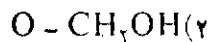
(۱) اسید استیک &gt; اسید سولفوریک &gt; کلرید کلسیم

(۲) اسید استیک &gt; اسید سولفوریک = کلرید کلسیم





۲۳۵- قدرت اسیدی کدام ترکیب زیر بیشتر است؟



۲۳۶- نام  $(\text{CH}_2)_2\text{CH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2$  به روش نام-

گذاری ایوپالک کدام است؟

(۱) ۲ - متیل - ۳ - بوتانل

(۲) ۳ - متیل - ۲ - بوتانل

(۳) ۲، ۳ - دی متیل - ۲ - پروپانل

(۴) ۳، ۳ - دی متیل - ۲ - پروپانل

۲۳۷- کدام علت زیر باعث می شود تا آب با فرمالدئید، بر

خلاف اتیلن، به آسانی واکنش افزایشی بدهد؟

(۱) بیشتر بودن قدرت احیا کنندگی فرمالدئید نسبت به اتیلن

(۲) کمتر بودن تعداد نیدروژنها در مولکول فرمالدئید

نسبت به اتیلن

(۳) کمتر بودن محتوای انرژی پیوند  $\text{C}=\text{C}$  نسبت به



(۴) قطبی بودن پیوند  $\text{C}=\text{O}$  نسبت به پیوند  $\text{C}=\text{C}$

۲۳۸- ترکیبی به فرمول  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_2$  دارای چند ایزومر است؟

(بدون در نظر گرفتن ایزومرهای نوری).

(۱) ۲

(۲) ۳

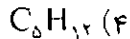
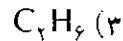
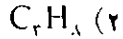
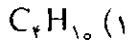
(۳) ۴

(۴) ۵

۲۳۹- وزن حجمی يك آبگازي شکل در شرایط متعارفی

برابر ۲/۶ میلی گرم بر سانتیمتر مکعب است. فرمول

مولکولی آن کدام است؟ ( $\text{C} = ۱۲$  و  $\text{H} = ۱$ )



۲۴۰- برای تهیه ۱۰۰ سانتیمتر مکعب محلول ۲ نرمال

نیدروکسید سدیم، به کدام روش زیر باید عمل کرد؟

(۱) ۴ گرم  $\text{NaOH}$  را در آب متطرحدل کرده و حجم محلول

(۳) اسید استیک = اسید سولفوریک = کلرید کلسیم

(۴) اسیداستیک > کلرید کلسیم > اسیدسولفوریک

۲۲۹- در الکترولیز محلول رقیق سولفات مس (II)، کدام واکنش-

های زیر در کدام قطبها صورت می گویند؟

(۱) احیای  $\text{H}^+$  در کاتد و اکسیداسیون  $\text{OH}^-$  در آنود

(۲) احیای  $\text{Cu}^{2+}$  در کاتد و اکسیداسیون  $\text{SO}_4^{2-}$  در آنود

(۳) احیای  $\text{H}^+$  در کاتد و اکسیداسیون  $\text{SO}_4^{2-}$  در آنود

(۴) احیای  $\text{Cu}^{2+}$  در کاتد و اکسیداسیون  $\text{OH}^-$  در آنود

۲۳۰- باتوجه به واکنش:  $\text{O} \rightarrow \overset{+}{\text{O}} + \overset{-}{\text{e}}$ ،  $\Delta H > 0$ ، کدام

مطلب زیر درست است؟

(۱) اتم اکسیژن از یون  $\text{O}^+$  اکسیدکننده تر است.

(۲) اتم اکسیژن از یون  $\text{O}^+$  پایدارتر است.

(۳) شعاع اتم اکسیژن از شعاع  $\text{O}^+$  کوچکتر است.

(۴) یون  $\text{O}^+$  از اتم اکسیژن پایدارتر است.

۲۳۱- جرم مولکولی يك پولیتن برابر ۴۲۰۰ است. درجه

پولیمریزاسیون آن کدام است؟ ( $\text{H} = ۱$  و  $\text{C} = ۱۲$ )

(۱) ۵۰

(۲) ۱۰۰

(۳) ۱۵۰

(۴) ۲۰۰

۲۳۲- کدام جسم زیر به صورت دو ایزومر سیس و ترانس

وجود دارد؟

(۱) ۱، ۱ - دی کلرو - بوتن

(۲) ۳، ۱ - دی کلرو - ۱ - بوتن

(۳) ۴، ۱ - دی کلرو - ۲ - بوتن

(۴) ۳، ۲ - دی کلرو - ۲ - بوتن

۲۳۳- الکیلاسیون بنزن و تبدیل آن به تولوئن، از نوع کدام

واکنش زیر است؟

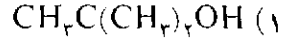
(۱) افزایشی

(۲) حذفی

(۳) جاننشینی رادیکالی

(۴) جاننشینی الکتروفیلی

۲۳۴- کدام ترکیب زیر، برنور پلاریزه مؤثر است؟



۱) تغییر تراز اصلی انرژی  $E_1 = 136$

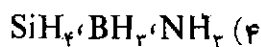
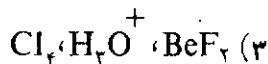
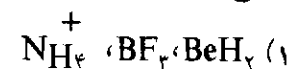
۲) تغییر تراز فرعی انرژی  $E_2 = 434$

۳) کاهش تعداد الکترونها  $E_3 = 655$

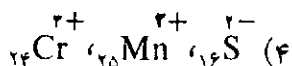
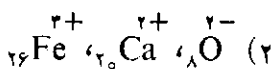
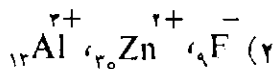
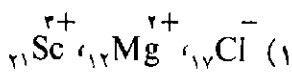
۴) نیم پر بودن تراز  $P$   $E_4 = 2765$

علت اصلی تفاوت زیاد  $E_3$  و  $E_4$  کدام است؟

۲۴۶- در کدام مورد زیر، هیبریداسیون اربیتالهای لایه ظرفیت اتمی که با چند اتم دیگر پیوند دارد، در هر سه ترکیب از نوع  $SP^2$  است؟



۲۴۷- در کدام مورد زیر، هر سه یون آرایش الکترونی گازی اثر را دارند؟



۲۴۸- نمودار مقابل تغییرات محتوای انرژی را در مورد یک واکنش نشان می‌دهد، مقادیر  $\Delta H$  و انرژی اکتیواسیون این واکنش بر حسب کیلوکالری، به ترتیب کدامند؟

۱)  $300 - 50$

۲)  $300 + 50$

۳)  $500 - 30$

۴)  $500 + 30$

۳۴۹- علل اصلی کاهش تدریجی شعاع اتمی عناصر یک دوره از جدول تناوبی بر اثر افزایش عدد اتمی، کدام است؟

۱) افزایش بار هسته و ثابت ماندن ترازهای اصلی.

۲) افزایش بار هسته و ثابت ماندن تعداد ترازهای فرعی.

۳) کاهش حجم اتمی و افزایش انرژی یونیزاسیون.

۴) کاهش خصلت فلزی و افزایش الکترونگاتیوی.

را به ۱۰۰ سانتیمتر مکعب رسانید.

۲) ۴ گرم  $NaOH$  را در ۱۰۰ سانتیمتر مکعب آب مقطر حل کرد.

۳) ۸ گرم  $NaOH$  را در ۱۰۰ سانتیمتر مکعب آب مقطر حل کرد.

۴) ۸ گرم  $NaOH$  را در آب حل کرده و حجم محلول را به ۱۰۰ سانتیمتر مکعب رسانید.

۲۴۱- در عمل سانتریفوژ، مواد بر اساس کدام خاصه زیر، از یکدیگر جدا می‌شوند؟

۱) قابلیت حل شدن

۲) نقطه جوش

۳) نقطه ذوب

۴) وزن حجمی

۲۴۲- در کدام ماده زیر در حالت جامد، اتمها با نیروی واندروالسی در شبکه بلور به یکدیگر متصلند؟

۱) آلومینیم

۲) نیتروژن

۳) فسفر سفید

۴) نئون

۲۴۳- شرط اساسی قطبی بودن یک مولکول آن است که :

۱) اتمهای تشکیل دهنده مولکول آن، در یک صفحه قرار نگیرند.

۲) تمام اتمهای تشکیل دهنده آن، متفاوت باشند.

۳) تمام پیوندهای آن قطبی باشند.

۴) مرکز بارهای منفی آن بر مرکز بارهای مثبت آن منطبق نباشد.

۲۴۴- یک وسیله آهنی در آب شور سریعتر زنگ می‌زند تا در آب خالص، زیرا آب شور ...

۱) به دلیل دارا بودن خاصیت اسیدی، وسیله آهنی را بهتر در خود حل می‌کند.

۲) به دلیل دارا بودن خاصیت قلیایی، تشکیل دایر و کسید آهن را آسان می‌کند.

۳) در نقش یک محیط خنثی، زنگ زدن آهن را تسریع می‌کند.

۴) نقش یک الکترولیت مناسب را در زنگ زدن الکترو شیمیایی ایفا می‌کند.

۲۴۵- چند انرژی یونیزاسیون متوالی عنصری بر حسب کیلوکالری بر مول، عبارتند از:

خوانندگان گرامی این پرسشنامه به عنوان يك نظر خواهی در مورد کیفیت مجله رشد آموزش شیمی و کاربرد محتوای آن است. بی شك شما پاسخگوی محترم که با این مجله در ارتباط هستید و در ضمن مقاله های این مجله در رابطه با کار و تخصص شما تهیه شده است، می توانید راهنمایی آگاه برای این نشریه در هر زمینه باشید. تکمیل و برگرداندن این پرسشنامه از طرف شما به ما کمک خواهد کرد. سعی خواهیم کرد تا آنجا که بتوانیم پیشنهادهای شما را به کار بندیم، باشد که پیشنهادهای سازنده شما دشواری های ما را مرتفع سازد و به پربارتر شدن هر چه بیشتر مطالب مجله کمک نماید.

۱- مقاله های مجله رشد آموزش شیمی در مجموع از نظر آموزشی با مطالب کتب

شیمی دبیرستانی و شیمی مربوط به دوره راهنمایی تحصیلی:

ارتباط کامل دارد  ارتباط متوسط دارد  غیر تخصصی است   
 « ندارد  « ندارد  « نیست

۲- آیا مقاله های مجله رشد آموزش شیمی می تواند برخی از دشواری های شما را در عام شیمی حل کند؟ چگونه؟

.....

.....

.....

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

.....

.....

.....

۴- به نظر شما این مجله تا چه حدی کمبودهای کتاب معلم (راهنمای تدریس) را:  
 کاملاً جبران می کند  هیچ جبران نمی کند  تا اندازه ای جبرای می کند   
 ۵- به نظر شما از این مجله به غیر از معلمان شیمی، دیگران هم می توانند بهره گیرند؟  
 بلی  خیر   
 در صورت پاسخ بلی چرا؟

.....

.....

.....

۶- آیا تألیفات یا ترجمه هایی از خود دارید؟

بلی  خیر

در صورت بلی، تعداد آن را با عنوان به اختصار بنویسید:

.....

.....

۷- تحصیلات شما در کدام دانشگاه بوده است؟

۸- مدرک تحصیلی شما چیست؟

در مجله رشد آموزشی شیمی فقط انتشارات وزارت علوم و آموزش عالی ،  
وزارت آموزش و پرورش ، سایر مؤسسات دولتی و نیز مجلات و کتب شیمی  
به زبانهای خارجه معرفی می شوند.



# آشنایی با کتب و مجلات شیمی

## آشنایی با کتب و مجلات شیمی

عنوان کتاب : شیمی با نگرش مفهومی - جلد اول

Conceptual approach chemistry

انتشارات: مرکز نشر دانشگاهی وزارت فرهنگ و آموزش عالی

تاریخ انتشار: ۱۳۶۲

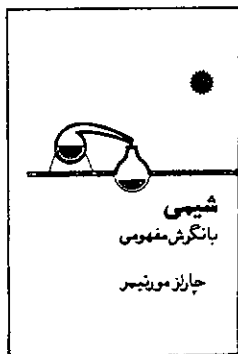
کتاب در ۵۳۸ صفحه شامل یازده فصل :

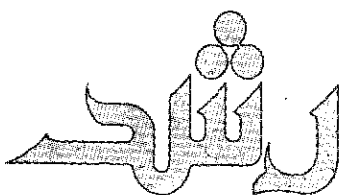
مقدمه ، ساختمان اتمی ، پیوند شیمیایی ، شکل هندسی  
مولکول و پیوند کووالانسی، معادلات شیمیایی و روابط کمی،  
گازها، مایعات و جامدات، اکسیژن و ئیدروژن، محلولها،  
الکتروشیمی و غیر فلزات و نیز پنج ضمیمه و یک واژه نامه است.

تالیف : چارلز مورتیمر (CH. Mortimer)

ترجمه : احمد خواجه نصیر طوسی، ع.

مستشاری وج. نفیسی موقر





## فرم اشتراک مجلات رشد تخصصی

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

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

مركز توزیع : تلفن ۸۳۱۴۸۱

مجلات رشد آموزش مواد درسی مدارس کشور نشریاتی است که از سوی گروههای درسی دفتر تحقیقات و برنامه ریزی و تألیف سازمان پژوهش وزارت آموزش و پرورش با همکاری دفتر امور کمک آموزشی، هر سه ماه یک بار - چهار شماره در سال - منتشر می شود. این نشریات تا پایان سال تحصیلی ۶۴-۶۳ عبارتند از:

- ۱- رشد آموزش ریاضی
- ۲- رشد آموزش زبان
- ۳- رشد آموزش شیمی
- ۴- رشد آموزش زمین شناسی
- ۵- رشد آموزش فیزیک
- ۶- رشد آموزش جغرافیا
- ۷- رشد آموزش ادب فارسی

محل فروش آزاد:

- ۱- کیوسکهای معتبر مطبوعات تهران
- ۲- تهران فروشگاه کتاب شهید موسوی واقع در اول خیابان ایرانشهر شمالی

توجه: دانشجویان مراکز تربیت معلم می توانند با ارائه فتوکپی کارت تحصیلی از ۵۰٪ تخفیف بهره مند شوند.

اینجانب با ارسال فیش واریزی مبلغ ۴۰۰ ریال متقاضی اشتراک یکساله مجله رشد

( ) می باشم. نشانی دقیق: استان

شهرستان

خیابان

تلفن

پلاک

کوچه











