

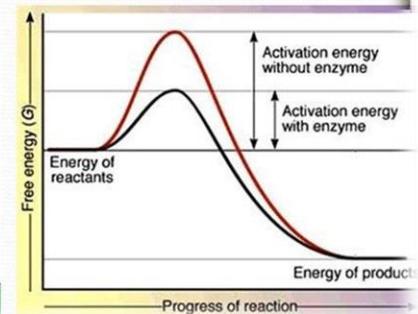
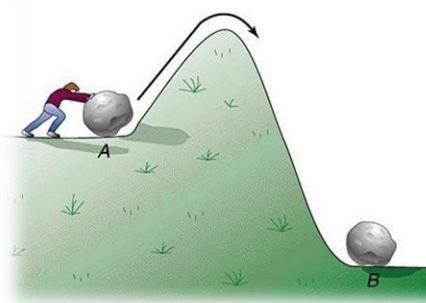
## شیمی ۳

## شیمی، راهی به سوی آینده‌ای روشن‌تر

فصل ۴



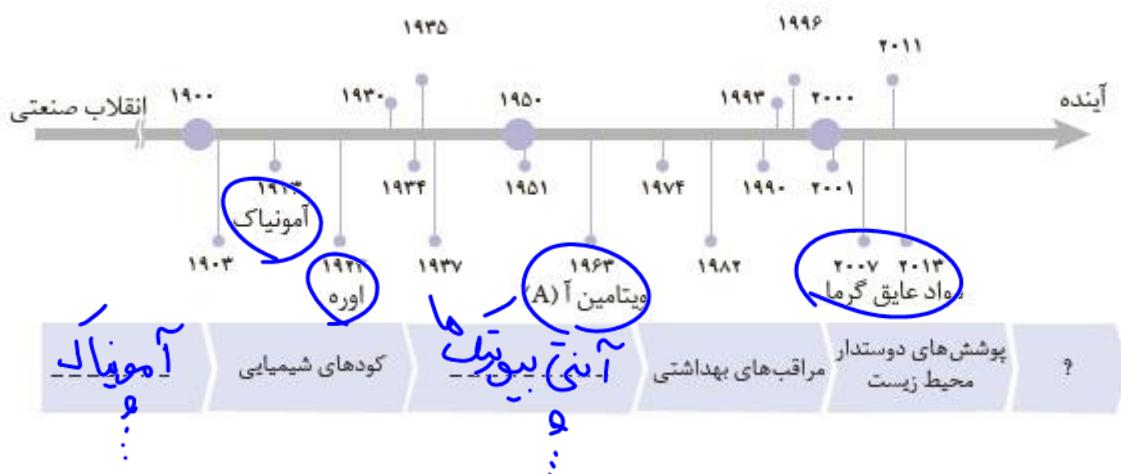
استاد: دکتر حسن پلوئی



# شیمی دوازدهم

در این فصل با برخی از دستاوردهای شیمی برای کاهش آلودگی هوا، افزایش فرآوردهای کشاورزی و افزایش بهرهوری منابع شیمیایی آشنا می‌شویم.

۱- چند نمونه فرآوردهای حاصل از فناوری‌های شیمیایی در علم شیمی بعد از انقلاب صنعتی:



۲- از دیگر فناوری‌ها و دستاوردهای شیمی و علوم تجربی و کاربرد آن‌ها:



فناوری شناسایی و تولید مواد  
بی‌حس‌کننده و آنتی‌بیوتیک، راه را  
برای جراحی‌های گوناگون هموار کرد.



فناوری تولید پلاستیک، صنعت  
پوشак و صنعت بسته‌بندی (غذای  
دارو و ... ) را درگزون ساخت.



فناوری تصفیه آب، مانع گسترش  
بیماری‌هایی از جمله وبا در جهان  
شده است.



گسترش فناوری صفحه‌های نمایشگر  
در وسایل الکترونیک، مدیون داشت  
شیمی است.



فناوری تولید بنزین به حمل و نقل  
سرعت بخشید و مبدل‌های کاتالیستی  
آلودگی ناشی از مصرف آن را کاهش داد.



فناوری‌های شناسایی و تولید کودهای  
شیمیایی مناسب، نقش چشمگیری در  
تأمین غذای جمعیت جهان دارد.

## آلاینده‌های هوای

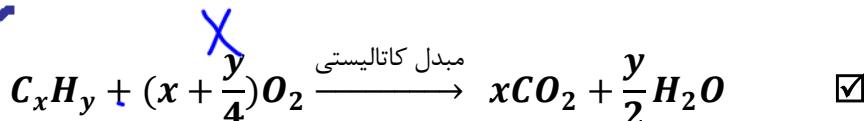
- ۱- هوای پاک بی رنگ می‌باشد (هرچند آسمان به رنگ آبی کم رنگ یا فیروزه ای است)، اما به دلیل وجود آلاینده‌ی «ذرات معلق» و « $NO_2$ » که رنگ قهوه ای دارد شفافیت خود را از دست می‌دهد. اکثر آلاینده‌ها هم بی رنگ هستند، که در صنایع یا خودرو‌ها تولید می‌شوند.
- ۲- آلاینده‌های هوای خودروها: ذره‌های معلق، مواد آلی فرار،  $O_3$ ,  $SO_2$ ,  $NO_2$  و  $NO$
- ۳- به دلیل وجود این آلاینده‌ها، هوای آلوده بوی بد داشته و فرسودگی ساختمان‌ها خودروها تسريع شده و احتمال ایجاد و تشدييد بيماري هاي تنفسی (آسم، برونشیت، سرطان ریه) افزایش می‌بادد.

گاز  $SO_2$ 

- ۱- در اثر سوختن سوخت‌های فسیلی، گوگرد موجود در آن‌ها تبدیل به این گاز می‌شود.
- $2S_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow 2SO_{2(g)}$   $SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$
- ۲- این گاز بی رنگ و بوی تند داشته سبب بیماری‌های تنفسی و سرطان ریه می‌شود.
- ۳- از واکنش این گاز و نیز اکسیدهای پیتروژن با آب، اسید تولید شده در نتیجه باعث ایجاد باران اسیدی می‌شود.
- ۴- برای کاهش ورود این گاز به هوای کره می‌توان گوگرد موجود بنزین و گازوئیل یا زغال سنگ را جدا کرد و یا در راه خروج این گاز از آکزور خودرو یا دودکش صنایع ( $MgO_{(s)}$  یا  $CaO_{(s)}$ ) قرار داد:
- $CaO_{(s)} + SO_{2(g)} \rightarrow CaSO_{3(s)}$  ✓

ترکیبات آلی فرار یا هیدروکربن‌های نسوخته ( $C_xH_y$ )  $\rightarrow MgSO_4 + CO_2 + H_2O$ 

- ۱- مقداری از بنزین خودروها به صورت سوخته نشده از اگزووز خارج می‌شود ( $C_xH_y$ )
- ۲- برای کاهش مقدار هیدروکربن‌های نسوخته، در اگزووز خودروها می‌توان مبدل کاتالیستی قرار داد تا قبل از ورود آن‌ها به هوای کره، با اکسیژن بسوزند:



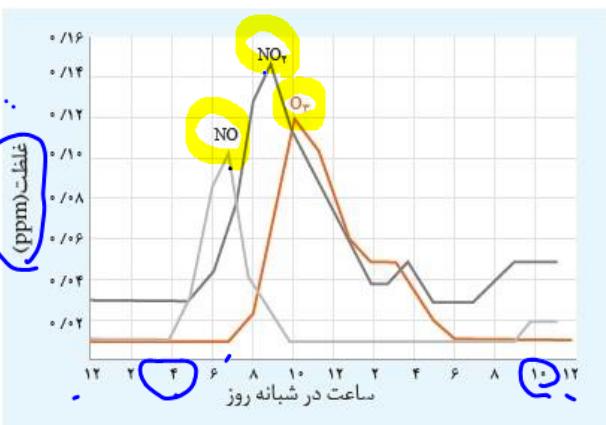
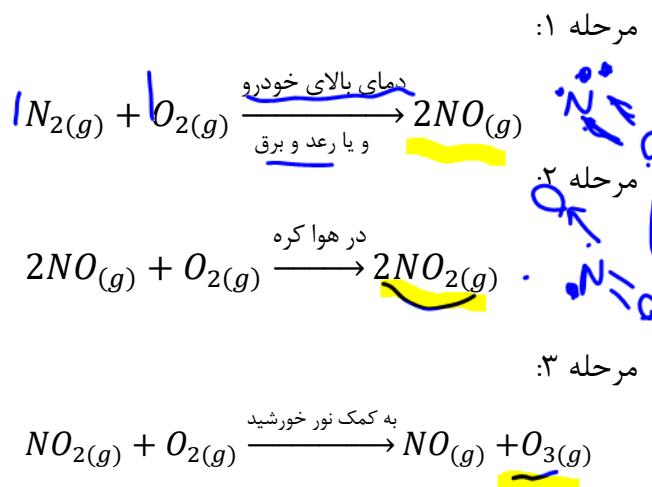
۳- کاتالیزگرها شامل: پلاتین ( $pt$ ), پالادیوم ( $pd$ ) و رو بیم ( $Rh$ ) هستند.

گاز  $CO$ 

- ۱- گاز کربن مونوکسید در اثر سوختن ناقص بنزین تولید می‌شود.
- $C_xH_y + (\frac{x}{2} + \frac{y}{4})O_2 \rightarrow xCO + \frac{y}{2}H_2O$
- ۲- این گاز بی رنگ بو و بی بو اما بسیار سمی است.
- ۳- برای کاهش مقدار این گاز نیز می‌توان از مبدل کاتالیستی استفاده کرد تا این گاز بطور کامل با اکسیژن واکنش داده و تبدیل به کربن دی اکسید شود.
- $2CO_{(g)} + O_{2(g)} \xrightarrow{\text{مبدل کاتالیستی}} 2CO_{2(g)}$  ✓

سه گاز  $NO_2$ ,  $NO$  و  $O_3$ 

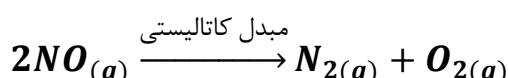
۱- این گاز در سه واکنش متوالی از اکسایش  $N_2$  در موتور خودرو تولید می‌شوند همانگونه که در دمای بالای رعد و برق نیز تولید می‌شوند:



۲-  $NO$  و  $O_3$  بی رنگ اما  $NO_2$  قهوه ای رنگ می‌باشد.  $NO_2$  نیز همانند  $SO_2$  سبب تولید باران اسیدی می‌شود.

۳- گاز اوزون (آبی بسیار روشن) تولیدی در لایه تروپوسفر سمی و تنفس زیاد آن حتی می‌تواند باعث مرگ شود. هر چند این گاز در قسمتی از لایه استراتوسفر (لایه اوزون) نیز وجود دارد که نقش مهمی در جذب پرتوهای فرابنفش خورشید داشته و وجود آن در لایه اوزون برای حیات جانداران بسیار حیاتی و مفید است.

۴- برای کاهش این سه گاز کافیست توسط مبدل کاتالیستی گاز  $NO$  تولیدی در مرحله اول را مجدد به عناصر سازنده تجزیه کنیم، در نتیجه تولید هر سه گاز کاهش چشمگیری می‌یابد:



۵- طبق نمودار بالا در یک شهر:

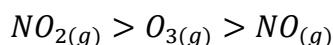
الف) این سه گاز در حدود ۱۰ شب تا ۴ صبح، به کمترین مقدار خود می‌رسند و ثابت هستند.

ب) غلظت  $NO$  در حدود ۷ صبح به بیشترین مقدار می‌رسد.

پ) غلظت  $NO_2$  در حدود ۹ صبح به بیشترین مقدار می‌رسد.

ت) غلظت  $O_3$  در حدود ۱۰ صبح به بیشترین مقدار می‌رسد.

ث) مقایسه غلظت بیشینه‌ی (ماکزیمم) این سه گاز در طول روز:



## شیمی دوازدهم

**نکته:** مقدار جرم خارج شده از خودرو از ۳ آلاینده‌ای که توسط مبدل کاتالیستی امکان کم شدن دارند، چه در غیاب مبدل و چه در حضور مبدل:

NO	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	CO	فرمول شیمیایی آلاینده
۱/۰۴	۱/۶۷	۵/۹۹	در غیاب کاتالیزگر
۰/۰۴	۰/۰۷	۰/۶۱	در حضور کاتالیزگر

مقدار آلاینده بر حسب گرم  
به ازای طی یک کیلومتر

نم: -۱۹ -۱۹ -۵۳۸

به عبارتی مبدل کاتالیستی مقدار هر ۳ آلاینده را کاهش می‌دهد اما در نهایت مقداری از آن‌ها باز هم وارد اتمسفر می‌شوند که این مقدار ورودی به هوا کره در حضور مبدل کاتالیستی نیز همین ترتیب را دارد است.



- از بین سه آلاینده NO, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> مولکولی که دارای ۱۱ الکترون ناپیوندی است، بی رنگ می‌باشد.
- از نظر ترتیب زمانی تولیدی: NO → O<sub>3</sub> → NO<sub>2</sub>
  - از نظر بیشترین غلظت: NO < O<sub>3</sub> < NO<sub>2</sub>
  - واکنش NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> → NO + O<sub>3</sub> در حضور نور خورشید انجام می‌شود.
  - واکنش‌هایی که منجر به تولید اوزون تروپوسفری در خودرو‌ها می‌شود، عیناً در حضور رعد و برق نیز انجام می‌شوند.

۴ (۴)

۳ (۳)

۲ (۲)

۱ (۱)

تست ۲: در یک شهر روزانه ۱۰۰ هزار خودرو در حال تردد هستند و هر خودرو روزانه ۲۰ کیلومتر مسافت را طی می‌کند. استفاده از مبدل کاتالیستی در این شهر در مدت یک ماه به تقریب از ورود چه تعداد مولکول نیتروژن MONOکسید جلوگیری می‌کند (مقدار این آلاینده در غیاب مبدل کاتالیستی ۱/۰۴ گرم به ازاء هر یک کیلومتر و در حضور مبدل ۰/۰۴ گرم می‌باشد). (N = 14, O = 16)

$$\text{km} \quad 6/02 \times 10^{26} \quad (4) \quad 6/02 \times 10^{29} \quad (3) \quad 1/2 \times 10^{27} \quad (2) \quad 1/2 \times 10^{30} \quad (1)$$

$$\Delta m_{NO} = 1/04 - 1/04 = 0$$

$$\text{km} = 1. \times 20 \times 30 = 9 \times 1.$$

$$\Rightarrow NO = 9 \times 1. \times 1 = 9 \times 1. g$$

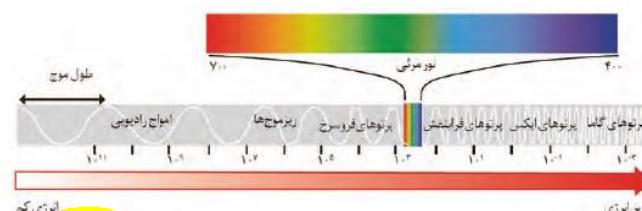
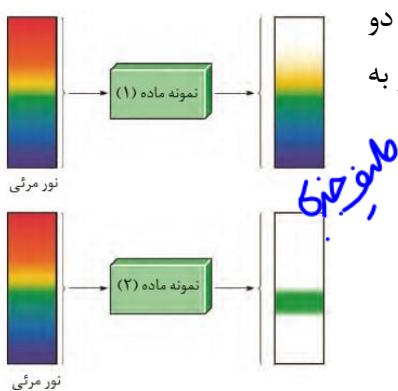
$$\frac{9 \times 1.}{1 \times 30} = \frac{x}{1 \times 9.1 \times 10^{26}}$$



## طیف سنجی

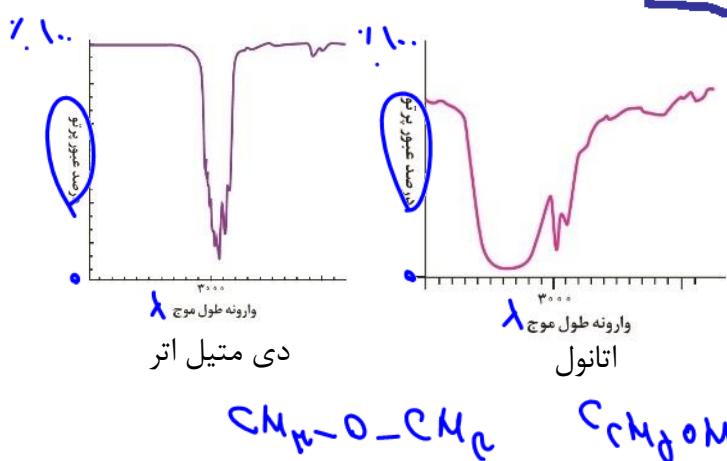
۱- مواد مختلف جذب با بازتابش متفاوتی در مقابل امواج الکترومغناطیسی دارند. با توجه به چنین برهم کنش‌هایی که میان ماده و پرتوهای الکترومغناطیسی وجود دارد می‌توان با کمک روش طیف سنجی به ساختار شیمیایی مواد مختلف پی برد.

۲- می‌دانیم که پرتوهای الکترومغناطیسی دارای گستره وسیعی از فوتون‌ها شامل امواج رادیویی، فروسرخ (مادون قرمز)، نور مرئی (۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر)، فرابنفش، اشعه ایکس و گاما می‌باشند. دو ماده مختلف در یک یا چند گستره‌ی این امواج تفاوت جذب و عبور نور داشته و به این شکل مواد مختلف را به کمک طیف سنجی می‌توان تشخیص داد.



۳- یکی از رایج‌ترین طیف سنجی‌ها، طیف سنجی **فروسرخ** می‌باشد که برای تشخیص (الف) گروه‌های عاملی مختلف در ترکیبات آلی، (ب) شناسایی آلاینده‌هایی مانند  $CO$ ،  $NO$  و  $NO_2$  در هوا کره و (پ) شناسایی برخی مولکول‌ها در فضای بین ستاره‌ای استفاده می‌شود.

مثال: درصد عبور نور فروسرخ از ایزومرهای  $C_2H_6O$  (طیف سنجی دی‌متیل اتر و اتانول) :



❖ بدیهی است نمودار درصد جذب پرتو فروسرخ برای این دو مولکول، مکمل این نمودارهاست

۴- *MRI* نمونه‌ای از کاربرد طیف سنجی در پزشکی است. (طیف سنجی اشعه ایکس)

## چگونگی انجام واکنش‌ها از دید ذره‌ای و انرژی



برای انجام یک واکنش دست کم سه عامل نیاز است:

A: برخورد میان واکنش دهنده‌ها

B: برخورد در راستای مناسب واکنش دهنده‌ها

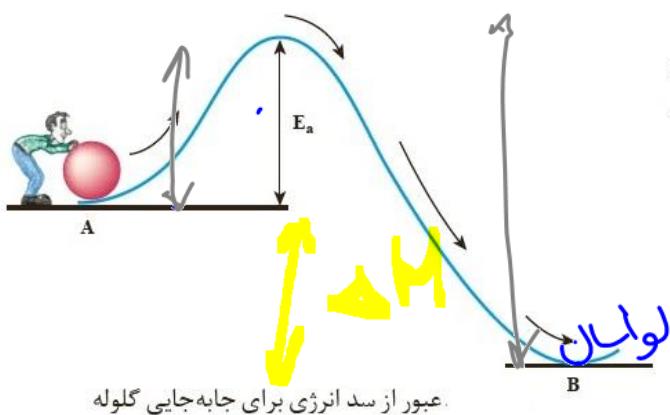
C: وجود انرژی کافی برای شکستن پیوندهای واکنش دهنده‌ها ( $E_a$ )

**نکته:** از عوامل مؤثر در سرعت واکنش‌ها که شامل ماهیت واکنش دهنده‌ها، دما، غلظت، فشار، سطح تماس، حالت فیزیکی و کاتالیزگر می‌باشند، هر کدام روی یک یا هر ۳ عامل بالا اثر گذاشته و باعث تغییر سرعت واکنش می‌شوند.

**انرژی فعال سازی ( $E_a$ ):** حداقل انرژی لازم برای انجام یک واکنش را گویند.



هنگامی کنونک بکریت روی سطح زبر قوطی کبریت کشیده شود، گرما تولید می‌شود. این گرما انرژی فعال سازی واکنش شیمیایی انجام شده را تأمین می‌کند.



انرژی فعال سازی واکنش را با  $E_a$  نمایش می‌دهند و با یکای کیلوژول گزارش می‌کنند.

عبور از سد انرژی برای جابه‌جایی گلوله

۱- این انرژی صرف سست کردن (معمولًاً می‌توان فرض کرد شکستش) پیوندهای واکنش دهنده‌ها می‌شود.

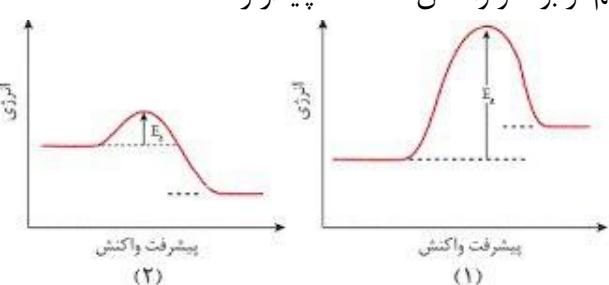
۲- انرژی فعال سازی رفت متناسب با مجموع آنتالپی پیوند (انرژی پیوند) واکنش دهنده‌ها می‌باشد. به عبارتی هر چه  $E_a$  یک واکنش بیشتر باشد، پیوندهای واکنش دهنده‌های واکنش محکم‌تر بوده و واکنش دهنده‌ها پایدارتر هستند.

۳- هر چه  $E_a$  بیشتر باشد، سرعت واکنش کمتر است. سرعت یک واکنش به مقدار  $E_a$  بستگی دارد نه گرمائیر یا گرما ده بودن واکنش

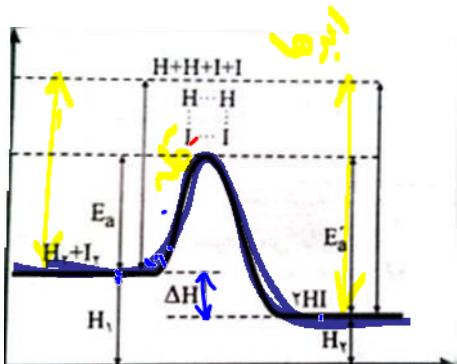
به عنوان نمونه سرعت واکنش ۱ کمتر از ۲ می‌باشد :

۴- این انرژی چه در واکنش گرماده و چه گرماده برای شروع واکنش نیاز است.

۵- گرماده، ایجاد جرقه و... روش‌های مختلف ایجاد این انرژی می‌باشد.



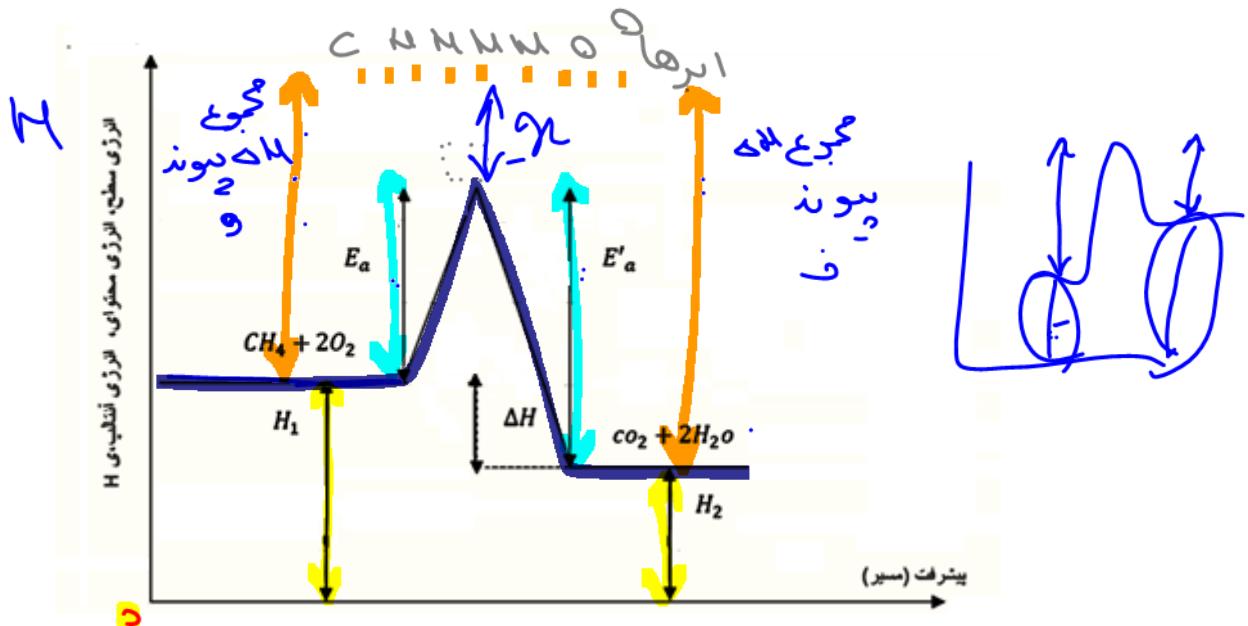
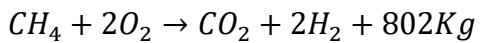
**نکته:** انرژی فعال سازی رفت ( $E_a$ ) انرژی لازم برای «سست کردن» پیوندهای واکنش دهنده‌ها است نه شکستن کامل آن‌ها. بنابراین  $E_a$  از مجموع آنتالپی پیوند واکنش دهنده‌ها کمتر است. همین مطلب در مورد  $E'a$  و مجموع آنتالپی پیوند فرآورده‌ها نیز صادق است.



## شیمی دوازدهم

نمودار انرژی - پیشرفت در یک واکنش گرماده:

به عنوان مثال در واکنش گرماده:

 $H_1$ : انرژی یا سطح انرژی یا محتوای انرژی یا آنتالپی واکنش دهنده‌ها $H_2$ : انرژی یا سطح انرژی یا محتوای انرژی یا آنتالپی فرآورده‌ها $\Delta H$ : تفاوت انرژی یا تفاوت سطح انرژی و ... فرآورده‌ها و واکنش دهنده‌ها (گرمای واکنش) $E_a$ : انرژی فعال سازی رفت  $\approx$  مجموع آنتالپی پیوند واکنش دهنده‌ها $E'_a$ : انرژی فعال سازی برگشت  $\approx$  مجموع آنتالپی پیوند فرآورده‌ها در یک واکنش گرماده:

انرژی واکنش دهنده‌ها &lt; انرژی فرآورده‌ها

پایداری واکنش دهنده‌ها &gt; پایداری فرآورده‌ها

واکنش پذیری واکنش دهنده‌ها &gt; واکنش پذیری فرآورده‌ها

پیوندهای واکنش دهنده‌ها سست تر از پیوندهای فرآورده‌ها (سرعت واکنش رفت بیشتر از سرعت واکنش برگشت)

روش‌های بدست آوردن  $\Delta H$  یا آنتالپی واکنش:

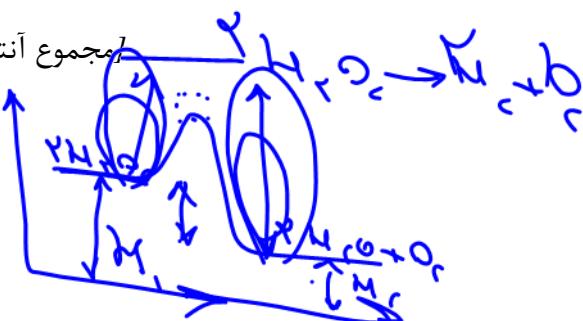
$$\Delta H = H_2 - H_1$$

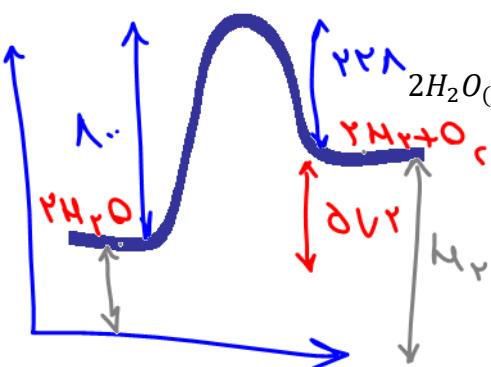
$$\Delta H = E_a - E'_a$$

$$\Delta H = [\text{مجموع آنتالپی پیوند فرآورده‌ها}] - [\text{مجموع آنتالپی پیوند واکنش دهنده‌ها}]$$

قانون هس

گرماسنج لیوانی





مثال: با توجه به واکنش زیر، به سوالات مطرح شده پاسخ دهید:



- الف) انرژی واکنش دهنده‌ها بیشتر است یا فرآورده‌ها؟
- ب) انرژی فعال سازی رفت بیشتر است یا برگشت؟
- پ) سرعت واکنش رفت بیشتر است یا برگشت؟
- ت) مجموع آنتالپی واکنش دهنده‌ها بیشتر است یا فرآورده‌ها؟
- ث) پایداری واکنش دهنده‌ها بیشتر است یا فرآورده‌ها؟
- ج) پیوندهای واکنش دهنده‌ها محکم‌تر است یا فرآورده‌ها؟

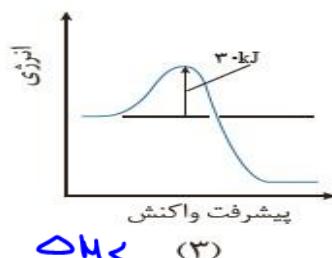
$$\frac{۷۲۸}{۲} = \frac{\mathcal{K}}{۵۷۲}$$

ح) اگر انرژی فعال سازی رفت برابر  $800KJ$  باشد، انرژی فعال سازی برگشت چند  $KJ$  است؟

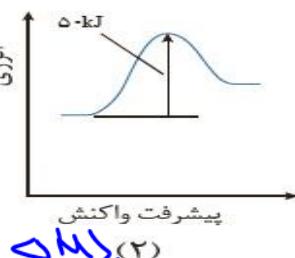
$$\Delta H = E_a - E_a'$$

$$\Delta H = 100 - E_a' \rightarrow E_a' = 128$$

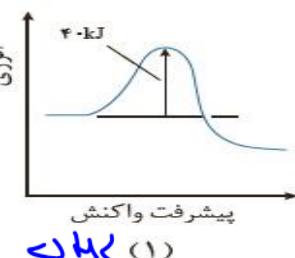
خود را بیازمایید



$\Delta H > 0$

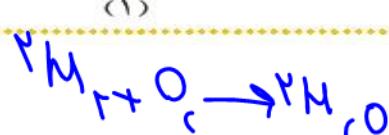
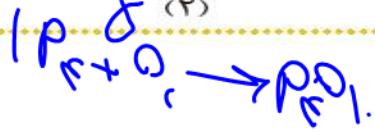
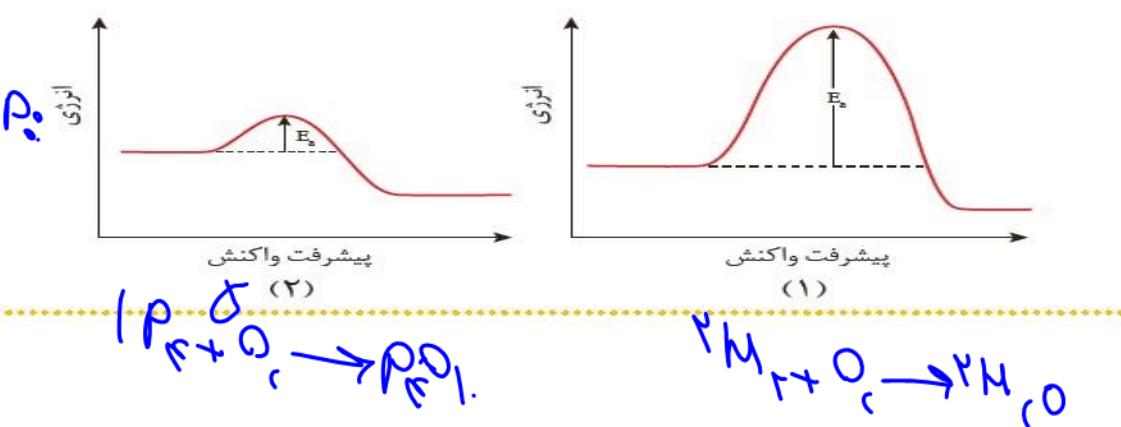


$\Delta H < 0$



$\Delta H > 0$

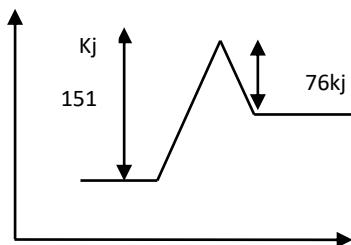
- آ) گرماده یا گرمگیر بودن هر یک از واکنش‌ها را مشخص کنید و پاسخ خود را توضیح دهید.
- ب) کدام واکنش در شرایط یکسان سریع‌تر انجام می‌شود؟ چرا؟
- پ) فسفر سفید برخلاف گاز هیدروژن در هوای درجه حرارت اتاق می‌سوزد. با توجه به این واقعیت کدام نمودار به کدام واکنش مربوط است؟ چرا؟



تست ۱: با توجه به جدول مقابل، کدام واکنش در جهت برگشت سریع‌تر و کدام واکنش گرمای بیشتری آزاد می‌کند؟

واکنش	۱	۲	۳	۴
$E_a$	۹۰	۱۵	۶۰	۳۵
$E'a$	۱۵	۷۵	۹۵	۵۵

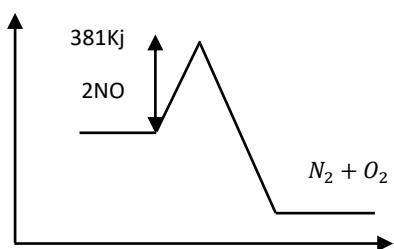
- (۱) ۲، ۱ (۲)
- (۲) ۳، ۴ (۴)
- (۳) ۳، ۱ (۳)



تست ۲: با توجه به نمودار زیر اگر مجموع آنتالپی پیوندهای واکنش دهنده‌ها برابر  $300\text{kJ}$  باشد، مجموع آنتالپی پیوندهای فرآورده‌ها چند  $\text{kJ}$  است؟

- (۱) ۳۷۵
- (۲) ۲۲۵
- (۳) ۲۶۳
- (۴) ۱۹۵

تست ۳: با توجه به شکل زیر، اگر انرژی پیوند  $O = O, N \equiv N, N = O$  به ترتیب  $۹۴۴, ۶۰۷$  و  $۴۹۶$  کیلوژول بر مول باشد، جمع جبری  $\Delta H$  و  $E_a$  رفت چند  $\text{kJ}$  است؟



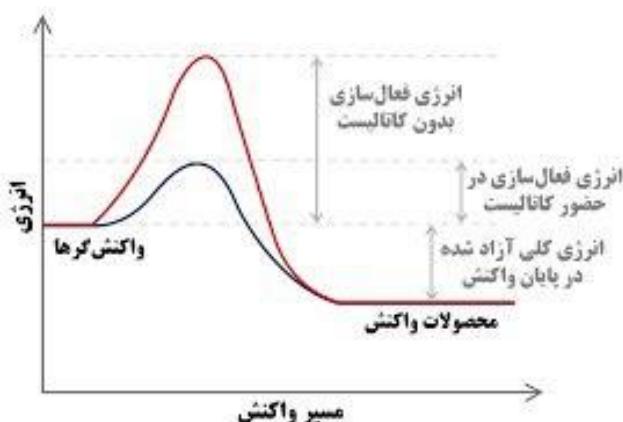
- (۱) ۱۵۵
- (۲) ۱۸۷
- (۳) ۴۲۱
- (۴) ۶۰۷

تست ۴: اگر در واکنش برگشت پذیر  $B \rightarrow A$ ، تفاوت سطح انرژی بالاترین (پیچیده‌ی فعال) و پایین‌ترین نقطه در نمودار انرژی-مسیر، ۳ برابر گرمای آزاد شده‌ی واکنش باشد، و  $E_a = 300\text{kJ}$  باشد، چند مورد از مطالب زیر درست است؟

- واکنش برگشت  $150\text{KJ}$  است.
- از  $A$  پایدارتر است.
- مجموع آنتالپی پیوند فرآورده‌ها  $75$  کیلوژول بیشتر از واکنش دهنده‌ها است.
- در اثر تولید  $2$  مول  $A$  مقدار  $300\text{kJ}$  گرما آزاد می‌شود.
- سرعت واکنش رفت کمتر از برگشت است.

- (۱) ۱
- (۲) ۲
- (۳) ۳
- (۴) ۴

## کاتالیزگر



- کاتالیزگر ماده ای است که در واکنش شرکت کرده و با کاهش دادن  $E_a$  سرعت واکنش را افزایش می‌دهد اما مصرف نمی‌شود.

۱- کاتالیزگر با کاهش  $E'_a, E_a$  به یک اندازه، سرعت رفت و برگشت را به یک نسبت افزایش می‌دهد.

۲- کاتالیزگر در واکنش شرکت می‌کند اما مصرف نمی‌شود.

۳- کاتالیزگر کمیت های زیر را کاهش می‌دهد: انرژی نوک قله، زمان انجام واکنش،  $E'_a, E_a$  آلودگی محیط زیست، هزینه تولید فرآوردها

۴- کاتالیزگر کمیت های زیر را افزایش می‌دهند: سرعت رفت و برگشت،

۵- کاتالیزگر بر روی موارد زیر تأثیری ندارد:

$\Delta H$  واکنش، آنتالپی واکنش دهندها و فرآوردها ( $H_2, H_1$ ) ثابت تعادل ( $K$ )، انجام پذیر یا انجام ناپذیر بودن واکنش، نوع فرآورده تولیدی

۶- کاتالیزگر یک واکنش باید ماده ای پایدار باشد (فعالیت شیمیایی کم) تا با واکنش دهندها واکنش نداده و واکنش ناخواسته‌ی دیگر انجام نشود.

۷- کاتالیزگر اغلب اختصاصی و انتخابی عمل می‌کند، یعنی یک کاتالیزگر تنها شمار محدودی واکنش را می‌تواند سرعت ببخشد.

۸- برای افزایش سرعت یک واکنش، استفاده از کاتالیزگر بر افزایش دما برتری دارد. (از نظر اقتصادی، محیط زیستی و عدم تولید فرآورده ناخواسته)

۹- از بین عوامل مؤثر در سرعت یک واکنش، تنها عاملی که با کاهش  $E_a$  باعث افزایش سرعت می‌شود، «کاتالیزگر» است و بقیه عوامل مؤثر در سرعت واکنش بر روی نمودار انرژی-پیشرفت واکنش تأثیری ندارند.

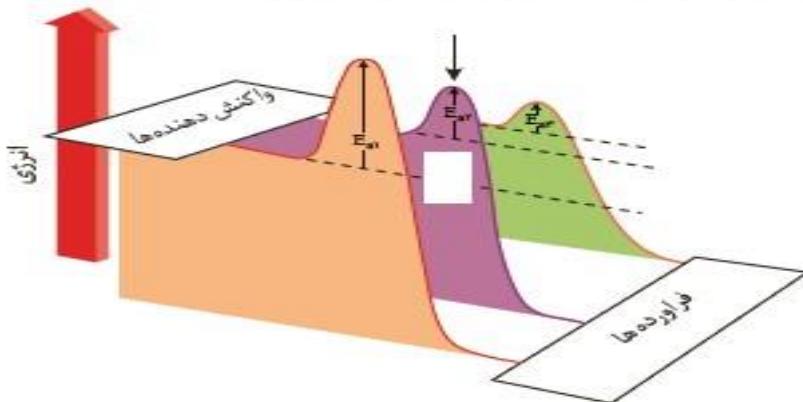
## با هم بیندیشیم

۱- جدول زیر برخی داده‌ها برای واکنش میان گازهای هیدروژن و اکسیژن را در شرایط گوناگون نشان می‌دهد، با توجه به آن به پرسش‌ها پاسخ دهید.

آنالیز واکنش (J) (۱)	سرعت واکنش	دما (°C)	شرایط آزمایش
-۵۷۲	ناچیز	۲۵	بدون حضور کاتالیزگر
-۵۷۲	انفجاری	۲۵	ایجاد جرقه در مخلوط
-۵۷۲	سریع	۲۵	در حضور پودر روی
-۵۷۲	انفجاری	۲۵	در حضور توری پلاتینی

- آ) توضیح دهید چرا این واکنش در دمای اتاق بدون حضور کاتالیزگر انجام نمی‌شود؟  
 ب) نقش جرقه در انجام واکنش چیست؟  
 پ) نقش پودر روی و توری پلاتینی در این واکنش چیست؟  
 ت) کدام کمیت برای این واکنش در هر شرایطی ثابت می‌ماند؟

۲- هر یک از نمودارها را به کدام شرایط واکنش می‌توان نسبت داد؟ توضیح دهید.



مثال: واکنش در غیاب کاتالیزگر دارای  $E_a = 300, \Delta H = -200KJ$  می‌باشد. اگر با استفاده از کاتالیزگر انرژی فعال سازی برگشت ۳۰٪ کاهش یابد، مقدار  $\Delta H$  و  $E'_a$  واکنش در حضور کاتالیزگر چند KJ خواهد بود؟

تست: در واکنش گازی با  $E_a = 400$  چنانچه به ازای مصرف ۵,۶ لیتر از گاز A در شرایط مقدار KJ ۱۸,۷۵ گرم آزاد شود، و از طرفی انرژی فعال سازی واکنش رفت در حضور کاتالیزگر برابر با KJ ۴۰۰ باشد ، انرژی فعال سازی واکنش برگشت در حضور کاتالیزگر چند KJ خواهد بود؟

۲۵۰ (۴)

۳۰۰ (۳)

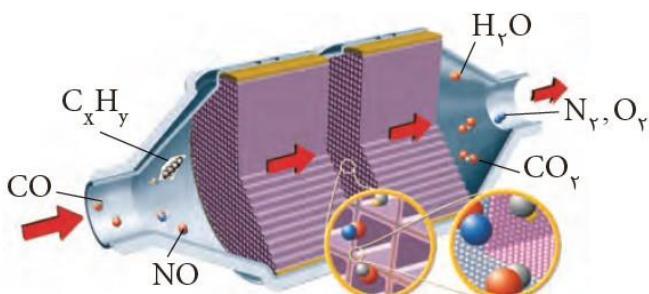
۳۵۰ (۲)

۴۰۰ (۱)

## مبدل های کاتالیستی خودرو

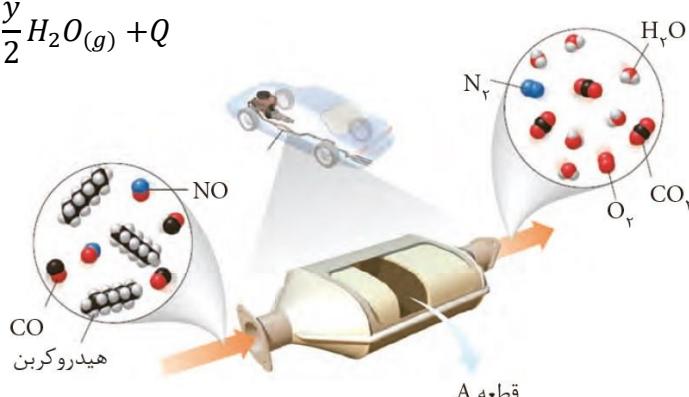
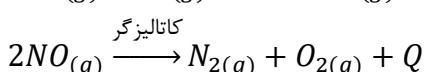
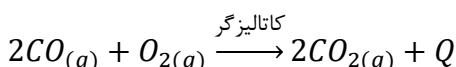
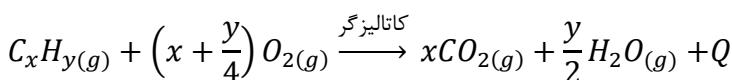
۱- برای کاهش سه گاز خروجی از خودرو ها ( $\text{NO}, \text{CO}, C_x\text{H}_y$ ) می توان در مسیر خروج این گازها از مبدل کاتالیستی استفاده کرد تا این گازها به گاز های کم خطرتر تبدیل شوند.

۲- مبدل های کاتالیستی توری هایی از جنس سرامیک هستند که سطح آن ها با سه کاتالیزگر پلاتین(Pt)، پالادیم(Pd) و رو دیم(Rh) پوشانده شدن.

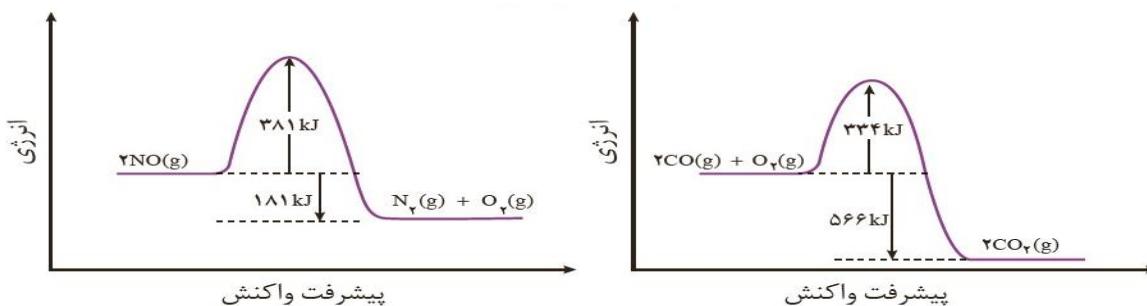


۳- برای افزایش سطح تماس کاتالیزگرهای، با آلاینده ها، سرامیک را به شکل میش (دانه های ریز) درآورده و کاتالیزگرهای روی این میش ها قرار می دهند.  
( قطر قطعات کاتالیزگر ۲ تا ۱۰ نانومتر می باشد )

۴- در حضور این کاتالیزگرهای از طرفی دمای بالا اگروز، هیدروکربن های نسوخته ( $C_x\text{H}_y$ ) و نیز کربن مونوکسید(CO) به طور کامل می سوزند و گاز نیتروژن مونوکسید هم به عناصر سازنده اش تجزیه می شود:



۵- انرژی فعال سازی این سه واکنش بسیار زیاد است. در نتیجه در هوا کره به طور کلی در دماهای پایین، امکان از بین رفتن آنها وجود ندارد یا سرعت بسیار پایین دارند. اما در دمای بالای اگروز خودرو و مجاورت با کاتالیزگر، درصد بالایی از این سه آلاینده از بین می روند.



آ) چرا این واکنش ها در دماهای پایین انجام نمی شوند یا بسیار کند هستند؟

ب) انرژی فعال سازی و آنتالپی هر واکنش را تعیین کنید.

NO	$C_xH_y$	CO	فرمول شیمیایی آلاینده
۱/۰۴	۱/۶۷	۵/۹۹	در غیاب کاتالیزگر مقدار آلاینده بحسب گرم
۰/۰۴	۰/۰۷	۰/۶۱	به ازای طی یک کیلومتر در حضور کاتالیزگر

۶- جرم خروجی این سه آلاینده به هوا کرده چه در غیاب کاتالیزگر و چه در حضور کاتالیزگر به ترتیب مقدار آلاینده  $CO > C_xH_y > NO$  می‌باشد.

۷- با توجه به اینکه در زمان‌های ابتدایی روشن کردن خودرو به خصوص در زمستان مبدل کاتالیستی دمای پایینی دارد، در نتیجه درصد خروج این سه آلاینده زیاد است. برای رفع این مشکل می‌توان از مبدل‌هایی که دارای مواد شیمیایی مخصوص و یا سیستم عایق‌بندی مخصوصی دارند استفاده کرد.

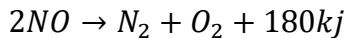
۸- مبدل‌های کاتالیستی برای مدتی طولانی کار می‌کنند اما پس از مدت معینی کارایی آنها کاهش می‌یابد زیرا با اینکه سه فلز به کار رفته فعالیت شیمیایی کمی دارند اما به تدریج با بعضی مواد واکنش داده و کارایی خود را از دست می‌دهند.

 تست ۱: چه مقدار از مطالب زیر در مورد مبدل‌های کاتالیستی نادرست است؟

- کاتالیزگرها شامل پلاتین، پالادیوم و رادیم هستند.
- ابعاد کاتالیزگرها روی مبدل ۲ تا ۱۰ پیکومتر است.
- این مبدل‌ها سه آلاینده مورد نظر را می‌سوزانند.
- هر سه واکنش انجام شده به کمک این مبدل‌ها گرماده هستند.
- چه در حضور مبدل و چه در غیاب آن بیشترین جرم وارد شده آلاینده‌ها به ترتیب  $CO > C_xH_y > NO$  می‌باشد.

۱) (۱) ۲) (۲) ۳) (۳) ۴) (۴)

تست ۲: در اثر پیمایش ۱۰۰ کیلومتر مسافت به وسیله یک خودروی دارای مبدل کاتالیستی، چند کیلوژول گرما در مبدل تولید می‌شود؟ ( $N = 14, O = 16$ )



$$(N = 14, O = 16)$$

(در صورتیکه مقدار  $NO$  خارج شده از خودرو به ازای هر کیلومتر در غیاب کاتالیزگر ۱/۰۴ گرم و در حضور کاتالیزگر ۰/۰۴ گرم باشد).

۱) (۱) ۲) (۲) ۳) (۳) ۴) (۴)

تست ۳: مقدار کدام آلاینده گازی توسط مبدل کاتالیستی خوردوهی بنزینی، کاهش می‌یابد؟ (تجربی اردیبهشت ۱۴۰۳)

$O_2$  (۴)  $CO_2$  (۳)  $NO_2$  (۲)  $NO$  (۱)

تست ۴: (تجربی تیر ۱۴۰۳)

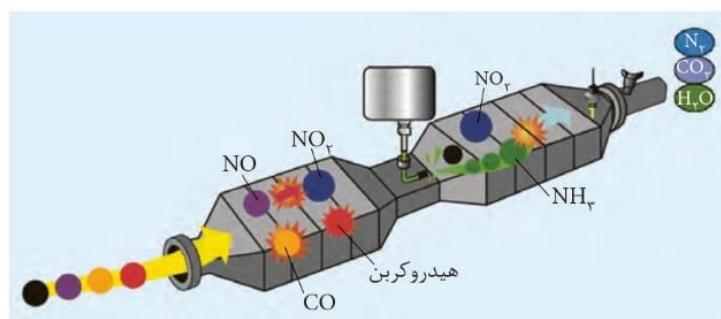
با توجه به جدول داده شده، با طی یک کیلومتر مسافت، کاهش در صد جرمی  $\text{CO}$  به واسطه استفاده از کاتالیزگر، به تقریب کدام است و کدام آلاینده تولید شده توسط وسائل نقلیه، بیشترین کاهش مقدار مول را با به کار گیری کاتالیزگر دارد؟  
 $(\text{H}=1, \text{C}=12, \text{N}=14, \text{O}=16 : \text{g.mol}^{-1})$

NO	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	CO	فرمول شیمیایی آلاینده	
۱/۰۴	۱/۶۷	۵/۹۹	بدون کاتالیزگر	مقدار گرم آلاینده به ازای
۰/۰۴	۰/۰۷	۰/۶۱	با کاتالیزگر	طی یک کیلومتر مسافت

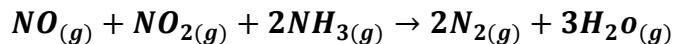
- C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> ، ۸۹/۸ (۱)  
 CO ، ۸۹/۸ (۲)  
 CO ، ۹۶/۱ (۳)  
 C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> ، ۹۶/۱ (۴)

### حذف آلاینده‌ها در خودروهای دیزلی

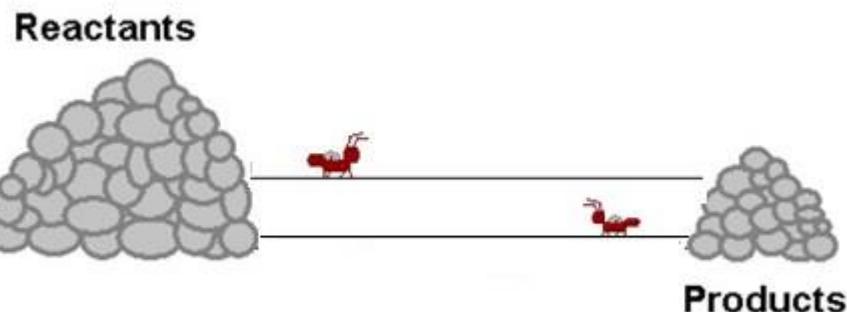
در خودروهای دیزلی برای حذف دو آلاینده  $\text{NO}_2, \text{NO}$ ، نمی‌توان به کمک مبدل کاتالیستی این دو را به گاز نیتروژن تبدیل کرد. در این خودروها گاز آمونیاک وارد مخلوط خروجی از موتور خودرو می‌شود تا واکنش زیر انجام شود:



شکل ۵- مبدل کاتالیستی در خودروهای دیزلی



## تعادل‌های شیمیایی



فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی را می‌توان به دو دسته برگشت‌ناپذیر (یک طرفه) و برگشت‌پذیر تقسیم کرد:

(a) فرآیند برگشت‌ناپذیر: فرآیندی است که فقط واکنش‌دهنده‌ها می‌توانند تبدیل به فرآورده‌شوند. مانند سوختن و اکسایش اکثر مواد، پختن غذا و ... .

(b) فرآیند برگشت‌پذیر: فرآیندی است که هم امکان تبدیل واکنش‌دهنده‌ها به فرآورده وجود دارد هم بر عکس. مانند تبدیل جامدات به مایعات و گازها یا تبدیل اسید از حالت مولکولی به یونیده و ... .

تعادل: اگر در یک فرآیند برگشت‌پذیر، سرعت رفت = سرعت برگشت شود، فرآیند را تعادلی می‌گویند.

به عنوان مثال چنانچه مقداری آب در ظرف در بسته‌ای قرار داده شود، بعد از مدتی که سرعت تبخیر با سرعت میزان برابر شود، فرآیند به تعادل رسیده است.

## شروط برقراری تعادل

- |                           |                              |                   |
|---------------------------|------------------------------|-------------------|
| ۱- فرآیند برگشت‌پذیر باشد | ۲- دما ثابت باشد             | ۳- فشار ثابت باشد |
| ۴- سامانه بسته باشد       | ۵- سرعت رفت = سرعت برگشت شود |                   |

نکته: در هنگام تعادل چون سرعت رفت برابر با سرعت برگشت شده است، در نتیجه غلظت هر ماده ثابت می‌ماند ولی این مطلب به معنای برابر شدن غلظت مواد نیست.

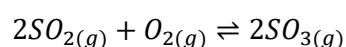
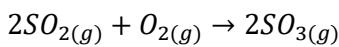
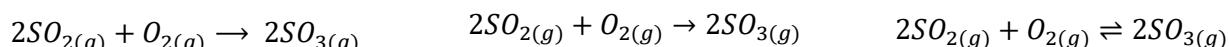
مثال: اگر در ظرفی در بسته ۱ لیتری مقدار ۱۰ مول  $\text{SO}_2$  و ۷ مول  $\text{O}_2$  وارد شود، مراحل ایجاد تعادل و نمودار مول-زمان را بررسی کنید (با فرض اینکه ۴ مول  $\text{SO}_3$  مصرف شود).

$t=0$

$t=1\text{h}$

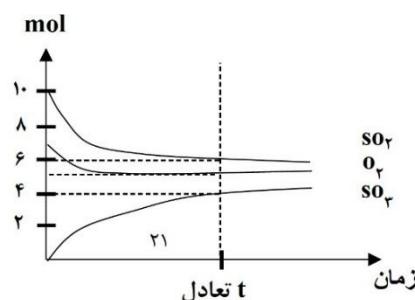
تعادل

جواب:



ابتدا فقط واکنش در جهت رفت انجام می‌شود. به تدریج فرآیند برگشت هم انجام می‌شود اما با سرعت کمتر. در لحظه تعادل هر دو واکنش انجام می‌شوند اما با سرعت برابر و در نتیجه غلظت هر ماده ثابت می‌ماند (غلظت یا مول تعادلی یا  $n_2$ ).

	$2SO_2$	+	$O_2$	$\rightleftharpoons$	$2SO_3$
$n_1$	۱۰		۷		۶
$\Delta n$	-۲x		-x		۲x
	-۴		-۲		+۴
$n_2$	۶		۵		۴



چون غلظت مواد در هنگام تعادل ثابت است، می‌توان رابطه‌ای به نام رابطه ثابت تعادل یا K را هنگام تعادل در نظر گرفت (با فرض اینکه حجم ظرف ۱ لیتر باشد):

$$K = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 \cdot [O_2]} = \frac{4^2}{6^2 \times 5} = 0.09$$

### ثابت تعادل (K) و نکات آن

۱) در تعادل  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  رابطه ثابت تعادل به شکل زیر خواهد بود:

۲) در رابطه K فقط غلظت g و  $aq$  را قرار می‌دهیم. زیرا غلظت S و بر عکس L ثابت است.

۳) هرچه K بزرگتر باشد، پیشرفت (تولید فرآورده) بیشتر است و بر عکس.

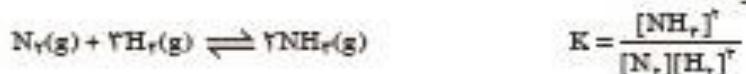
۴) K فقط پیشرفت واکنش را نشان می‌دهد و هرگز بیانگر سرعت و شدت آن نیست.

۵) K فقط با دما تغییر می‌کند.

۶) واحد معینی ندارد و حتی می‌تواند بدون یکا (۱) باشد.

### خود را بیازمایید

با توجه به معادله واکنش تعادلی تولید گاز آموتیاک و عبارت ثابت تعادل آن به پرسش‌ها پاسخ دهید.



آ) توضیح دهید چگونه می‌توان از روی معادله یک واکنش، عبارت ثابت تعادل را برای آن نوشت؟

ب) جدول صفحه بعد غلظت تعادلی گونه‌ها را در دمای معینی برای این واکنش نشان می‌دهد. با محاسبه K، مشخص کنید میزان پیشرفت واکنش در این دما کم است یا زیاد؟ چرا؟

$[NH_3]$	$[H_2]$	$[N_2]$	K
۰.۰۲	۰.۰۳	۰.۰۴	.....

مثال: ۰.۰۵ مول  $NH_4HS$  را گرما می‌دهیم تا بعد از مدتی تعادل زیر برقرار شود. اگر تاریخ داشت ۶ درصد آن تجزیه شود، K چند خواهد بود؟ (حجم ظرف ۱ لیتر)

## تست های ثابت تعادل



## تست ۱

مقدار ۱/۵ مول گاز A با ۰/۶ مول گاز  $X_2$  و ۰/۵ مول گاز  $D_2$  در یک دمای معین در یک ظرف دربسته سه لیتری به حالت تعادل:  $2A(g) + 2D_2(g) \rightleftharpoons 2X_2(g)$  وجود دارند. مقدار ثابت تعادل کدام است و مقدار گاز  $D_2$  در آغاز واکنش، برابر چند مول بوده است؟

۲، ۳۰ (۴)

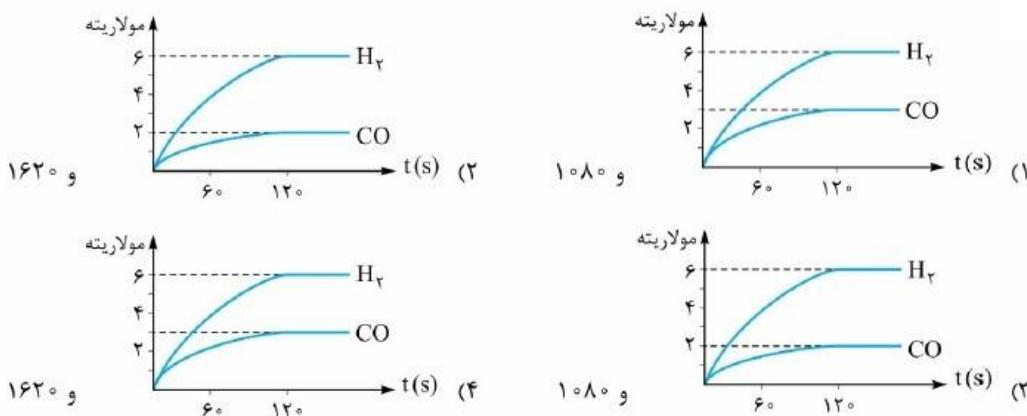
۲/۷۵ ، ۲۷۰ (۳)

۲/۷۵ ، ۳۰ (۲)

۲ ، ۲۷۰ (۱)

## تست ۲ :

۴ مول متان و ۲ مول بخار آب را در یک ظرف یک لیتری وارد کرده. گرم می‌کنیم تا در یک واکنش تعادلی به گازهای هیدروژن و کربن مونوکسید تبدیل شوند. اگر در لحظه تعادل، مقدار گاز متان برابر ۲ مول باشد، کدام نمودار برای تغییر غلظت فراورده‌های این واکنش درست و ثابت تعادل، به تقریب کدام است؟ (سراسری ریاضی خارج ۹۳)



## تست ۳ : (تجربی اردیبهشت ۱۴۰۳)

۰/۵ مول گاز  $NO_2Cl$  وارد ظرف ۲ لیتری دربسته می‌شود. اگر در شرایط مناسب انجام واکنش، کاهش جرم واکنش‌دهنده تا رسیدن به تعادل گازی:  $2NO_2Cl \rightleftharpoons Cl_2 + 2NO_2$  برابر ۳/۲۶ گرم باشد، ثابت تعادل و شمار

مولهای گازی درون ظرف در حالت تعادل، کدام است؟ ( $N = 14, O = 16, Cl = 35/5 : g.mol^{-1}$ )

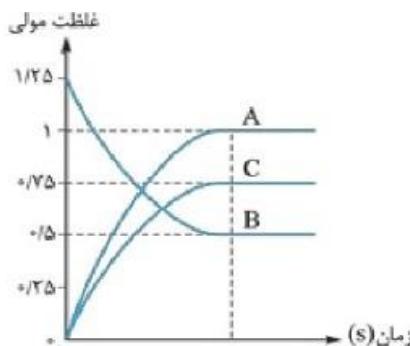
۰/۰۴ ، ۰/۰۴ (۲)

۰/۰۴ ، ۰/۰۸ (۱)

۰/۰۸ ، ۰/۰۴ (۴)

۰/۰۸ ، ۰/۰۸ (۳)

تسنیع :



نمودار مقابل، روند تغییر غلظت مواد شرکت‌کننده در واکنش  $bB(g) \rightleftharpoons aA(g) + cC(g)$  را نشان می‌دهد. با توجه به این نمودار، ثابت تعادل واکنش مورد نظر در شرایط داده شده چه‌قدر است؟

۶ / ۷۵ (۱)

۸ / ۷۵ (۲)

۲ / ۳۷۵ (۳)

۴ / ۳۷۵ (۴)

تسنیع ۵: ۲/۴۸ مول گاز نیتروژن و ۱/۶۸ مول گاز اکسیژن در یک ظرف ۲ لیتری سربسته را گرم می‌کنیم تا تعادل گازی  $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$  برقرار شود. اگر در لحظه تعادل ۰/۰ مول گاز نیتروژن مونوکسید در مخلوط وجود داشته باشد، ثابت تعادل کدام است؟

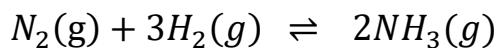
(۱)  $1/6 \times 10^{-4}$  (۴) (۲)  $1/6 \times 10^{-3}$  (۳) (۳)  $1/8 \times 10^{-2}$  (۲) (۴)  $1/8 \times 10^{-4}$ 

تسنیع ۶: با توجه به واکنش تعادلی گازی زیر اگر در یک ظرف دو لیتری در بسته مقدار ۳۶ گرم بخار آب و ۲ مول کربن مونوکسید با هم واکنش دهند چند مول بخار آب در حالت تعادل در ظرف باقی می‌ماند؟



(۱)  $\frac{3}{4}$  (۴) (۲)  $\frac{2}{3}$  (۳) (۳)  $\frac{1}{4}$  (۲) (۴)  $\frac{1}{3}$  (۱)

تست ۷: ۱۲ گرم گاز هیدروژن و ۲۸ گرم گاز نیتروژن وارد ظرف سر بسته می‌کنیم تا تعادل زیر ایجاد شود. اگر  $K = \frac{4}{9}$  باشد و در لحظه برقراری تعادل مجموع غلظت واکنش دهدها ۵ برابر غلظت فرآورده تولیدی باشد حجم ظرف چند لیتر است؟ (۱)  $N = 14$ ,  $H = 1$



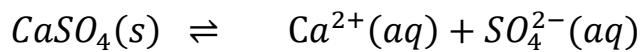
۴/۵ (۴)

۱۸ (۳)

۱۲ (۲)

۹ (۱)

تست ۸: انحلال پذیری کلسیم سولفات در دمای معین برابر  $272/0^{\circ}\text{C}$  گرم در  $100\text{ g}$  آب است. در این شرایط ثابت تعادل واکنش زیر چند  $\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$  است؟ (۱۶)  $(Ca = 40, S = 32, O = 16)$

۲  $\times 10^{-6}$  (۴)۲  $\times 10^{-4}$  (۳)۴  $\times 10^{-6}$  (۲)۴  $\times 10^{-2}$  (۱)

تست ۹: (ریاضی اردیبهشت ۱۴۰۳)

واکنش گازی:  $K = 25$ ,  $4X + Y \rightleftharpoons 2M + 2Z$ , با تزریق مول‌های برابر از واکنش دهنده‌ها به یک ظرف درسته انجام می‌شود. اگر  $20\% / ۰$  مول گاز  $X$  با  $۰\% / ۰$  مول گاز  $Y$ , در تعادل باشد، حجم ظرف واکنش، برابر چند میلی لیتر است؟

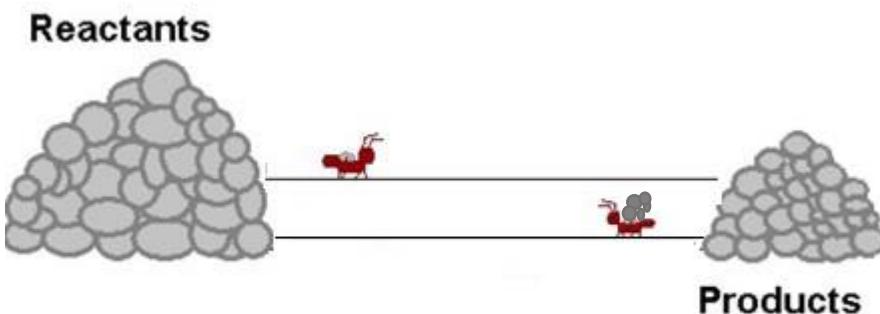
۲۵۰۰ (۴)

۱۲۵۰ (۳)

۱۲۵ (۲)

۲۵۰ (۱)

## عوامل موثر در جابجایی تعادل (اصل لوشاتلیه)



اصل لوشاتلیه: اگر تغییری سبب به هم خوردن یک سامانه تعادلی شود، تعادل در جهتی جابجا می‌شود که تا حد امکان اثر آن تغییر را جبران کند.

از بین عوامل موثر در سرعت واکنش که شامل ۱- ماهیت واکنش دهنده‌ها ۲- دما، ۳- غلظت واکنش دهنده‌ها ۴- فشار، ۵- سطح تماس واکنش دهنده‌ها ۶- کاتالیزگر ۷- حالت فیزیکی واکنش دهنده‌ها می‌باشند، سه عامل تغییر دما، تغییر غلظت واکنش دهنده‌ها یا فرآورده‌ها و تغییر فشار (حجم) می‌توانند برابر سرعت رفت و برگشت را نابرابر کرده و باعث به هم خوردن حالت تعادلی واکنش شوند.

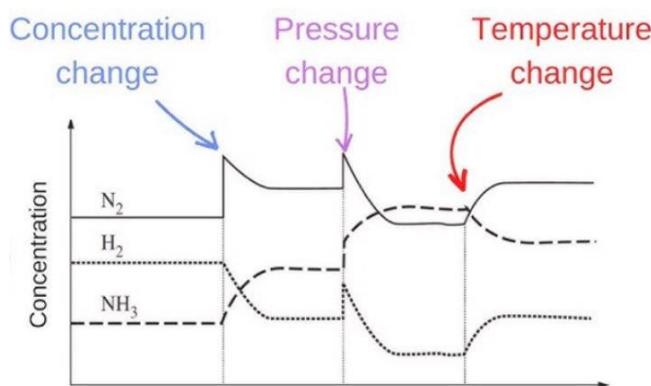
در بین این سه عامل تغییر دما حتی ثابت تعادل ( $K$ ) یک واکنش را نیز تغییر می‌دهد.

نکته ۱: این سه تغییر شامل تغییر غلظت ماده‌ای که  $aq$  با  $g$  است تغییر فشار با حجم (در صورتی که تعداد مول گاز دو طرف نابرابر باشند) و تغییر دما (بدون استثناء) می‌باشند.

نکته ۲: تغییر این سه عامل می‌تواند تعادل را جابجا کند (سرعت رفت و برگشت نابرابر شوند) ولی در اکثر موارد نمی‌تواند بطور کامل اثر تحمیل را جبران کند.

نکته ۳: می‌توان اینگونه گفت که طبق اصل لوشاتلیه با تغییر این سه عامل، تعادل احتمالاً به سمتی جابجا می‌شود که با تحمیل وارد شده مقابله کند به عبارتی تعادل اصولاً به سمتی جابجا می‌شود که «عامل کم شده را زیاد کند» و یا «عامل زیاد شده را کم کند». (ساز مخالف)

البته معمولاً نمی‌تواند اثر تحمیل را کاملاً برطرف کند و آن را به حالت تعادل اولیه برساند.



## الف) تغییر غلظت مواد شرکت کننده

۱- طبق اصل لوشاشه: با افزایش غلظت (g یا  $aq$ )  $\leftarrow$  تعادل به سمت مصرف آن ماده می‌رود.

با کاهش غلظت (g یا  $aq$ )  $\leftarrow$  تعادل به سمت تولید آن ماده می‌رود.

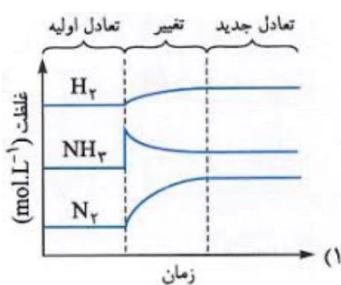
**یادآوری:** سرعت رفت وابسته به غلظت واکنش دهنده هاست و سرعت برگشت وابسته به غلظت فراورده هاست.

۲- چون غلظت مواد جامد (S) و مایع (L) قابل تغییر نیست، کم یا زیاد کردن مقدار جامدات و مایعات تعادل را جابجا نمی‌کند.

۳- تغییر غلظت مواد گازی و محلول تعادل را جابجا می‌کند و بعد از مدتی در صورت ایجاد شرایط، تعادل جدید (ثانویه یا ۲) برقرار می‌شود اما ثابت تعادل اولیه و ثانویه تغییر نمی‌کنند. ( $K_1 = K_2$ )

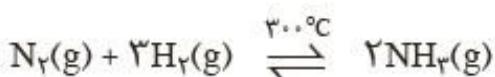
**مثال:** در تعادل  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$  با افزایش غلظت  $NH_3$ ، موارد زیر را بررسی کنید:  
جایه جایی تعادل، سرعت رفت و برگشت و تغییرات غلظت مواد شرکت کننده در تعادل جدید نسبت به تعادل اولیه

پاسخ:



### خود را بیازمایید

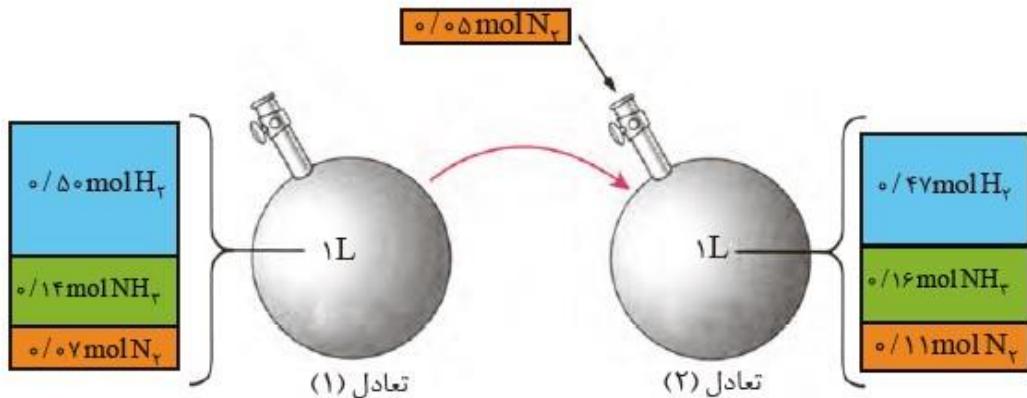
واکنش تعادلی زیر در سامانه‌ای با حجم و دمای ثابت برقرار است. با هر یک از تغییرهای زیر تعادل در چه جهتی جایه جا می‌شود؟ چرا؟



آ) خارج کردن مقداری گاز آمونیاک از سامانه

ب) وارد کردن مقداری گاز هیدروژن در سامانه

**مثال:** در ظرف یک لیتری و در دمای  $200^{\circ}\text{C}$  تعادل گازی  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  برقرار است. به سامانه:  $0/05\text{ mol N}_2, 0/07\text{ mol H}_2$  با اضافه کردن  $0/07\text{ mol NH}_3$  مقدار مول  $\text{NH}_3$  را محاسبه کنید.



الف) تعادل به کدام جهت جابجا می‌شود.

ب) مقدار مول مواد شرکت کننده در تعادل جدید به چه مقدار می‌رسد؟

K	[N <sub>2</sub> ]	[H <sub>2</sub> ]	[NH <sub>3</sub> ]	کمیت تعادل
				۱
				۲

ث) سرعت رفت و برگشت در لحظه تحمیل و نیز در تعادل جدید را بررسی کنید.

**مثال:** در تعادل گازی  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$  اگر مقدار اکسیژن را کاهش دهیم، سرعت رفت و برگشت در لحظه تحمیل و تعادل جدید را نسبت به تعادل اولیه مقایسه کنید.

ب) تعادل به کدام جهت جابجا می‌شود؟

ث) مقدار مول مواد در تعادل جدید و اولیه را مقایسه کنید.

ت)  $K_1$  و  $K_2$  چه تفاوتی خواهند داشت؟



تست ۱: مقداری سدیم کلرید به تعادل اضافه می‌کنیم. چه تعداد از مطالب زیر صادق است؟

تعادل به سمت برگشت جابجا می‌شود - سرعت رفت کاهش می‌یابد - در تعادل جدید غلظت یون کلرید برابر با تعادل اولیه است - در تعادل جدید غلظت  $\text{Ca}^{2+}$  کمتر از تعادل اولیه است -  $K_1 = K_2$  - غلظت کلسیم کلرید جامد افزایش می‌یابد.

۶ (۴)

۵ (۳)

۴ (۲)

۳ (۱)

تست ۲: با توجه به تعادل  $\text{BaCl}_2(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{BaSO}_4(\text{s}) + 2\text{NaCl}(\text{aq})$  کدام گزینه نادرست است؟

۱) با اضافه کردن سدیم سولفات غلظت یون باریم کاهش می‌یابد.

۲) با کاهش غلظت سدیم کلرید تعادل به راست رفته و غلظت رسوب افزایش می‌یابد.

۳) با اضافه کردن باریم سولفات تعادل جابجا نمی‌شود.

۴) با کاهش باریم کلرید، مقدار باریم سولفات کاهش یافته اما  $K_1 = K_2$  خواهد بود.

## ب) تغییر فشار (حجم) سامانه

۱- طبق اصل لوشاچیه: با افزایش فشار  $\leftarrow$  تعادل به سمت تعداد مول گازی کمتر جابجا می‌شود.

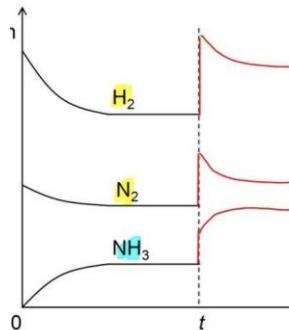
با کاهش فشار  $\leftarrow$  تعادل به سمت تعداد مول گازی بیشتر جابجا می‌شود.

۲- می‌دانیم که کاهش حجم سامانه باعث افزایش فشار سامانه می‌شود و بر عکس.

۳- تغییر فشار از طریق تغییر غلظت مواد گازی، باعث تغییر سرعت رفت و برگشت می‌شود.

**مثال:** در تعادل  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$  با افزایش فشار موارد زیر را بررسی کنید:

جایه جایی تعادل، سرعت رفت و برگشت و تغییرات غلظت مواد شرکت کننده در تعادل جدید نسبت به تعادل اولیه پاسخ:



۴- اگر تعداد مول گاز دو طرف برابر باشد، تغییر فشار یا حجم باعث جابجایی تعادل نمی‌شود.

$H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2HCl(g)$  مانند:

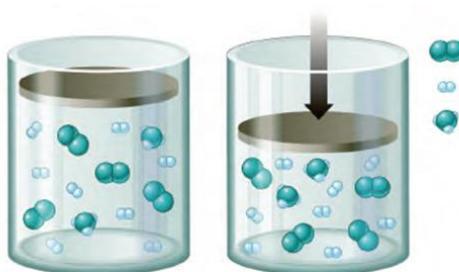
(البته سرعت رفت و برگشت تغییر می‌کند اما به یک اندازه، اگر تعداد مول گاز دو طرف برابر باشد با تغییر فشار هم تعادل جابه‌جا نمی‌شود و هم سرعت رفت و برگشت تغییر نمی‌کند.)

۵- با جابجا شدن تعادل با تغییر فشار یا حجم، ثابت تعادل تغییر نمی‌کند  $K_1 = K_2$ .

۶- در اثر افزایش فشار (کاهش حجم) غلظت همه گازها در تعادل جدید بیشتر از تعادل اولیه خواهد بود، هر چند مقدار مول آنها ممکن است افزایش یا کاهش یا حتی ثابت بماند.

۷- در اثر کاهش فشار (افزایش حجم) غلظت همه گازها در تعادل جدید کمتر از تعادل اولیه خواهد بود، هر چند مقدار مول آنها ممکن است افزایش یا کاهش یا حتی ثابت بماند.

## شیمی دوازدهم



مثال: تعادل گازی  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$  در ظرفی در بسته به حجم ۱۰ لیتر برقرار است. اگر حجم سامانه به ۶ لیتر کاهش دهیم:

الف) تعادل به کدام سمت جابجا می‌شود و مقدار مول مواد در تعادل جدید نسبت به تعادل اولیه را مقایسه کنید.



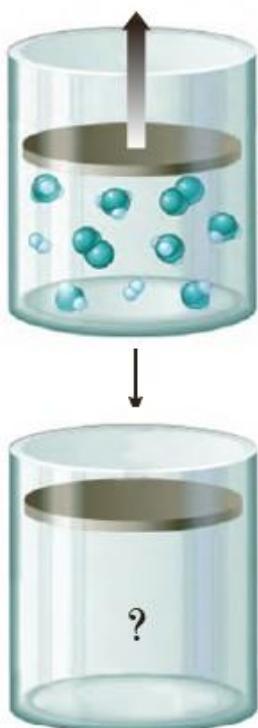
ب) غلظت مواد شرکت کننده در تعادل جدید بیشتر است یا تعادل قدیم؟

پ)  $K_1$  بیشتر است یا  $K_2$ ؟

ت) فشار در تعادل ثانویه بیشتر است یا تعادل اولیه؟

-برقراری تعادل جدید برای کاهش اثر فشار-

ث) سرعت رفت و برگشت را در لحظه اعمال تحمیل و نیز در تعادل جدید بررسی کنید.



## خود را بیازمایید

۱- اگر در سامانه (آ) شکل ۷، پیستون بیرون کشیده شود تا در دمای ثابت حجم آن افزایش

یابد:

آ) پیش‌بینی کنید تعادل در کدام جهت جابه‌جا می‌شود؟ چرا؟

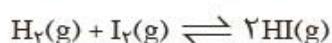
ب) با این تغییر، شمار مول‌های آمونیاک چه تغییری می‌کند؟

۲- با خط زدن واژه نادرست در هر مورد عبارت زیر را کامل کنید.

هنگامی که در دمای ثابت، فشار بر یک تعادل گازی  $\frac{\text{افزایش}}{\text{کاهش}}$  می‌یابد، واکنش در جهت

شمار مول‌های گازی  $\frac{\text{بیشتر}}{\text{کمتر}}$  پیش می‌رود تا به تعادل  $\frac{\text{آغازی}}{\text{جدید}}$  برسد.

۳- پیش‌بینی کنید در دمای ثابت با افزایش فشار بر سامانه تعادلی زیر:



آ) شمار مول‌های هر یک از مواد شرکت کننده چه تغییری می‌کند؟ چرا؟

ب) غلظت مولی هر یک از مواد شرکت کننده چه تغییری می‌کند؟ چرا؟

 مثال: در تعادل گازی  $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$ , در اثر کاهش فشار (افزایش حجم):

الف) تعادل به کدام سمت جابجا می‌شود و تعداد مول مواد در تعادل جدید نسبت به اولیه چگونه تغییر می‌کند؟

ب) غلظت مواد شرکت کننده در تعادل جدید بیشتر است یا قدیم؟

پ)  $K_2$  بیشتر است یا  $K_1$ ؟

ت) فشار در تعادل ثانویه بیشتر است یا تعادل اولیه؟

ث) سرعت رفت و برگشت را در لحظه اعمال تحمیل و نیز هنگام برقراری تعادل جدید بررسی کنید.

 تست ۱: تعادل گازی  $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$  در ظرفی در بسته برقرار است با کاهش حجم سامانه همه مطالب

زیر صحیح خواهند بود به جزء:

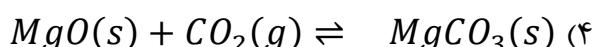
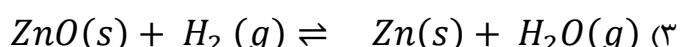
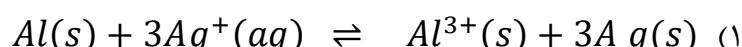
۱) سرعت رفت و برگشت هر دو افزایش می‌یابد.

۲) غلظت همه مواد افزایش می‌یابد.

۳) مقدار مول همه مواد افزایش می‌یابد.

۴) تعادل جابجا نمی‌شود.

تست ۲: در کدام تعادل افزایش فشار باعث افزایش تعداد مول فرآورده‌ها) می‌شود؟



## پ) تغییر دما

۱- طبق اصل لوشاچیه افزایش دما  $\rightarrow$  باعث جابجایی تعادل در جهت مصرف  $Q$  می‌شود.

کاهش دما  $\rightarrow$  باعث جابجایی تعادل در جهت تولید  $Q$  می‌شود.

۲- تغییر دما بر روی سرعت واکنشی که انرژی فعال سازی بیشتری دارد، موثرer است. بنابراین در واکنش‌های برگشت پذیر و تعادلی می‌توان گفت:

▶ افزایش دما سرعت واکنش رفت و برگشت را افزایش می‌دهد ولی سرعت واکنشی که گرم‌گیر است را بیشتر افزایش می‌دهد.

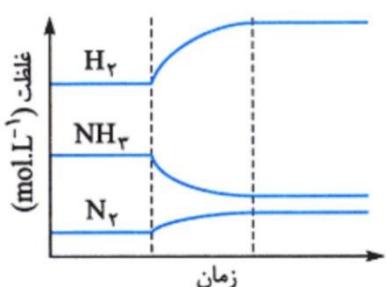
▶ کاهش دما سرعت واکنش رفت و برگشت را کاهش می‌دهد ولی سرعت واکنشی که گرم‌گیر است را به مقدار بیشتری کاهش می‌دهد.

۳- هرچند دما و گرمای واکنش ( $Q$ ) دو کمیت کاملاً متفاوت هستند اما برای سهولت کار، تغییر دما بر روی تعادل را می‌توان تغییر ( $Q$ ) فرض کرد (گرمای واکنش را به اشتباه یکی از مواد شرکت کننده در واکنش درنظر گرفت).

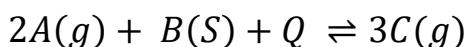
۴- تغییر دما علاوه بر جابجایی تعادل باعث تغییر ثابت تعادل هم می‌شود.

مثال: در تعادل  $Q + N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$  با افزایش دما موارد زیر را بررسی کنید:

جایه جایی تعادل، سرعت رفت و برگشت و تغییرات غلظت مواد شرکت کننده در تعادل جدید نسبت به تعادل اولیه پاسخ:



 نکته: در واکنش‌های برگشت پذیر نماد  $\Delta H$  (واکنش) در سمتی است که مجموع ضرایب گازها کمتر است.



اگر مجموع ضرایب گازها در دو طرف برابر باشد نماد  $Q$  در سمتی است که مجموع ضرایب کل مواد کمتر است:

 مثال: در ظرفی در بسته تعادل گازی  $2NO \rightleftharpoons N_2 + O_2 + Q$  برقرار است اگر دمای سامانه را از  $25^\circ C$  به  $225^\circ C$  افزایش دهیم:

الف) تعادل به کدام جهت جابجا می‌شود؟

ب) میزان پیشرفت واکنش (K) افزایش می‌یابد یا کاهش؟

پ) غلظت گونه‌ها را در تعادل اولیه و ثانویه مقایسه کنید.

ت) در لحظه افزایش یافتن دما سرعت رفت و برگشت چگونه تغییر می‌کنند؟

ج) سرعت رفت و برگشت در تعادل اولیه و ثانویه را مقایسه کنید.

مثال: اگر دمای تعادل مثال قبل را کاهش دهیم به سوالات مطرح شده پاسخ دهید.

### با هم بیندیشیم

۱- جدول داده شده اثر دما را بر ثابت تعادل زیر نشان می‌دهد. با توجه به آن به پرسش‌ها پاسخ دهید.



دما (°C)	۴۳۵	۲۲۵	۲۵
K	$4 \times 10^{-5}$	$4 \times 10^{-11}$	$2/5 \times 10^{-25}$

آ) عبارت ثابت تعادل را برای آن بنویسید.

ب) میزان پیشرفت واکنش در کدام دما بیشتر است؟ چرا؟

پ) با افزایش دما K چه تغییری کرده است؟ این تغییر، جایه‌جا شدن تعادل را در چه جهتی نشان می‌دهد؟

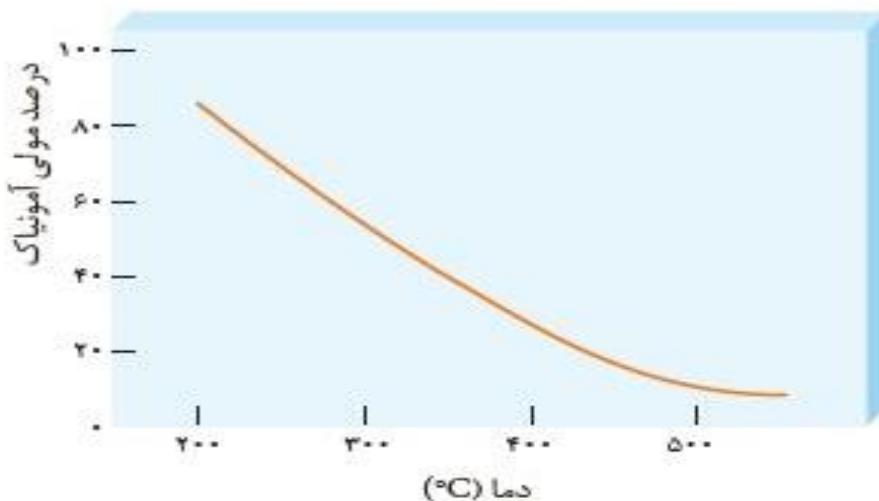
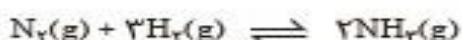
ت) اگر برای این واکنش  $\Delta H > 0$  باشد، جایه‌جا شدن تعادل و افزایش K را به کمک اصل لوشنالیه توجیه کنید.

۲- با خط زدن واژه نادرست در هر مورد، عبارت زیر را کامل کنید.

هنگامی که دمای یک سامانه تعادلی افزایش می‌یابد، واکنش در جهت  $\frac{\text{تصرف}}{\text{تولید}} \text{ گرمای پیش}$  می‌رود، اگر این واکنش گرمایگیر باشد مقدار  $\frac{\text{فرآورده‌ها}}{\text{واکنش دهنده‌ها}}$  در سامانه کاهش می‌یابد.

## شیمی دوازدهم

۳- نمودار زیر در صد مولی آمونیاک را برای سامانه تعادلی زیر در فشار ثابت نشان می‌دهد.  
باقطوجه به آن به پرسش‌ها پاسخ دهید.



- آ) با افزایش دما در صد مولی آمونیاک در سامانه چه تغییری می‌کند?  
ب) این واکنش گرماده است یا گرمایشی؟ چرا؟

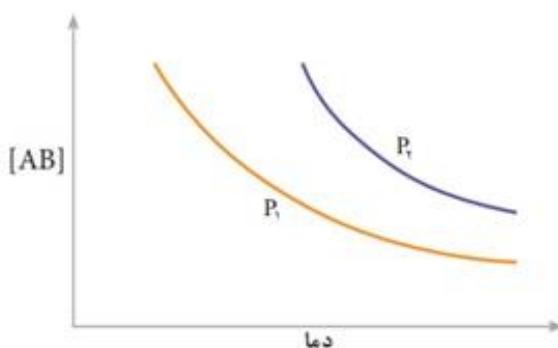
پ) مقدار ثابت تعادل آن در سه دمای ۲۵، ۲۰۰ و ۴۰۰ درجه سلسیوس به صورت زیر است.

$$K_1 = 6/2 \times 10^{-4}, \quad K_2 = 2/24, \quad K_3 = 6/1 \times 10^5$$

کدام یک، ثابت تعادل را در دمای اتاق نشان می‌دهد؟ توضیح دهید.

## خود را بیازمایید

نمودار زیر تغییر غلظت فراورده را برای واکنش تعادلی  $A(g) + B(g) \rightleftharpoons AB(g)$  در دو شرایط متفاوت نشان می‌دهد.



- آ) این واکنش گرماده است یا گرمایشی؟ چرا؟  
ب) فشار  $P_2$  از  $P_1$  بزرگ‌تر است یا کوچک‌تر؟ پاسخ خود را توضیح دهید.



تست ۱: اگر در تعادل گازی:  $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$  دمای سامانه را کاهش دهیم چه تعداد از مطالب زیر نادرست بیان شده است:

- رنگ مخلوط کم رنگ‌تر می‌شود.
- درصد مولی NO در مخلوط افزایش می‌یابد.
- سرعت هر دو واکنش رفت و برگشت کاهش می‌یابد.
- ثابت تعادل کاهش می‌یابد.
- فشار در تعادل جدید نسبت به تعادل اولیه افزایش می‌یابد.

۴ (۴)

۳ (۳)

۲ (۲)

۱ (۱)

تست ۲: با توجه به داده‌های جدول زیر در مورد تعادل  $y \rightleftharpoons x$  کدام گزینه نادرست است؟

تعادل [x]	تعادلی [y]	دما
۰/۰۱	۰/۸	۲۰
۰/۰۵	۰/۶	۱۰۰
۰/۰۹	۰/۴۵	۳۰۰

۱) واکنش در جهت رفت گرماده است.

۲) انرژی فعال سازی واکنش رفت بیشتر از واکنش برگشت است.

۳) X از Y ناپایدارتر است.

۴) سطح انرژی X بالاتر از Y است.

تست ۳: اگر افزایش دما و نیز افزایش حجم تعادل گازی  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  را به سمت مستقیم (رفت) جابجا کند کدام گزینه نادرست است؟

۱) سطح انرژی فراورده‌ها از واکنش دهنده‌ها کمتر است.

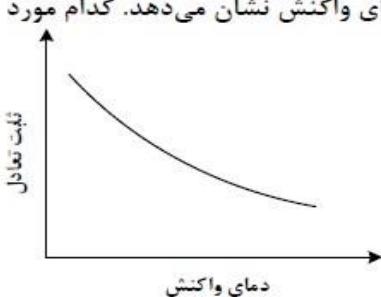
۲) b > a بوده و با افزایش فشار درصد مولی B در مخلوط کاهش می‌یابد.

۳) واکنش تجزیه B گرماده است.

۴) با افزایش دما سرعت واکنش رفت و برگشت هر دو افزایش می‌یابد.

تست ۴ :

شکل داده شده، روند تغییر مقدار تعادل یک واکنش گازی را با تغییر دمای واکنش نشان می‌دهد. کدام مورد درست است؟



۱) می‌تواند به واکنش:  $N_2H_4 + H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ , مربوط باشد.

۲) می‌تواند به واکنش:  $2SO_3 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_2$ , مربوط باشد.

۳) افزایش دمای واکنش، غلظت فراورده‌ها را در مخلوط تعادلی افزایش می‌دهد.

۴) کاهش دمای واکنش، غلظت اجزا را در مخرج کسر محاسبه مقدار ثابت تعادل، افزایش می‌دهد.

تست ۵: (ریاضی تیر ۱۴۰۳)

با توجه به تعادل گازی:  $\Delta H > 0$ ,  $2HI \rightleftharpoons I_2 + H_2$ , که در ظرف ۱۰ لیتری برقرار است، کدام موارد زیر درست است؟

ب) بینش رنگ بینش رنگ

الف: با افزایش دما، رنگ مخلوط گازی، تیره‌تر می‌شود.

ب: با انتقال تعادل به یک ظرف ۵ لیتری، غلظت گاز  $HI$  ثابت می‌ماند.پ: با تزریق مقداری گاز  $HI$  به ظرف واکنش، غلظت گازهای  $H_2$  و  $I_2$ ، به یک نسبت افزایش می‌یابد.

ت: اگر ۱/۰ مول فراورده از ظرف واکنش خارج شود، میزان تغییر مولی هر یک از واکنش‌دهنده‌ها کمتر از ۱/۰ خواهد بود.

۴) «الف» و «پ»

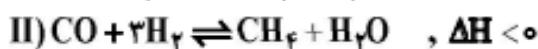
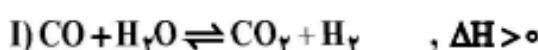
۳) «الف» و «پ»

۲) «پ» و «ت»

۱) «ب» و «ت»

تست ۶: (ریاضی تیر ۱۴۰۳)

واکنش‌های گازی زیر، در دو ظرف جداگانه درسته و در دمای ثابت در حالت تعادل قرار دارند. کدام مورد درباره آنها درست است؟



۱) افزایش دما در واکنش (I)، برخلاف افزایش حجم ظرف در واکنش (II)، غلظت فراوردها را کاهش می‌دهد.

۲) کاهش حجم ظرف در واکنش (I)، همانند کاهش دما در واکنش (II)، غلظت فراوردها را افزایش می‌دهد.

۳) افزایش غلظت (g)  $CO$  در واکنش (II)، همانند افزایش غلظت این گاز در واکنش (I)، مقدار K واکنش را افزایش می‌دهد.

۴) کاهش فشار در واکنش (I)، برخلاف افزایش حجم ظرف در واکنش (II)، تعادل را در جهت برگشت جابه‌جا می‌کند.

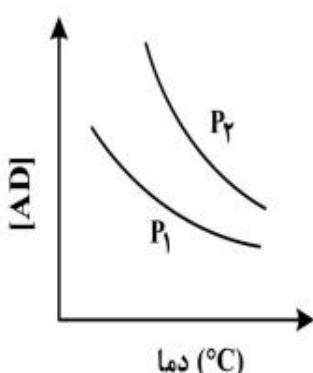
تست ۷: (ریاضی اردیبهشت ۱۴۰۳)

نمودار زیر، تغییر غلظت مولی فراورده را برای واکنش:  $A(g) + D(g) \rightleftharpoons AD(g)$ , در دو شرایط متفاوت نشان

می‌دهد. کدام مورد درست است؟ (P، فشار است).

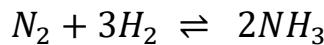
۱)  $P_1 < P_2$  و با کاهش دما، مقدار K واکنش افزایش می‌یابد.۲)  $P_2 < P_1$  و با افزایش فشار، تعادل به سمت راست جابه‌جا می‌شود.۳)  $P_2 < P_1$  و با کاهش دما، مقدار A و D، به یک نسبت تغییر می‌کند.۴)  $P_2 < P_1$  و با افزایش حجم ظرف، غلظت گاز A و مقدار گاز AD

افزایش می‌یابد.



**یادآوری:** طبق اصل لوشاتلیه تغییر غلظت یک ماده و نیز تغییر فشار (حجم)، تعادل را در جهتی جابجا می‌کند که اثر تحمیل را تا حد امکان از بین ببرد ولی معمولاً نمی‌تواند بطور کامل اثر تغییر را جبران کند و آن را به حد اولیه برساند.

**مثال:** در ظرفی در بسته تعادل گازی تولید آمونیاک به روش هابر برقرار است، در اثر وارد شدن هر یک از تحمیلهای زیر، مقدار این متغیر را در تعادل ثانویه اولیه مقایسه کنید.



الف) افزایش غلظت  $N_2$  :

ب) کاهش غلظت  $H_2$  :

پ) افزایش غلظت  $NH_3$  :

ت) کاهش غلظت  $NH_3$  :

ج) افزایش فشار:

ح) کاهش فشار:

**نکته:** در تعادلهایی که مقدار  $K$  فقط وابسته به غلظت یک ماده است، با تغییر غلظت آن ماده و یا تغییر فشار، اثر تحمیل به طور کامل جبران می‌شود. زیرا  $K_1$  و  $K_2$  می‌باشد با هم برابر باشند و در نتیجه غلظت ماده مورد نظر باید در تعادل قدیم و جدید با هم برابر باشند اما چون تغییر دما،  $K$  را تغییر می‌دهد، با تغییر دما غلظت آن ماده اجباراً تغییر خواهد کرد.

**تست: تعادل**  $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$  در ظرفی دربسته برقرار است، کدام گزینه درست می‌باشد؟

۱) با افزایش فشار (کاهش حجم) تعادل به برگشت آمده و غلظت  $CO_2$  در تعادل جدید کاهش می‌یابد.

۲) با کاهش غلظت  $CO_2$  تعادل به سمت رفت می‌رود اما نمی‌تواند مقدار آن را به حالت اولیه برساند.

۳) افزایش مقدار کلسیم کربنات و نیز افزایش دما باعث افزایش  $[CO_2]$  می‌شود.

۴) با افزایش غلظت  $CO_2$  و یا افزایش فشار، تعادل به برگشت آمده به شکلی که غلظت  $CO_2$  برابر با تعادل اولیه شود.

### استفاده از کاتالیزگر در واکنش‌های تعادلی:

کاتالیزگر بر روی جابجایی تعادل و  $K$  تأثیری ندارد.

هر چند با استفاده از کاتالیزگر در یک واکنش برگشت پذیر، سرعت رفت و برگشت افزایش می‌یابد و واکنش زودتر به تعادل می‌رسد.

## آمونیاک و نقش آن در کشاورزی و صنعت



در برخی کشورها برای افزایش بازده فرآورده‌های کشاورزی، آمونیاک مایع را به عنوان کود شیمیایی پهلو مستقیم به خاک تزریق می‌کنند.

آمونیاک ماده پارازشی برای تولید کودهای شیمیایی مواد منفجره و بسیاری از فرآورده‌های صنعتی می‌باشد.

۲- گیاهان برای رشد علاوه بر  $H_2O$  و  $CO_2$  به عنصرهایی مانند N, S, P, K و ... نیز نیاز دارند. با آنکه ۷۸٪ حجم هوا کرده را گاز  $N_2$  تشکیل می‌دهد ولی گیاهان نمی‌توانند نیتروژن را به حالت عنصری ( $N_2$ ) از هوا جذب کنند. در نتیجه این عنصر را به شکل تزریق آمونیاک مایع به خاک یا به شکل کود شیمیایی اوره و ... می‌توان وارد خاک کرد.

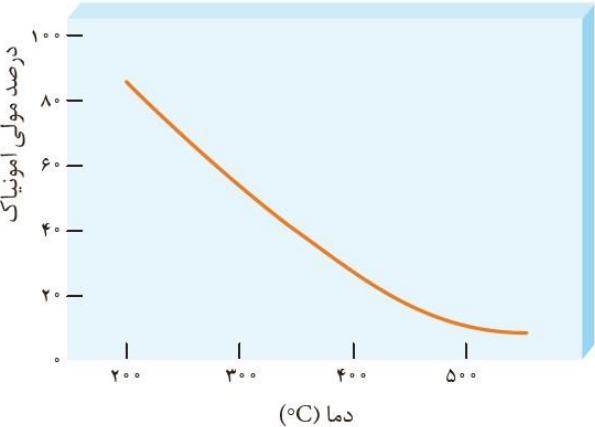
۳- برای تولید آمونیاک می‌توان از واکنش  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$  استفاده کرد اما به دلیل آنتالپی پیوند زیاد واکنش دهنده‌ها ( $E_a$  زیاد)، واکنش پذیری  $N_2$  و  $H_2$  به حدی کم است که در دمای اتاق حتی با ایجاد جرقه و کاتالیزگر این واکنش پیش نمی‌رود. هرچند ثابت تعادل آن در دمای  $25^\circ C$   $10^5 \times 6$  می‌باشد.

## اقدامات هابر برای تولید آمونیاک

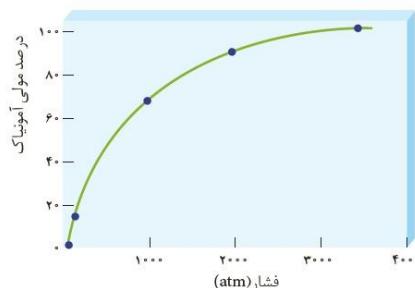
همان گونه که ذکر شد برای تولید آمونیاک می‌توان از واکنش  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$  استفاده کرد؛ هم قیمت مواد اولیه (بخصوص نیتروژن) مناسب است و هم ثابت این تعادل در دمای  $25^\circ C$  بسیار زیاد است. اما مهم‌ترین مشکل سرعت بسیار ناچیز این واکنش به دلیل انرژی فعال سازی زیاد آن است. هابر برای برطرف کردن این مشکل اقدامات زیر را انجام داد:

(A) استفاده از کاتالیزگر (آهن): آهن با کاهش  $E_a$  و  $E'_a$ ، سرعت رفت و برگشت را افزایش داده و باعث ایجاد تعادل در زمان کوتاه‌تر می‌شود.

(B) افزایش دما ( $450^\circ C$ ): افزایش دما باعث افزایش سرعت رفت و برگشت می‌شود و در نتیجه تعادل در زمان کوتاه‌تر ایجاد می‌شود.


 نکته: با توجه به گرماده بودن واکنش  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + 92\text{ kJ}$  با افزایش دما تعادل به سمت برگشت جابجا شده و درصد مولی  $NH_3$  و نیز ثابت تعادل (K) کاهش می‌یابد. اما چون ثابت تعادل آن بسیار بزرگ است افزایش دما تا  $450^\circ C$  در کل مطلوب ترین حالت است.

## شیمی دوازدهم

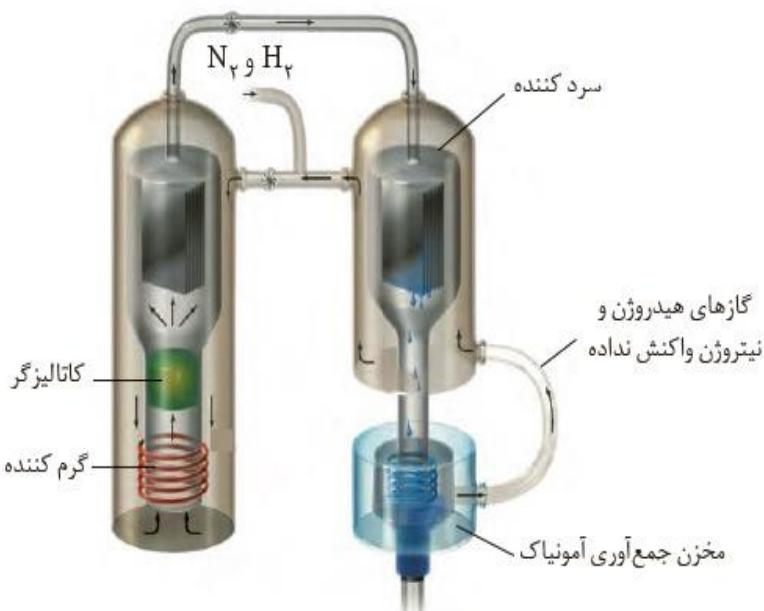


C) افزایش فشار ( $200 \text{ atm}$ ): برای کم کردن اثر منفی افزایش دما، بر فشار سامانه را به  $200 \text{ atm}$  اتمسفر رسانند. با افزایش فشار تعادل به سمت راست جابجا میشود و درصد مولی آمونیاک افزایش مییابد هر چند  $K$  تغییر نمیکند.

نکته: درصد مولی و حجمی آمونیاک در مخلوط تعادلی با برقاری شرایط فوق  $28\%$  خواهد بود.

D) سرد کردن مخلوط تعادلی به حدود  $-40^\circ\text{C}$ : در انتهای واکنشگاه اصلی، دمای مخلوط را به  $-40^\circ\text{C}$ - میرسانند تا  $NH_3$  از حالت گاز به مایع تبدیل شده و آن را از گازهای  $N_2$  و  $H_2$  جدا میکنند.

✓ نکته: نقطه میان گازهای  $N_2$  و  $H_2$  و  $NH_3$  به ترتیب  $-196^\circ\text{C}$ ،  $-253^\circ\text{C}$  و  $-34^\circ\text{C}$  میباشد، در نتیجه در دمای  $-40^\circ\text{C}$ - فقط  $NH_3$  به حالت مایع در میآید.



تست ۱: چه تعداد از مطالبات زیر در مورد فرآیند تولید آمونیاک به روش فریتس هابر نادرست است؟

- در دمای  $25^\circ\text{C}$  پیشرفت آن زیاد اما سرعت انجام آن تقریباً صفر است.
- شرایط بهینه این واکنش دمای  $200^\circ\text{C}$  و فشار  $200 \text{ atm}$  میباشد.
- افزایش فشار و افزایش دما باعث افزایش درصد مولی آمونیاک و ثابت تعادل میشود.
- استفاده از آهن و افزایش دما انرژی فعال سازی را کاهش داده و باعث کوتاه شدن زمان ایجاد تعادل میشوند.
- در هنگام برقاری تعادل  $28\%$  جرمی مخلوط را آمونیاک تشکیل میدهد.

۴ (۴)

۳ (۳)

۲ (۲)

۱ (۱)

تست ۲: (تجربی اردیبهشت ۱۴۰۳)

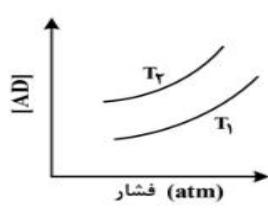
نمودار زیر، تغییر غلظت مولی فراورده را برای واکنش:  $A(g) + D(g) \rightleftharpoons AD(g)$  ،  $\Delta H < 0$  در دو شرایط متفاوت نشان می‌دهد. کدام مورد درست است؟ (T: دما است).

(۱) دما است.

(۲)  $T_2 > T_1$  و در فشار ثابت، با افزایش مقدار  $A$ ، مقدار  $AD$  بیشتر می‌شود.

(۳)  $T_2 > T_1$  و در فشار ثابت، مقدار  $AD$  در دمای  $T_2$  در دمای  $T_1$  است.

(۴)  $T_1 > T_2$  و نسبت مقدار  $K$  در دمای  $T_2$  به مقدار  $K$  در دمای  $T_1$  بزرگ‌تر از یک است.



در دمای  $T_1$ ، با افزایش مقدار مواد واکنش دهنده، مقدار  $K$  افزایش می‌یابد.

## ارزش فناوری‌های شیمیایی

فناوری: به کار بردن دانش برای حل یک مساله در صنعت یا زندگی روزمره، برای رسیدن به هدفی خاص.

۱- فناوری همواره با ساخت یا استفاده از یک وسیله همراه است.

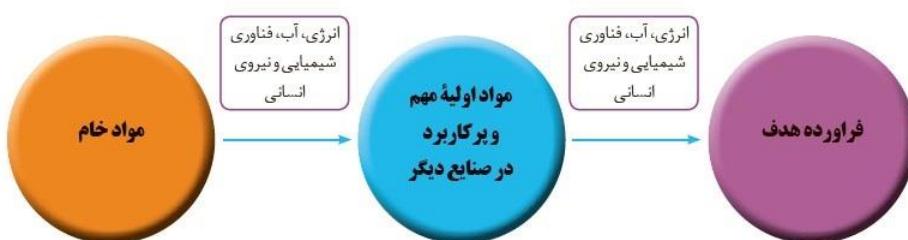
۲- در فناوری شیمیایی شیمیدان‌ها به دنبال موارد زیر هستند:

ساخت مواد جدید، ارائه روشی برای ساخت آسان‌تر و ارزان‌تر مواد، و همچنین یافتن روش و طراحی دستگاه‌هایی برای شناسایی دقیق ساختار مواد.

۳- منظور از «خام فروشی» این است که کشوری منابع طبیعی خود را بدون فرآوری مناسب به همان صورتی که از طبیعت به دست می‌آید، بفروشد.

۴- «مواد خام» موادی هستند که فرآوری نشده‌اند و با استفاده از آنها می‌توان مواد شیمیایی جدید تولید کرد.  
(مانند نمک، سنگ معدن، نفت خام و هوا)

۵- روند کلی افزایش بهره‌وری با استفاده از فناوری‌های شیمیایی:



روند کلی افزایش بهره‌وری با استفاده از فناوری‌های شیمیایی

۶- قیمت جهانی نفت خام و چند فرآورده نفتی (با جرم یا حجم برابر):



متانول > بنزین > نفت خام > پلی اتن = اتانول > اتیلن گلیکول

منظور از «فرآوری» کار کردن روی ماده‌ای خام یا مواد اولیه تا آن را به فرآورده‌ای دلخواه تبدیل کرد.

به عنوان نمونه تبدیل نفت خام به فرآورده‌های پتروشیمیایی پردازش مانند آمونیاک، بنزین و ... و یا فرآوری و تبید سنگ معدن مس به مس با خلوص ۹۹/۹ درصد که هزاران برابر سنگ معدن اولیه به فروش می‌رسد.

## سنتز گروه عاملی ترکیبات آلی از یکدیگر

سنتز: یک فرآیند شیمیایی هدفمند است که در آن با استفاده از مواد ساده‌تر مواد شیمیایی دیگر را تولید می‌کنند.

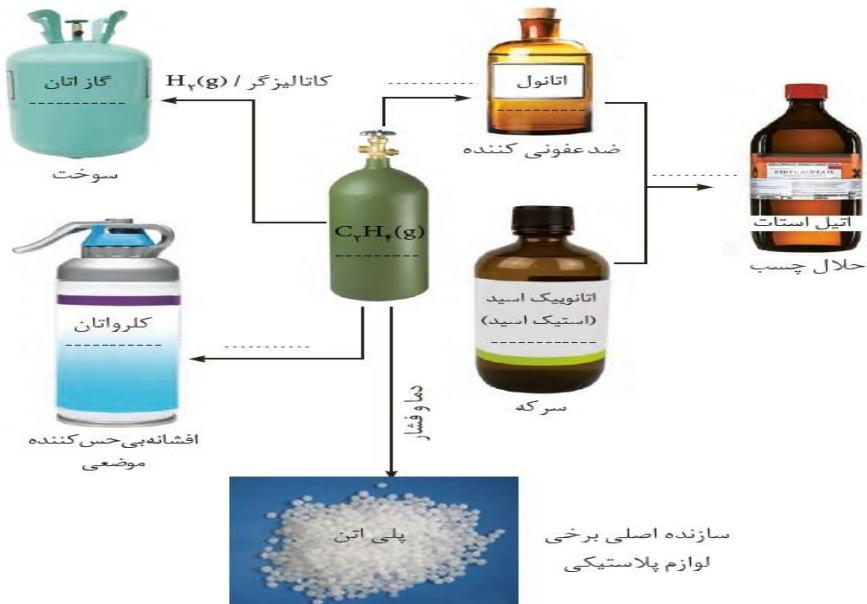
۱. تولید رنگ دانه‌ها خوشبو کننده‌ها داروهای ضد سرطان الیاف، سوخت‌های دوستدار محیط زیست و مواد هوشمند از مواد ساده‌تر از جمله کاربردهای سنتز در دنیای کنونی است.
۲. سنتز یک ماده آلی جدید می‌تواند با تغییر ساختار با ایجاد یک یا چند گروه عاملی همراه باشد. هر چه تعداد و نوع گروههای عاملی در مولکول هدف بیشتر باشد ساخت آن دشوارتر و به فناوری و دانش پیشرفته‌تری نیاز دارد.
۳. بازده واکنش هزینه مواد و انرژی مصرف شده برای تولید ماده هدف به نوع واکنش و فناوری به کار رفته بستگی دارد.



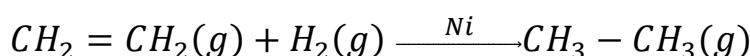
صنایع مهمی که از تولیدات صنایع شیمیایی استفاده می‌کنند

## سنتز ترکیبات آلی از گاز اتن

گاز اتن به دلیل داشتن یک پیوند سُست، تمایل زیاد به واکنش افزایشی داشته و به عنوان ماده اولیه تولید (سنتز) بسیاری از ترکیبات آلی به کار می‌رود.

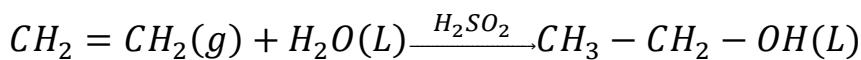


(A) تولید گاز اتان: اتان نوعی سوخت است.



(B) تولید کلرواتان:

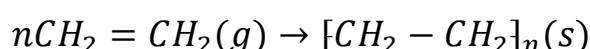
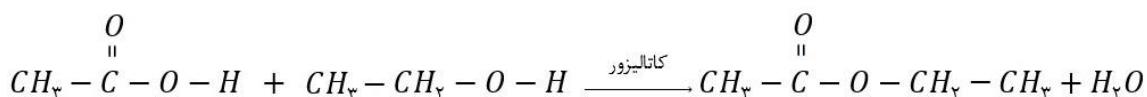
کلرواتان به عنوان افشاره بی حس کننده موضعی کاربرد دارد.



(C) تولید اتانول:

اتانول نقش ضد عفونی کنندگی دارد و نیز در ساخت فراورده‌های دارویی بهداشتی و صنعتی از جمله اتیل استات به کار می‌رود.

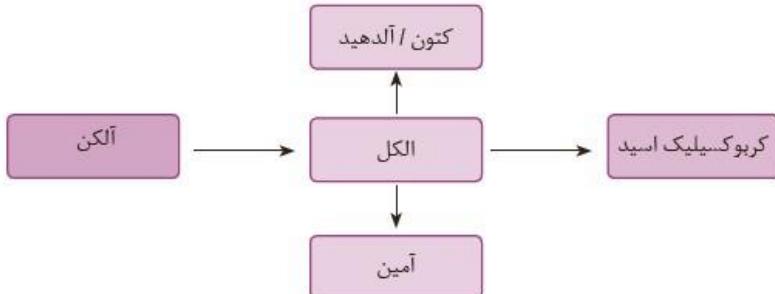
- تولید اتیل استات (حلال چسب) از استیک اسید و اتانول:



(D) تولید پلی اتن:

پلی اتن سازنده برخی لوازم پلاستیکی است.

تبديل الکل‌ها به مواد آلی دیگر:

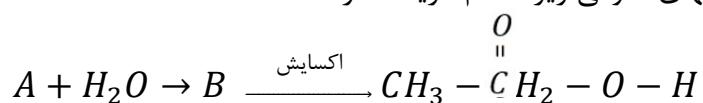


تسنیع ۱: چه تعداد از مطالب زیر درست است؟

- فناوری اغلب با ساخت یا استفاده از یک وسیله همراه است.
- فرآوری به معنای تبدیل ماده خام به مواد اولیه صنایع می‌باشد.
- سنتز یک فرآیند شیمیایی است که مواد پیچیده به مواد دیگر تبدیل می‌شوند.
- فرآورده‌ی واکنش گاز اتن با  $HCl$  و  $H_2O$  به ترتیب به عنوان سوخت و ضد عفونی کاربرد دارد.
- اتیل استات نوعی استر است که از واکنش اتن و اتانول بدست می‌آید و حلal چسب می‌باشد.

۱) (۱) ۲) (۲) ۳) (۳) ۰) (۴)

تسنیع ۲: با توجه به واکنشهای متوالی زیر، کدام گزینه نادرست است؟

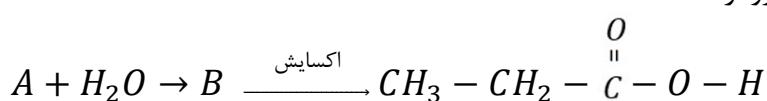


۱) A برخلاف B فاقد توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی است.

۲) A برخلاف B سیر نشده است.

۳) A و B می‌توانند برای تولید پلیمر به کار روند (به عنوان مونومر).

۴) A با سیکلولپروپان ایزومر است.



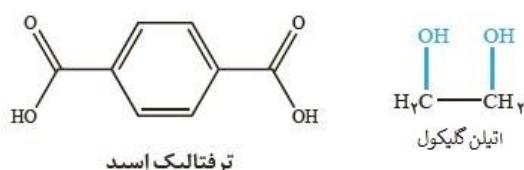
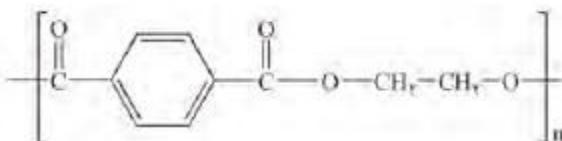
تسنیع ۳: (ریاضی تیر ۱۴۰۳)

کدام مورد، نادرست است؟

- ۱) بازده واکنش و هزینه مواد و انرژی مصرف شده برای تولید فرآورده‌ها، به نوع واکنش و فناوری به کار رفته بستگی دارد.
- ۲) حلال چسب، ز واکنش پرکاربردترین اسید آلی با نوعی الکل ضد عفونی کننده و در محیط اسیدی، تشکیل می‌شود.
- ۳) پلی اتن، یکی از مهمترین خوراکها در صنایع پتروشیمی به شمار می‌آید.
- ۴) یکی از کاربردهای اتان، استفاده از آن به عنوان سوخت است.

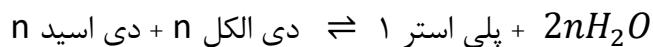
## PET پت

پلی اتیلن ترفتالات (PET) نوعی پلی استر می باشد که برای ساخت بطریهای پلاستیکی آب آشامیدنی به کار می رود، فرمول ساختاری پت:



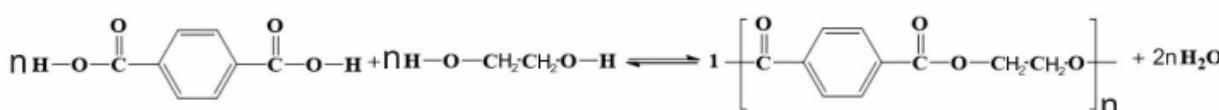
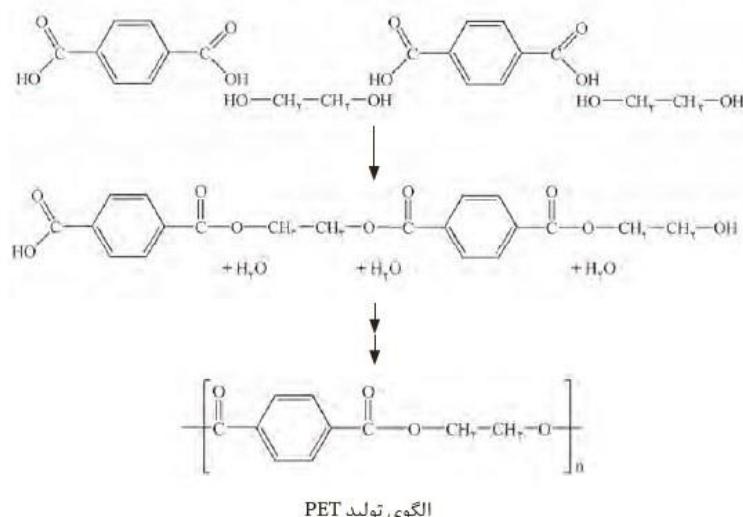
و مونومر های آن :

یادآوری: پلی استرها نوعی پلیمر تراکمی هستند که دارای گروه استری ( $-C(=O)-O-$ ) باشند برای تولید پلی استر می توان  $n$  عدد «دی اسید» را با  $n$  عدد «دی الکل» واکنش داد تا یک مولکول پلی استر که واحد تکرار شونده آن  $n$  بار تکرار می شود تولید کرد، از دی اسید گروه های  $-O-H$  و از دی الکل  $H$  جدا می شود:



این واکنش برگشت پذیر است و در واکنش برگشت آب به شکل  $H$  و  $OH$  در آمده و پیوند درون گروه های استری توسط آنها شکسته شده و دی اسید و دی الکل سازنده، مجدد تولید می شود.

## تولید PET



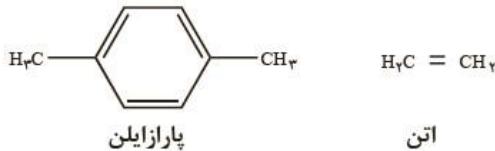
ترفتالیک اسید

انیلن گلیکول (ضد یخ)

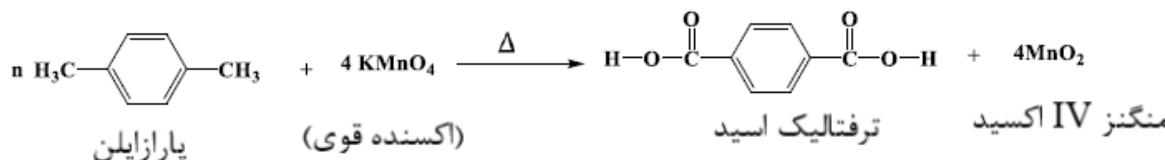
پلی اتیلن ترفتالات

## تولید مونومرهای سازنده PET

ترفتالیک اسید و اتیلن گلیکول در نفت خام وجود ندارند در نتیجه این دو مولکول را از اکسایش دو مولکول یا ازالن و اتن که در نفت خام وجود دارند، تولید می‌کنند.

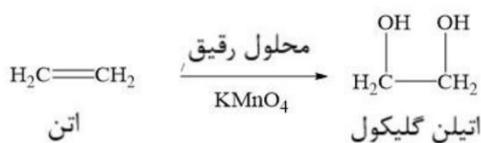


## سنتز ترفتالیک اسید از پارازاپلن



- ۱- در این واکنش عدد اکسایش دو کربن متصل به حلقه بنزنی از  $-3$  به  $+3$  افزایش می‌یابد. به عبارتی هر کدام از این دو کربن ۶ درجه اکسایش می‌یابد پس هر مولکول پارازایلن در کل ۱۲ درجه اکسایش می‌یابد.
  - ۲- عدد اکسایش هر اتم منگنز در پتاسیم پرمگنات ( $KMnO_4$ ) از  $+7$  به  $+4$  در منگنز IV اکسید ( $MnO_2$ ), کاهش می‌یابد. به عبارتی هر اتم منگنز ۳ درجه کاهش می‌یابد.
  - ۳- معادله نوشته شده کامل نیست و فقط نسبت ضرایب مواد اکسنده و کاهنده ذکر شده است.
  - ۴- محلول  $KMnO_4$  غلیظ در دمای اتاق نمی‌تواند پارازایلن را به ترفتالیک اسید تبدیل کند زیرا انرژی فعال سازی واکنش زیاد است. بنابراین این واکنش در دماهای بالا انجام می‌شود که بازدهی نسبتاً خوبی دارد.
  - ۵- برای افزایش بازدهی تبدیل پارازایلن به ترفتالیک اسید شیمی دان ها متوجه شده اند که استفاده از اکسیژن هوا و کاتالیزگر میتواند کارآمد باشد.

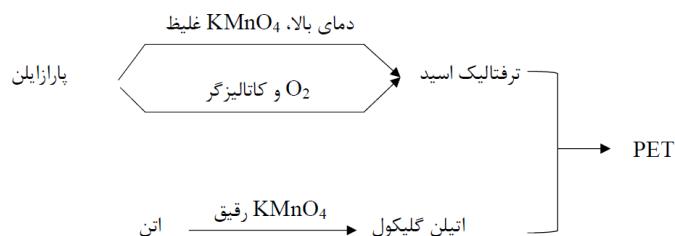
سنتز اتیلن گلیکول از اتن



- ۱- از محلول پتاسیم پرمگنات رقیق به عنوان اکسنده استفاده می‌شود.

۲- عدد اکسایش هر کربن اتن از ۱-۲ به ۱- افزایش می‌یابد. به عبارتی هر کربن یک درجه اکسایش یافته و هر مولکول اتن در کا، ۲ درجه اکسایش، می‌یابد.

## جمع بندی کلی تولید PET



تست ۱: در تبدیل پارازایلن به ترفتالیک اسید در حضور پتاسیم پرمگنات غلیظ و دماه بالا چند مورد از

$$C = 12, H = 1, O = 16$$

- در مجموع عدد اکسایش اتمهای کربن در یک مولکول ترفتالیک اسید نسبت به پارازایلن ۱۲ واحد افزایش می‌باید.

- با فرض بازدهی ۱۰۰٪ به ازای مصرف ۱/۰ مول پارازایلن ۱۶/۶ گرم ترفتالیک اسید تولید می‌شود.
- استفاده از گاز اکسیژن و کاتالیزگر باعث بالاتر رفتن بازده می‌شود.
- اکسیده واکنش پارازایلن و کاهنده واکنش منگنز ۷/۴ اکسید است.
- هر مول یون پرمگنات ۳ درجه اکسایش می‌باید.

۱) ۱      ۲) ۲      ۳) ۳      ۴) ۴

تست ۲: کدام گزینه در مورد PET و مونومرهای سازنده آن نادرست است؟

- اگر تعداد واحد تکرار شونده آن ۳۰۰ باشد ( $n = 300$ ), مولکول PET حدود ۱۵۰۰ پیوند دوگانه دارد.
- اگر تعداد واحد تکرار شونده آن ۴۰۰ باشد ( $n = 400$ ) برای شکستن هر مولکول PET به ۸۰۰ مولکول آب نیاز است.
- مونومرهای آن دارای ۸ و ۴ جفت الکترون ناپیوندی می‌باشند.
- مونومرها و مولکول‌هایی که مونومرها از آنها ساخته می‌شوند همگی سیر نشده هستند.

تست ۳: کدام مورد، نادرست است؟ (تجربی تیر ۱۴۰۳)

- در واحد تکرارشونده PET، از یکسو، گروه عاملی کربونیل و از سوی دیگر، گروه عاملی اتری جای دارد.
- ترفتالیک اسید، یک کربوکسیلیک اسید دوعاملی آروماتیک است که می‌تواند در ساخت پلی‌استر به کار رود.
- مونومرهای سازنده PET به صورت غیرمستقیم و طی واکنش‌های اکسایش - کاهش، از نفت خام به دست می‌آید.
- اضافه کردن اکسیژن و کاتالیزگر می‌تواند در افزایش بازدهی واکنش تشکیل ترفتالیک اسید از پارازایلن مؤثر باشد.

## بازیافت PET

PET-۱ و سایر پلاستیک‌ها به دلیل چگالی کم، نفوذ ناپذیری نسبت به هوا و آب، ارزان بودن و مقاومت در برابر خوردگی کاربردهای وسیعی در زندگی پیدا کرده‌اند و تولید آنها رو به افزایش است.

۲- زیست تخریب ناپذیر بودن پلاستیک‌ها از جمله معايب آنهاست.

۳- پلی اتیلن ترفتالات از جمله پلاستیک‌هایی است که قابل بازیافت است که به دو صورت بازیافت فیزیکی و شیمیایی امکان پذیر است.

**بازیافت فیزیکی PET:** می‌توان آن را ذوب کرده و مجدد در تولید وسایل دیگر از آن استفاده کرد. و یا با خرد کردن و تبدیل آن به تکه‌های کوچک به نام «پرک» با آن وسایل پلاستیکی تهیه کرد.

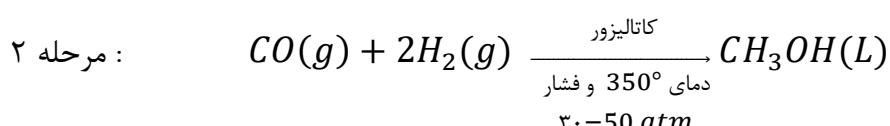
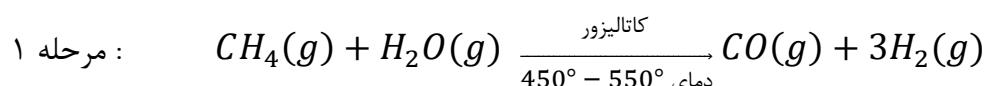
**بازیافت شیمیایی PET:** تبدیل آن به مونومرهای سازنده اش و یا واکنش اتن با متانول و تولید موادی کاربردی.

## واکنش PET با متانول

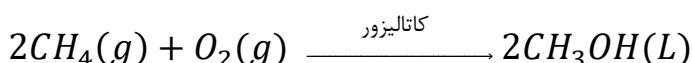
۱- یکی از روش‌های شیمیایی بازیافت PET واکنش آن با متانول و تولید مواد مفید و کاربردی می‌باشد.

۲- متانول ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ساده ترین الکل بوده و مایعی بی‌رنگ و بسیار سمی است. این الکل را می‌توان از چوب به دست آورد اما به دلیل کاربرد وسیع آن در صنایع به دو روش زیر در مقیاس صنعتی آن را تولید کنند.

الف) تولید غیر مستقیم متانول از متان:



ب) تولید مستقیم متانول از متان

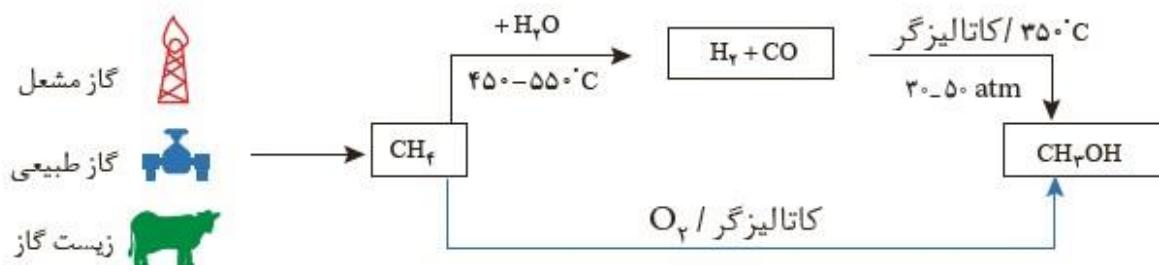


**نکته ۱:** در تولید متانول به روش مستقیم، نیاز به دمای بالا نیست. بنابراین مصرف سوخت کمتر بوده و  $\text{CO}_2$  کمتری تولید می‌شود.

**نکته ۲:** گاز  $\text{CH}_4$  سازنده اصلی گاز طبیعی و نیز گاز مشعل بوده و در میدان‌های نفتی به فراوانی یافت می‌شود. جانوران نیز مقدار زیادی گاز متان را در دستگاه گوارش خود تولید می‌کنند (زیست گاز). بنابراین این گاز را می‌توان از این منابع ارزان قیمت به دست آورد. این گاز واکنش پذیری بسیار کمی دارد.

**نکته ۳:** تبدیل گاز متان به متانول فرآیندی دشوار است.

### جمع بندی تولید متانول از متان



تست: کدام گزینه درست می‌باشد؟

- (۱) ذوب کردن تبدیل به ذرات پرک و واکنش با متانول روش‌های بازیافت فیزیکی PET می‌باشند.
- (۲) متانول را می‌توان از تخمیر چوب و یا در مقیاس صنعتی به طور مستقیم یا غیر مستقیم از متان بدست آورده.
- (۳) در تولید مستقیم متانول از متان ابتدا متان را با آب واکنش داده و فرآورده‌های حاصل در شرایط مناسب با هم واکنش داده و متانول تولید می‌کنند.
- (۴) گاز متان واکنش پذیر نبوده و از میدان‌های نفتی می‌توان آن را تهیه کرد.

### دیدگاه اتمی در شیمی سبز

براساس اصول شیمی سبز یک واکنش شیمیایی هنگامی از دیدگاه اتمی به صرفه‌تر است که شمار بیشتری از اتم‌های واکنش دهنده به فرآورده‌های مفید تبدیل شود.

مثال: برای تولید ماده A می‌توان بنزن ( $C_6H_6$ ) را در دو واکنش زیر شرکت داد. در واکنش اول غیر از ماده با ارزش A دو فرآورده کم ارزش به عنوان پسماند تولید می‌شوند. اما در واکنش دوم غیر از فرآورده هدف (A) استون نیز به دست می‌آید که یک حلحل صنعتی و مفید است. در نتیجه واکنش دوم از دیدگاه اتمی و براساس اصول شیمی سبز مناسب‌تر است زیرا همه اتم‌های واکنش دهنده تبدیل به فرآورده‌های کاربردی شده‌اند.

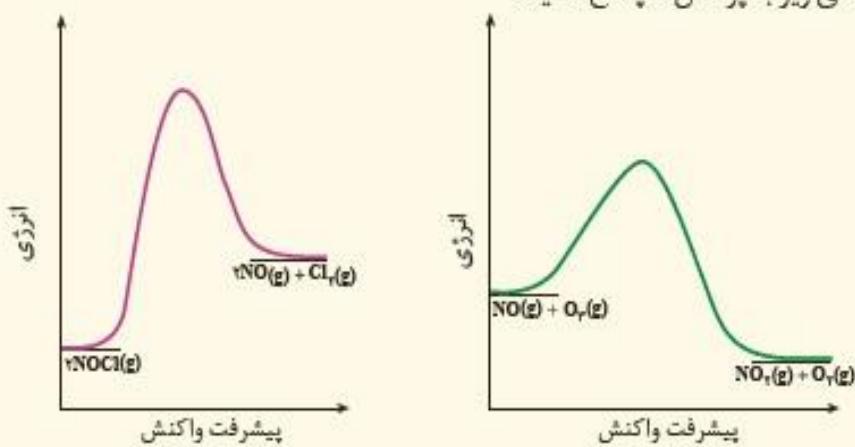


## تمرین های دوره ای

## تمرین های دوره ای

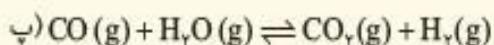
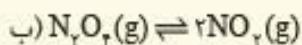
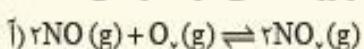
- ۱- برای هر یک از جمله های زیر دلیلی بنویسید.
- استفاده از کاتالیزگر در صنایع گوناگون سبب کاهش آلودگی محیط زیست می شود.
  - در تعادل های گازی گرمایگیر با افزایش دما در فشار ثابت، K افزایش می یابد.
  - واکنشی که در آن از یک هیدروکربن، ترکیب آلی اکسیژن دار تولید می شود، یک واکنش اکسایش - کاهش است.

۲- با توجه به نمودارهای زیر به پرسش ها پاسخ دهید.



- انرژی فعال سازی و آنتالپی هر واکنش را روی نمودار مشخص کنید.
- سرعت کدام واکنش در شرایط یکسان کمتر است؟ چرا؟

۳- در کدام سامانه تعادلی زیر، کاهش حجم سامانه در دمای ثابت سبب افزایش مقدار فراورده ها می شود؟ توضیح دهید.



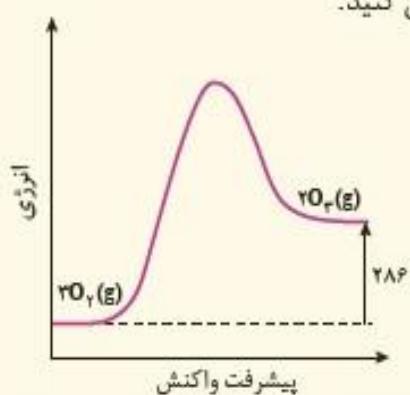
۴- با توجه به نمودار رو به رو، درستی یا نادرستی هر یک از جمله های زیر را مشخص کنید:

- انرژی فعال سازی از آنتالپی واکنش بزرگتر است.

- آنالپی (محتوای انرژی) فراورده ها از واکنش دهنده ها کمتر است.

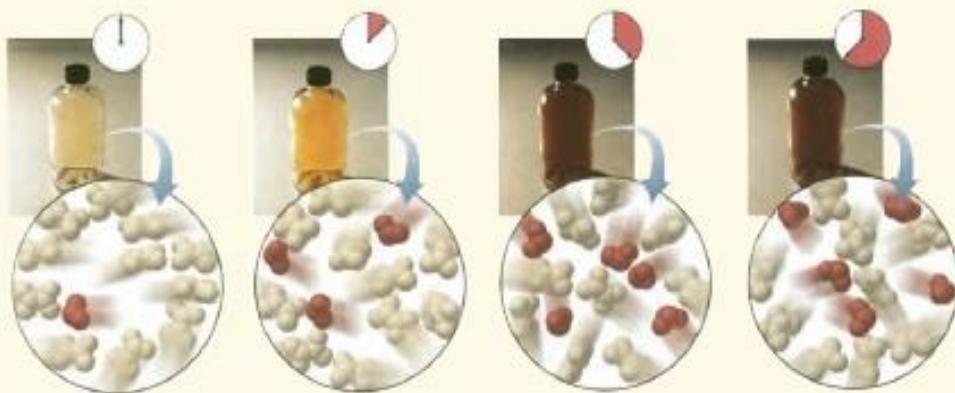
- مجموع آنتالپی پیوندها در واکنش دهنده ها بزرگتر از فراورده ها است.

ت) اگر این واکنش درون سیلندر با پیستون روان به تعادل برسد، با افزایش فشار در دمای ثابت، شمار مول های اوزون کاهش می یابد.



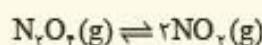
## شیمی دوازدهم

۵- شکل زیر پیشرفت واکنش تبدیل گاز بی رنگ  $\text{NO}_2$  به گاز قهوه‌ای رنگ  $\text{N}_2\text{O}_4$  را با گذشت زمان در دمای ثابت نشان می‌دهد. با توجه به آن به پرسش‌ها پاسخ دهید.

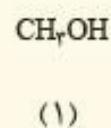
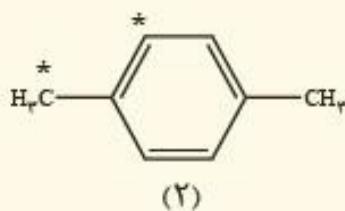


آ) آیا واکنش به تعادل رسیده است؟ توضیح دهید.

ب) اگر حجم سامانه ۲ لیتر و هر ذره هم ارز با ۱٪ مول از آن گونه باشد، ثابت تعادل واکنش زیر را در این دما حساب کنید.



۶- با توجه به ساختار ترکیب‌های آلی زیر به پرسش‌ها پاسخ دهید.

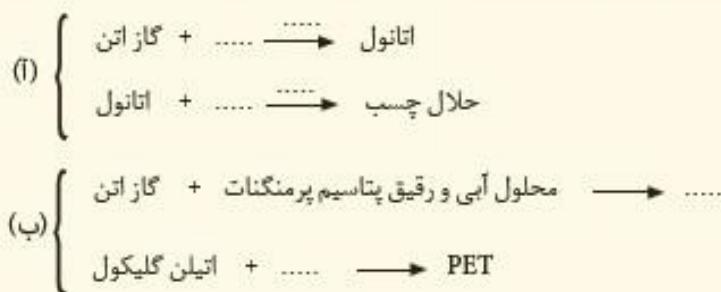


آ) عدد اکسایش هر یک از اتم‌های کربن ستاره‌دار را تعیین کنید.

ب) در تبدیل ترکیب (۲) به ترفتالیک اسید، عدد اکسایش کدام اتم ستاره‌دار تغییر می‌کند؟ توضیح دهید.

پ) روش تهیه یک دی‌استر از مواد (۱) و فراورده حاصل از اکسایش (۲) را با نوشتن معادله‌های شیمیایی موازن شده نشان دهید.

۷- هر یک از موارد زیر سنتز یک فراورده هدف را نشان می‌دهد. هر نقطه‌چین را با فرمول شیمیایی مناسب پر کنید.



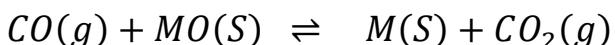


تست ۱: اگر در واکنش فرضی:  $E_a \Delta H = -185 \text{ kJ}$  با  $A_2 + B_2$  رفت با بهره گیری از کاتالیزگر و بدون کاتالیزگر به ترتیب ۱۳۰ و ۳۸۰ کیلوژول باشد چند مورد از مطالب زیر درست است؟

- در نبود کاتالیزگر  $E_a$  برگشت  $\text{kJ}$  ۴۶۵ است.
- در حضور کاتالیزگر  $E_a$  برگشت  $\text{kJ}$  ۳۱۵ است.
- تفاوت سطح انرژی قله نمودار در دو حالت  $\text{kJ}$  ۷۵ است.
- تفاوت واکنش در جهت برگشت در دو حالت  $\text{kJ}$  ۲۵۰ است.

۱) ۱ ۲) ۳ ۳) ۴ ۴) ۴

تست ۲: دو مول اکسید فلز  $M$  و یک مول کربن مونوکسید در ظرف یک لیتری گرمای داده شده اند تا تعادل زیر برقرار شود در حالت تعادل نسبت مولی  $\frac{MO}{M}$  کدام است؟



۱) ۱ ۲) ۲ ۳) ۹ ۴) ۴

تست ۳: اگر در واکنش تعادلی  $K = 2A_2(g) \rightleftharpoons D_2(g)$  باشد بازدهی درصدی واکنش هنگامی که غلظت اولیه  $A_2$ ، ۱ مولار باشد کدام است؟

۱) ۱ ۲) ۵ ۳) ۷۵ ۴) ۸۵

تست ۴: ۲ مول  $AX_2(S)$  در یک ظرف ۵ لیتری در بسته گرمای داده می‌شود اگر مقدار  $K$  برای واکنش  $A_2(g) + X_2(g) \rightleftharpoons AX_2(S)$  در دمای  $100^\circ\text{C}$  و  $300^\circ\text{C}$  به ترتیب  $10^{-4}$  و  $10^{-1}$  باشد. غلظت تعادلی  $X_2$  در  $300^\circ\text{C}$  چند برابر آن در  $100^\circ\text{C}$  است؟

۱) ۱ ۲) ۳ ۳) ۱۰۰ ۴) ۱۰۰۰

تست ۵: چند مورد از مطالب زیر درست‌اند؟

- مقدار گاز CO خروجی از اگزوز خودرو بیشتر از مقدار NO همراه آن است.
- تبدیل NO به  $N_2$  و O<sub>2</sub> در مبدل کاتالیستی، واکنشی گرماده بوده و آن از  $E_a$  به  $CO_2$  تبدیل CO به  $E_a$  بیشتر است.
- در مبدل کاتالیستی فلزاتی مانند رادیم پلاتین و پالادیوم به صورت لایه‌ای به قطر ۲ تا ۱۰ میکرومتر به کار می‌رود.
- با استفاده از مبدل‌های کاتالیستی تک مرحله‌ای، می‌توان از ورود آلاینده‌های کربن دار و نیتروژن دار به هواکره جلوگیری کرد.

۴) ۴

۳) ۳

۲) ۲

۱) ۱

تست ۶: با توجه به ساختار مولکولی ترکیب داده شده کدام مورد از مطالب زیر درست است؟



الف) فرمول مولکولی آن و نفتالن یکسان است.

ب) مجموع اعداد اکسایش اتمهای کربن آن ۱۰- است.

پ) در تبدیل آن به ترفتالیک اسید عدد اکسایش هر کربن متیل ۶ واحد افزایش می‌یابد.

ت) با استفاده از اتن و یک اکسنده‌ی مناسب، به ترفتالیک اسید تبدیل می‌شود.

۴) ب، ت

۳) ب، پ

۲) الف، ت

۱) الف، پ

تست ۷: اگر در یک واکنش گازی تعادلی در یک سیلندر با پیستون روان، با افزایش دمای سامانه و اضافه شدن یک گاز بی اثر درصد فرآورده‌ها در مخلوط افزایش یابد کدام مطلب درست است؟

۱) واکنش گرماده و شمار مول‌های فرآورده (ها) کمتر از واکنش دهنده‌ها است.

۲) واکنش گرمگیر است و کاهش حجم سامانه تعادل را در جهت برگشت جابجا می‌کند.

۳) واکنش گرمگیر است و تغییر حجم سامانه بر جابجایی تعادل بی اثر است.

۴) واکنش گرماده است و کاهش فشار دمای سامانه را افزایش می‌دهد.