

شاہ ولی اللہ یونیورسٹی
ڈاکہ

شیمی معدنی ۳

دکتر قباد منصوری

امروز کتابخوانی و علم‌آموزی نه تنها یک وظیفه‌ی ملی، که یک واجب دینی است.^۱

مقام معظم رهبری

در عصر حاضر یکی از شاخصه‌های ارزیابی رشد، توسعه و پیشرفت فرهنگی هر کشوری میزان تولید کتاب، مطالعه و کتابخوانی مردم آن مرز و بوم است. ایران اسلامی نیز از دیرباز تاکنون با داشتن تمدنی چندهزارساله و مراکز متعدد علمی، فرهنگی، کتابخانه‌های معتبر، علما و دانشمندان بزرگ با آثار ارزشمند تاریخی، سرآمد دولت‌ها و ملت‌های دیگر بوده و در عرصه فرهنگ و تمدن جهانی به‌سان خورشیدی تابناک همچنان می‌درخشد و با فرزندان نیک‌نهاد خویش هنرنمایی می‌کند. چه کسی است که در دنیا با دانشمندان فرزانه و نام‌آور ایرانی همچون ابوعلی سینا، ابوریحان بیرونی، فارابی، خوارزمی و ... همچنین شاعران برجسته‌ای نظیر فردوسی، سعدی، مولوی، حافظ و ... آشنا نباشد و در مقابل عظمت آنها سر تعظیم فرود نیاورد. تمامی این افتخارات ارزشمند، برگرفته از میزان عشق و علاقه فراوان ملت ما به فراگیری علم و دانش از طریق خواندن و مطالعه منابع و کتاب‌های گوناگون است. به شکرانه الهی، تاریخ و گذشته ما، همیشه درخشان و پر بار است. ولی اکنون در این زمینه در چه جایگاهی قرار داریم؟ آمار و ارقام ارائه‌شده از سوی مجامع و سازمان‌های فرهنگی در مورد سرانه مطالعه هر ایرانی، برایمان چندان امیدوارکننده نمی‌باشد.

کتاب، دروازه‌ای به سوی گستره دانش و معرفت است و کتاب خوب، یکی از بهترین ابزارهای کمال بشری است. همه دستاوردهای بشر در سراسر عمر جهان، تا آنجا که قابل کتابت بوده است، در میان دست‌نوشته‌هایی است که انسان‌ها پدید آورده و می‌آورند. در این مجموعه بی‌نظیر، تعالیم الهی، درس‌های پیامبران به بشر، و همچنین علوم مختلفی است که سعادت بشر بدون آگاهی از آنها امکان‌پذیر نیست. کسی که با دنیای زیبا و زندگی‌بخش کتاب ارتباط ندارد بی‌شک از مهم‌ترین دستاورد انسانی و نیز از بیشترین معارف الهی و بشری محروم است. با این دیدگاه، به‌روشنی می‌توان ارزش و مفهوم رمزی عمیق در این حقیقت تاریخی را دریافت که اولین خطاب خداوند متعال به پیامبر گرامی اسلام (ص) این است که «بخوان!» و در اولین سوره‌ای که بر آن فرستاده عظیم‌الشأن خداوند، فرود آمده، نام «قلم» به تجلیل یاد

1. <https://farsi.khamenei.ir/message-content?id=2696>

شده است: «إِقْرَأْ وَ رَبُّكَ الْأَكْرَمُ. الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ» در اهمیت عنصر کتاب برای تکامل جامعه انسانی، همین بس که تمامی ادیان آسمانی و رجال بزرگ تاریخ بشری، از طریق کتاب جاودانه مانده اند.

دانشگاه پیام نور با گستره جغرافیایی ایران شمول خود با هدف آموزش برای همه، همه جا و همه وقت، به عنوان دانشگاهی کتاب محور در نظام آموزش عالی کشورمان، افتخار دارد جایگاه اندیشه سازی و خردورزی بخش عظیمی از جوانان جویای علم این مرز و بوم باشد. تلاش فراوانی در ایام طولانی فعالیت این دانشگاه انجام پذیرفته تا با بهره گیری از تجربه های گرانقدر استادان و صاحب نظران برجسته کشورمان، کتاب ها و منابع آموزشی درسی شاخص و خودآموز تولید شود. در آینده هم، این مهم با هدف ارتقای سطح علمی، روزآمدی و توجه بیشتر به نیازهای مخاطبان دانشگاه پیام نور با جدیت ادامه خواهد داشت. به طور قطع استفاده از نظرات استادان، صاحب نظران و دانشجویان محترم، ما را در انجام این وظیفه مهم و خطیر یاری رسان خواهد بود. پیشاپیش از تمامی عزیزانی که با نقد، تصحیح و پیشنهادهای خود ما را در انجام این وظیفه خطیر یاری می رسانند، سپاسگزاری می نمایم. لازم است از تمامی اندیشمندانی که تاکنون دانشگاه پیام نور را منزلگاه اندیشه سازی خود دانسته و ما را در تولید کتاب و محتوای آموزشی درسی یاری نموده اند، صمیمانه قدردانی گردد. موفقیت و بهروزی تمامی دانشجویان و دانش پژوهان عزیز آرزوی همیشگی ما است.

دانشگاه پیام نور

فهرست مطالب

یازده

پیشگفتار

۱	فصل اول: اکسایش و کاهش
۱	هدف کلی
۱	هدف‌های یادگیری
۱	مقدمه
۲	۱-۱ عدد اکسایش
۴	۱-۱-۱ تعیین عدد اکسایش
۱۰	۲-۱ پتانسیل کاهشی استاندارد (E°) و رابطه بین E° ، ΔG° و K
۱۰	۱-۲-۱ نیم پیل و پیل گالوانیک
۱۲	۲-۲-۱ تعریف و استفاده از پتانسیل استاندارد کاهش E°
۱۷	۳-۲-۱ وابستگی پتانسیل کاهشی به شرایط سل
۱۸	۳-۱ اثر تشکیل کمپلکس یا رسوب بر روی پتانسیل کاهشی M^{n+}/M
۱۸	۱-۳-۱ نیم سل هالیدهای نقره
۲۰	۲-۳-۱ اصلاح پایداری نسبی حالت‌های مختلف اکسیداسیون یک فلز
۲۱	۴-۱ واکنش‌های تسهیم نامتناسب
۲۳	۱-۴-۱ پایدار نمودن گونه‌ها در مقابل تسهیم نامتناسب
۲۳	۵-۱ نمودارهای پتانسیل
۲۷	۶-۱ نمودارهای فراست-ابسورث
۲۷	۱-۶-۱ نمودارهای فراست-ابسورث و روابط بین آن‌ها و نمودارهای پتانسیل
۲۹	۲-۶-۱ تفسیر نمودارهای فراست-ابسورث
۳۳	۷-۱ رابطه بین پتانسیل استاندارد کاهشی و دیگر مقادیر
۳۳	۱-۷-۱ فاکتورهای تأثیرگذار بر روی مقدار پتانسیل استاندارد کاهش
۳۵	۲-۷-۱ مقادیر ΔG_f° برای یون‌ها در محلول آبی
۳۶	۸-۱ استخراج عناصر
۳۶	۱-۸-۱ استفاده از واکنش‌های ردوکس جهت استخراج فلزات از سنگ معدن آن‌ها

۴۴	۱-۸-۲ اکسیداسیون شیمیایی
۴۵	۱-۸-۳ استخراج با سیانید
۴۶	۱-۸-۴ روش هیدرومتالورژی
۴۶	۱-۸-۵ استخراج الکتروشیمیایی
۴۷	۱-۸-۶ استخراج با آمونیاک
۴۸	۱-۸-۷ فرایند استخراج با اسید و باکتری‌ها
۴۹	۱-۸-۸ برشته کردن
۵۰	خلاصه فصل اول
۵۲	خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل اول
۵۳	خودآزمایی تشریحی فصل اول
۵۵	فصل دوم: شیمی حالت جامد
۵۵	هدف کلی
۵۵	هدف‌های یادگیری
۵۵	مقدمه
۵۶	۲-۱ ساختارهای شبکه‌ای
۵۶	۲-۱-۱ توصیف ساختارهای جامد
۵۷	۲-۲ سلول واحد و توصیف ساختارهای بلوری
۶۳	۲-۳ انباشتگی مکعبی و شش‌وجهی
۶۵	۲-۴ سلول واحد: انباشتگی شش‌وجهی (hcp) و مکعبی (ccp)
۶۶	۲-۵ حفره‌های بینابینی: انباشتگی شش‌وجهی و مکعبی
۶۷	۲-۶ ساختارهای غیرانباشته: آرایه‌های مکعبی ساده و مکعب مرکزپر
۶۸	۲-۷ اعمال مدل انباشتگی کره‌ها در ساختار عناصر
۶۸	۲-۸ فلزات در حالت جامد
۷۰	۲-۹ چند نوعی
۷۱	۲-۱۰ فلزات در ساختارهای با انباشتگی غیرفشرده‌شده
۷۳	۲-۱۱ چندریختی در فلزات
۷۴	۲-۱۲ نمودارهای فاز
۷۴	۲-۱۳ هم‌ریختی
۷۵	۲-۱۴ شعاع اتمی فلزها
۷۷	۲-۱۵ آلیاژها و بین‌شبکه‌ای‌ها
۸۲	۲-۱۶ جامدات یونی
۸۴	۲-۱۷ ساختارهای خاص جامدات یونی
۹۸	۲-۱۸ تفسیر ساختارها
۱۰۵	۲-۱۹ تعیین ساختار: روش‌های پراش
۱۱۲	۲-۲۰ شیمی فلزات، نیمه‌رساناها و ابررساناها
۱۱۲	۲-۲۰-۱ پیوند در فلزات و نیمه‌رساناها

۱۱۲	۲-۲۰-۲ رسانایی الکتریکی و مقاومت
۱۱۳	۲-۲۰-۳ نظریه نوار در فلزات و نارساناها
۱۱۸	۲-۲۱ نیم‌رساناها
۱۲۳	۲-۲۲ ابررسانایی
۱۲۳	۲-۲۲-۱ ابررساناها: نمونه‌های اولیه و اساس نظریه
۱۲۶	۲-۲۲-۲ ابررساناهای دمای بالا
۱۲۹	۲-۲۲-۳ ابررساناهای پایه آهن
۱۳۱	۲-۲۲-۴ فازهای شورل
۱۳۳	۲-۲۲-۵ خواص ابررسانایی MgB_2
۱۳۵	۲-۲۲-۶ کاربردهای ابررساناها
۱۳۶	۲-۲۳ رنگدانه‌ها
۱۳۷	۲-۲۴ رنگدانه‌های طبیعی و مصنوعی
۱۳۸	۲-۲۵ رنگدانه‌های آلی
۱۳۹	۲-۲۶ رنگدانه‌های معدنی
۱۴۰	۲-۲۶-۱ رنگدانه‌های سفید و مشکی
۱۴۲	۲-۲۷ افزودن رنگ
۱۴۳	خلاصه فصل دوم
۱۴۸	خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل دوم
۱۴۹	خودآزمایی تشریحی فصل دوم
۱۵۱	فصل سوم: آشنایی با فرایندهای کاتالیزوری
۱۵۱	هدف کلی
۱۵۱	هدف‌های یادگیری
۱۵۱	مقدمه
۱۵۲	۳-۱ مفاهیم اولیه
۱۵۲	۳-۱-۱ نمودار انرژی واکنش در حضور و در غیاب کاتالیزور
۱۵۳	۳-۱-۲ چرخه کاتالیزوری
۱۵۵	۳-۱-۳ انتخاب کاتالیزور
۱۵۸	۳-۲ کاتالیزور همگن: متاتز آلکن (اولفین)
۱۶۱	۳-۳ کاتالیزور همگن کاهش N_2 به NH_3
۱۶۳	۳-۴ کاربرد صنعتی کاتالیزورهای همگن
۱۶۴	۳-۴-۱ هیدروژناسیون آلکن
۱۶۹	۳-۴-۲ سنتز استیک اسید به روش مونسانتو
۱۷۱	۳-۴-۳ فرایند انیدرید استیک تنسی - ایستمن
۱۷۲	۳-۴-۴ هیدرو فورمیل‌اسیون (فرایند اکسو)
۱۷۶	۳-۴-۵ اولیگومریزاسیون آلکن
۱۷۷	۳-۵ توسعه کاتالیزورهای همگن

۱۷۷	۳-۵-۱ کاتالیست‌های نشانده‌شده بر روی پلیمر
۱۷۹	۳-۵-۲ کاتالیزور دوفازی
۱۸۲	۳-۵-۳ کلاسترهای آلی فلزی عناصر دسته d به‌عنوان کاتالیزور همگن
۱۸۳	۳-۶ کاتالیزورهای ناهمگن: سطح و برهم‌کنش با جاذب
۱۸۷	۳-۷ کابردهای تجاری کاتالیزورهای هتروژن
۱۸۷	۳-۷-۱ پلیمریزاسیون آلکن: کاتالیزور زیگلر-ناتا
۱۸۹	۳-۷-۲ سنتز فیشر-تروپش: رشد زنجیر کربنی
۱۹۱	۳-۷-۳ مبدل‌های کاتالیزوری
۱۹۵	۳-۷-۴ ژئولیت‌ها به‌عنوان کاتالیزوری برای تغییرات آلی: استفاده از ZSM-5
۱۹۷	۳-۷-۵ کاتالیزورهای ناهمگن کلاسترهای آلی فلزی
۱۹۹	خلاصه فصل سوم
۲۰۱	خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل سوم
۲۰۲	خودآزمایی تشریحی فصل سوم
۲۰۳	فصل چهارم: شیمی معدنی زیستی
۲۰۳	هدف کلی
۲۰۳	هدف‌های یادگیری
۲۰۳	مقدمه
۲۰۴	۴-۱ یون‌های فلزی در زندگی
۲۰۴	۴-۱-۱ لیگاندهای زیستی
۲۰۷	۴-۱-۲ یون‌های فلزی در موجودات زنده
۲۱۰	۴-۱-۳ انواع مولکول‌های زیستی فلزدار
۲۱۱	۴-۲ متالوپروتئین‌ها و متالو آنزیم‌ها
۲۱۱	۴-۲-۱ مولکول‌های زیستی حاوی آهن
۲۱۹	۴-۲-۲ مولکول‌های زیستی حاوی مس
۲۲۲	۴-۲-۳ مولکول‌های زیستی دارای روی
۲۲۷	۴-۲-۴ مولکول‌های زیستی دارای فلزات دیگر
۲۲۹	۴-۲-۵ پروتئین‌های دارای چند نوع فلز
۲۳۱	۴-۳ داروهای فلزی
۲۳۲	۴-۳-۱ داروهای ضد سرطان
۲۳۶	۴-۳-۲ داروهای فلزی دیگر
۲۴۰	خلاصه فصل چهارم
۲۴۳	خودآزمایی چهارگزینه‌ای فصل چهارم
۲۴۳	خودآزمایی تشریحی فصل چهارم
۲۴۵	فصل پنجم: شیمی مواد و مواد نانو
۲۴۵	هدف کلی
۲۴۵	هدف‌های یادگیری

۲۴۵	مقدمه
۲۴۶	۱-۵ نیتريد، فلوريد، فسفيد و اكسيد
۲۴۶	۱-۱-۵ نيتريدها
۲۵۴	۲-۱-۵ فلئوريد و ديگر هاليدها
۲۵۵	۳-۱-۵ فسفيدها
۲۵۷	۴-۱-۵ اكسيدها
۲۷۰	۲-۵ نانومواد
۲۷۰	۱-۲-۵ مقدمه
۲۷۲	۲-۲-۵ سنتز نانوذرات مبتني بر محلول
۲۷۸	۳-۲-۵ سنتز نانو مواد با استفاده از چارچوبها، تكيه گاهها و بسترها
۲۸۴	۴-۲-۵ شناسايي و شكل گيري نانومواد با استفاده از ميكروسكوپ
۲۸۵	۵-۲-۵ نشان دادن فلزات
۲۸۶	۶-۲-۵ پوشش هاي سراميكي
۲۸۷	۷-۲-۵ نانو ساختارها و خواص
۳۰۳	۸-۲-۵ روش هاي شناسايي نانومواد
۳۱۸	خلاصه فصل پنجم
۳۲۲	خودآزمائي چهارگزينه اي فصل پنجم
۳۲۳	خودآزمائي تشريحي فصل پنجم
۳۲۵	فصل ششم: تركيبات خوشه اي
۳۲۵	هدف كلي
۳۲۵	هدف هاي يادگيري
۳۲۵	مقدمه
۳۳۰	۱-۶ ساختار خوشه ها
۳۳۱	۲-۶ شمارش الكترون خوشه ها
۳۳۶	۳-۶ تشابه هم لبي
۳۴۰	۴-۶ گستردگي شباهت
۳۴۲	۵-۶ سنتز خوشه ها
۳۴۳	۶-۶ واكنش ها
۳۵۳	خلاصه فصل ششم
۳۵۳	خودآزمائي چهارگزينه اي فصل ششم
۳۵۴	خودآزمائي تشريحي فصل ششم
۳۵۵	پيوست
۳۷۳	پاسخنامه
۳۷۹	منابع

پیشگفتار

شیمی معدنی به طور گسترده بر نقش عناصر و ترکیبات معدنی در زندگی روزمره ما و در زیست‌شناسی، پزشکی، محیط‌زیست و صنعت تأکید می‌کند. گنجاندن منابع به‌روز به خوانندگان اجازه می‌دهد تا موضوعات و مفاهیم بیشتری را بیاموزند و به هدف خود یعنی آموختن شیمی معدنی دست یابند.

شیمی معدنی تأثیر چشمگیری بر گسترش رشته‌های علمی دیگر دارد. صنایع شیمیایی به شدت به آن وابسته‌اند. شیمی معدنی برای تولید و توسعه مواد جدید مانند ابررساناها، نیمه‌رساناها، کاتالیست‌ها، وسایل نوری از قبیل دیودهای نوری و فوتوسل‌ها، مواد سرامیکی و آلیاژها و داروها، لازم و ضروری است. شیمی معدنی با تهیه کاتالیزور خودروها در زمینه حفاظت از محیط‌زیست نقش بسیار مهم و با اهمیتی را ایفا نموده است.

مباحث این کتاب براساس سرفصل‌های وزارت علوم در ۶ فصل تهیه و تدوین شده است. از مراجع به‌روز و از نسخه اصلی کتاب‌هایی مانند شیمی معدنی کاترین ای. هاوس کرافت و آلن جی شار؛ شیمی معدنی شرایور اتکینز؛ شیمی معدنی جفری آ. لارنس؛ شیمی معدنی توماس دبلیو سوادل؛ شیمی عمومی دنیل ال رگر؛ کلاسترهای فلزی در شیمی اف. آلبرت کاتن؛ شیمی آلی فلزی گری-میسلر؛ شیمی آلی فلزی رابرت. اچ. کرابتر؛ نانوشیمی جی.بی. سرگیف؛ بیوشیمی معدنی ولفگانگ کایم؛ رنگ و رنگدانه‌ها احمد گورسس و مقالات مرتبط گروه تحقیقاتی ما، برای موضوعات این کتاب استفاده شده است. هرچند می‌دانم مطالب این کتاب خالی از اشکال نیست ولی نهایت تلاش خود را برای ارائه

مطالب با استفاده از متنی روان و گنجاندن مثال‌ها و تمرینات نموده‌ام، اما امیدوارم که ما را در رفع نواقص احتمالی همراهی فرمایید.

در فصل اول، اهداف اصلی مانند آشنایی با الکتروشیمی، واکنش‌های ردوکس و استفاده از نمودارهای پتانسیل و کاربرد الکتروشیمی در استخراج عناصر، دنبال شده است. در این فصل مفاهیم واکنش‌های ردوکس، اعداد اکسایش، عوامل تأثیرگذار بر روی پایداری پتانسیل‌های کاهشی، نمودارهای پتانسیل، نمودار فراست-ابسورث، روش‌های استخراج عناصر با استفاده از فرایندهای کاهشی بحث شده است.

در فصل دوم، هدف اصلی آشنایی با ساختارهای جامدات فلزی و یونی، نظریه رسانایی و انواع ابررساناها و کاربرد آن‌ها می‌باشد. در این فصل علاوه بر توصیف ساختارهای فلز و یونی، مفاهیمی از قبیل چندریختی، همریختی محلول‌های جامد جانیشینی و بین‌شبکه‌ای، ابررسانایی و انواع آن، رنگ‌ها و رنگدانه‌ها و روش‌های تعیین ساختار ارائه شده است.

در فصل سوم، هدف اصلی آشنایی با فرایندهای کاتالیزوری و نقش فلزات و کمپلکس‌های فلزات واسطه می‌باشد و افقی جدید به خواننده در زمینه کاربردهای صنعتی و زیست‌محیطی کاتالیزورها را نشان خواهد داد. در این فصل مفاهیمی چون کاتالیزورهای همگن و ناهمگن، فرایندهای مختلف کاتالیزوری برای تهیه مواد مختلف و همچنین نقش کاتالیزورها در مبدل‌ها به‌عنوان کاهش‌دهنده آلودگی هوا و استفاده از زئولیت‌ها به‌عنوان کاتالیزور ارائه شده است.

در فصل چهارم، هدف اصلی آشنایی با شیمی معدنی زیستی و یا به‌عبارتی نقش یون‌های فلزی در زندگی می‌باشد. خواننده در این فصل با نقش یون‌های فلزی در فرایندهای بیولوژیکی مختلف، کمپلکس‌های زیستی و کاربرد آن‌ها به‌عنوان داروهای فلزی آشنا خواهد شد. همچنین مباحث جدیدی از کاربردهای زیستی کمپلکس‌های سنتز شده توسط گروه تحقیقاتی نویسنده ارائه شده است.

در فصل پنجم، هدف اصلی آشنایی با شیمی مواد و نانو مواد و روش‌های تهیه و شناسایی نانو مواد می‌باشد. در این فصل خواننده با مواد اکسیدی، فلئوریدی و نیتریدی و خواص الکتریکی و مغناطیسی آن‌ها و همچنین روش‌های سنتز نانومواد و انواع ساختارهای نانو از قبیل نانولوله‌های کربنی و نانوکامپوزیت‌های معدنی آشنا می‌شود و نیز

روش‌های شناسایی نانو مواد از قبیل میکروسکوپ‌های الکترونی و پروب روبشی و... معرفی شده‌اند.

در فصل ششم، هدف اصلی آشنایی با ساختار خوشه‌های (کلاسترها) فلزی است. خواننده در این فصل به مفاهیم هم‌پی، تعیین نوع خوشه‌ها، سنتز انواع خوشه‌ها و انواع واکنش‌های آن‌ها پی خواهد برد.

با تشکر

قباد منصوری

عضو هیئت علمی دانشگاه پیام‌نور

فصل اول

اکسایش و کاهش

هدف کلی

هدف اصلی آشنایی با الکتروشیمی، واکنش‌های ردوکس و استفاده از نمودارهای پتانسیل و کاربرد الکتروشیمی در استخراج عناصر است.

هدف‌های یادگیری

- انتظار می‌رود که خواننده با مطالعه این فصل:
۱. مفاهیم واکنش‌های ردوکس، اعداد اکسایش،
 ۲. عوامل تأثیرگذار بر روی پایداری پتانسیل‌های کاهش،
 ۳. نمودارهای پتانسیل، نمودار فراست-ابسورث، نمودار الینگهام و
 ۴. روش‌های استخراج عناصر با استفاده از فرایندهای کاهش را بیاموزد.

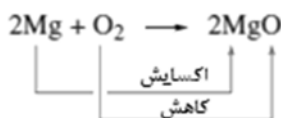
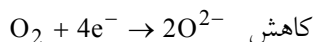
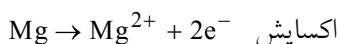
مقدمه

مایکل فارادی دانشمند بریتانیایی قرن ۱۸ و ۱۹ بود که دستاوردهای بزرگی در علوم فیزیک و شیمی داشت. تهیه بنزن، هیدرات گازی کلر، چراغ بونزن، سیستم اعداد اکسیداسیون، اصطلاحات علمی آند، کاتد، الکتروود و یون همگی از دستاوردهای این دانشمند بریتانیایی در حوزه شیمی هستند. امروزه او بیش از همه به‌خاطر تحقیقات در حوزه‌های الکترومغناطیس و الکتروشیمی شناخته می‌شود. او علاقه زیادی به شیمی و

الکترولیت و رابطه بین این دو داشت و این باعث شد تا شاخه جدید از علم شیمی به نام الکتروشیمی به وجود آید که در واقع نقش گرفتن و یا دادن الکترون در واکنش های شیمیایی و ارتباط الکتريسته با آن را نمایان کرد. زمانی که یک تغییر شیمیایی در اثر یک جریان الکتریکی خارجی اتفاق بیافتد، این فرایند را الکترولیز می نامند یا اینکه جریان الکتریکی به کمک یک واکنش شیمیایی خود به خودی ایجاد شود که آن ها را پیل ولتایی یا گالوانیک می نامند و نمونه بارز آن ها باتری ها می باشند. بنابراین واکنش هایی که با دادن و یا گرفتن الکترون همراه باشند را واکنش های الکتروشیمیایی می نامند. این فرایندها تحت دو عنوان اکسیداسیون و کاهش یا به عبارتی ردوکس بیان می شوند.

✓ اکسایش مفهومی است که به گرفتن اکسیژن، دادن هیدروژن و یا دادن یک یا چند الکترون برمی گردد و کاهش مفهومی است که به ازدست دادن اکسیژن و یا گرفتن هیدروژن و یا گرفتن یک یا چند الکترون مربوط می باشد. اکسیداسیون و کاهش مکمل یکدیگرند. دادن الکترون را با علامت (+) و گرفتن الکترون را با علامت (-) نشان می دهند.

در تعریف قدیمی اکسایش را به معنای ترکیب مواد با اکسیژن و یا به عبارتی گرفتن اکسیژن می دانستند. به عنوان مثال در واکنش زیر منیزیم اکسید شده است، درحالی که اکسیژن کاهش یافته است. منیزیم به عنوان گونه کاهشی یا کاهنده و اکسیژن به عنوان گونه اکسنده یا اکسیدان می باشد.



اما با پیشرفت علم معنی این واژه ها گسترش پیدا کرد. در حال حاضر بیشتر از تغییر عدد اکسیداسیون اتم مورد نظر برای بیان رخداد اکسایش و کاهش استفاده می شود.

۱-۱ عدد اکسایش

تشخیص اینکه آیا این یک واکنش ردوکس است یا خیر، دشوار است. یک راه رسمی تر برای شناسایی واکنش های اکسیداسیون-کاهش مورد نیاز است. برای کمک به تعیین اینکه

۳ اکسایش و کاهش

آیا هر واکنشی یک واکنش اکسایش-کاهش است یا خیر، شیمی دانان یک مفهوم ریاضی به نام اعداد اکسیداسیون ابداع کرده اند که در این فصل، این مفهوم را با جزئیات بیشتر بررسی می کنیم. مقدار باری که یک اتم پس از شکستن پیوند در ترکیب یونی کسب می کند و یا در ترکیبات کئوردیناسیونی اگر همه لیگاندها به همراه جفت الکترون هایی که با فلز به اشتراک گذاشته اند از اتم فلز مرکزی جدا شوند باری که برای فلز باقی می ماند عدد اکسایش فلز می نامند و یا تعداد الکترونی است که یک اتم در واکنش از دست می دهد. به عنوان مثال:



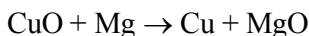
عدد اکسایش همان چیزی است که به ما می گوید عنصر یا ترکیبی که بخشی از واکنش است در حال کاهش و یا در حال اکسایش است و در واقع نشان دهنده تغییر در تعداد الکترون ها می باشد و به عبارتی برابر تعداد الکترون داده شده و یا گرفته شده می باشد. وقتی ماده ای اکسید می شود حالت اکسیداسیون آن افزایش می یابد و برعکس هنگامی که ماده ای کاهش می یابد حالت اکسیداسیون آن کاهش می یابد. بنابراین در واکنش فوق سدیم یک الکترون از دست داده و یک واحد به حالت اکسیداسیون اتم سدیم افزوده شد و تبدیل به یک یون یک بار مثبت می شود. کلر یک الکترون می گیرد و یک واحد کاهش می یابد و تبدیل به یک یون منفی می شود.

✓ به طور کلی می توان گفت اگر عدد اکسایش اتمی افزایش یابد، اکسید شده و اگر عدد اکسایش اتمی کاهش یابد، کاهش می شود. مواد اکسند باید این ویژگی ها را داشته باشند اکسیژن بگیرند، الکترون و هیدروژن بدهند و مواد کاهش دهنده باید اکسیژن بدهند، الکترون و هیدروژن بگیرند.

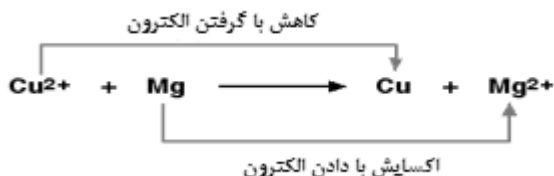
اکسیداسیون با دادن هیدروژن:



اکسیداسیون با گرفتن اکسیژن:



اکسیداسیون با دادن الکترون:



✓ ماده‌ای که به‌سادگی کاهش می‌یابد، به‌عنوان یک عامل اکسند قوی شناخته می‌شود. به عکس، ماده‌ای که به‌سادگی اکسید شود، عامل کاهنده قوی به‌شمار می‌آید.

۱-۱-۱ تعیین عدد اکسایش

برای تخصیص اعداد اکسیداسیون به اتم‌ها قوانین خاصی وجود دارد در اینجا، قواعد زیر چگونگی اختصاص دادن اعداد اکسایش مناسب به اتم‌ها را نشان می‌دهد.

۱. عدد اکسایش کلیه اتم‌های عناصر به حالت آزاد مساوی صفر است. مثلاً عدد اکسایش اتم اکسیژن در اکسیژن آزاد (O_2) و یا اتم هیدروژن (H_2)، P در P_4 و S در S_8 مساوی صفر است. به همین ترتیب، عدد اکسایش Fe در فلز آهن، Cu در فلز مس و مانند آن‌ها هم مساوی صفر است.

۲. عدد اکسایش هر یون ساده با بار الکتریکی آن برابر است. به‌عنوان مثال هریک از یون‌های Na^+ ، Mg^{2+} ، Al^{3+} ، Cl^- ، O^{2-} و N^{3-} به‌ترتیب دارای اعداد اکسیداسیون +۱، +۲ و +۳، -۱، -۲ و -۳ هستند. با این حال، فلزات واسطه می‌توانند با نافلزات تشکیل یون دهند، و می‌توانند حالت‌های اکسیداسیونی متفاوتی داشته باشند. به‌نحوه نمایش عدد اکسایش بر روی نماد اتم توجه کنید همیشه عدد قبل از علامت (+ یا -) نوشته می‌شود.

۳. عدد اکسیداسیون اکسیژن تقریباً همیشه برابر ۲- است. در پروکسیدها که حاوی یون O_2^{2-} عدد اکسایش اتم O برابر ۱- و در سوپراکسیدها که محتوی یون O_2^- هستند، عدد اکسایش اتم O برابر $-\frac{1}{2}$ است. عدد اکسایش اتم O در ترکیبات فلئوئور با اکسیژن مانند OF_2 ، مساوی ۲+ است.

۴. به‌طور مشابه، عدد اکسیداسیون هیدروژن تقریباً همیشه برابر ۱+ است و در هیدریدهای فلزی، مانند KH و CaH_2 برابر ۱- می‌شود.

۵. فلئور همیشه در ترکیبات خود عدد اکسیداسیون ۱- دارد. هالوژن‌های دیگر (گروه VIIA) حالت اکسیداسیون ۱- دارند مگر اینکه با هالوژن یا اکسیژن الکترونگاتیوتر ترکیب شوند (در این صورت از قاعده ۷ و ۸ استفاده می‌شود).

۶. در پیوندهای کوالانسی قطبی، الکترون‌های پیوندی را یکجا به اتم الکترونگاتیوتر نسبت می‌دهیم و از آنجا، عدد اکسایش اتم‌های شرکت‌کننده در پیوند را تعیین می‌کنیم. در این شرایط، عدد اکسایش هر اتم، با بار الکتریکی نسبت داده شده‌ای که از این طریق به دست می‌آورد یکسان است. به عنوان مثال، در $H-Cl$ ، زوج الکترون پیوند کوالانسی بین اتم H و اتم Cl را به طور کامل به Cl نسبت می‌دهیم. بنابراین بار الکتریکی Cl مساوی ۱- و برای H برابر ۱+ خواهد شد. در مولکول‌های مانند Cl_2 با پیوند کوالانسی عدد اکسایش Cl صفر می‌باشد.

۷. مجموع اعداد اکسایش همه اجزای یک ترکیب خنثی برابر صفر است این قانون برای به دست آوردن عدد اکسایش یک عنصر خاص در یک ترکیب مفید است. به عنوان مثال برای SO_2 داریم:

$$\text{عدد اکسایش } S =$$

$$S + 2(-2) = 0 \rightarrow S + (-4) = 0 \rightarrow S = +4$$

۸. مجموع اعداد اکسایش تمام اتم‌های یک یون چند اتمی نیز برابر با بار روی آن است.

به عنوان مثال، در یون باردار MnO_4^- برای محاسبه عدد اکسایش Mn را حساب کنید، معادله‌ای به صورت زیر خواهیم داشت: $X + 4(-2) = -1 \rightarrow X = +7$ یعنی عدد اکسایش Mn برابر ۷+ می‌باشد.

استفاده از این نوع معادلات جبری، بهترین راه برای به دست آوردن عدد اکسیداسیون عناصر است.

معمولاً موازنه واکنش‌های اکسایش-کاهش دشوارتر از موازنه دیگر واکنش‌ها می‌باشد. برای موازنه واکنش‌های اکسایش-کاهش از ۱. روش یون-الکترون و ۲. روش عدد اکسایش، استفاده می‌شود.

۱. روش یون-الکترون

۱. معادله را به دو معادله جزئی تقسیم می‌کنیم. اتم‌هایی را که عدد اکسایش خود را در هریک از معادله‌های جزئی تغییر می‌دهند، موازنه می‌کنیم.

۲. اتم‌های O و H را در هریک از معادله‌های جزئی موازنه می‌کنیم.

✓ برای واکنش‌هایی که در محلول اسیدی انجام می‌شوند:

الف) برای اتم O مورد نیاز، یک H_2O به آن طرف معادله جزئی که کمبود O دارد، اضافه می‌کنیم.

ب) تعداد Hها را هم با افزودن H^+ موازنه می‌کنیم.

✓ برای واکنش‌هایی که در محلول بازی انجام می‌شوند:

الف) برای اتم O مورد نیاز، یک H_2O به آن طرف معادله جزئی که کمبود O دارد، اضافه می‌کنیم.

ب) برای اتم H مورد نیاز، یک H_2O به آن طرف معادله جزئی که کمبود H دارد،

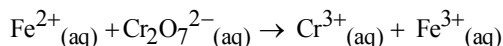
اضافه می‌کنیم. و یک OH نیز در سمت مقابل قرار می‌دهیم.
در مرحله بعد:

۱. به هریک از معادله‌های جزئی الکترون اضافه می‌کنیم تا بار خالص در سمت چپ معادله با بار خالص در سمت راست معادله برابر شود.

۲. در صورت لزوم یکی یا هر دو معادله جزئی را در عددی ضرب می‌کنیم تا تعداد الکترون‌های گرفته‌شده در معادلات جزئی برابر شود.

۳. معادله‌های جزئی را باهم جمع می‌زنیم، همچنین عبارت‌های مشترک در دو طرف معادله نهایی را حذف می‌کنیم.

مثال: واکنش زیر که در محیط اسیدی انجام می‌شود را موازنه می‌کنیم

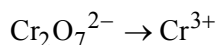
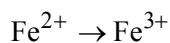


۱. گونه‌هایی که تغییر عدد اکسایش دادند را مشخص می‌کنیم:

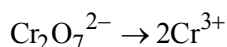
عدد اکسایش Fe از ۲ به ۳ افزایش یافته است.

$Cr_2O_7^{2-}$ به Cr^{3+} تبدیل شده بنابراین عدد اکسایش Cr از ۶ به ۳ کاهش پیدا کرده است.

۲. معادله هرکدام از این تغییرات را می‌نویسیم:

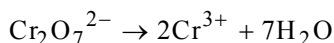


۳. تعداد اتم‌ها را در این معادلات موازنه می‌کنیم:



(از قبل موازنه بوده است) $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$

۴. اکسیژن‌ها را با اضافه کردن H_2O موازنه می‌کنیم (فقط در معادله‌ای که O وجود دارد):

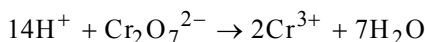


هفت اتم O در طرف اول معادله هست پس به طرف دوم هفت تا مولکول H_2O

اضافه می‌شود.

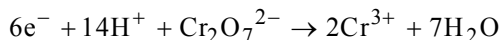
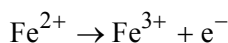
۵. به طرف معادله ای که هیدروژن کم دارد (یا ندارد) به تعداد مناسب H^+ اضافه

می‌کنیم:



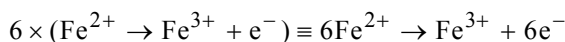
۶. با افزایش الکترون (e^-) به یکی از دو طرف معادله‌های مذکور، بارها را موازنه

می‌کنیم:

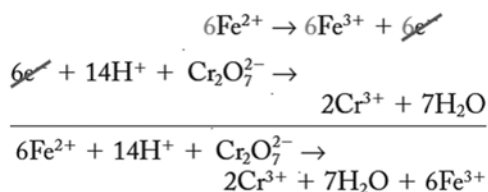


۷. اولین معادله را در ۶ و دومی را در ۱ ضرب می‌کنیم تا تعداد الکترون‌ها در دو

معادله برابر شود.



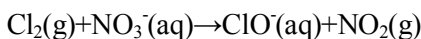
حالا معادلات را باهم جمع می‌زنیم و عبارت‌های مشترک دو طرف را حذف می‌کنیم:



در پایان تعداد اتم‌های دو طرف را بررسی می‌کنیم اگر برابر بودند معادله موازنه شده

صحیح خواهد بود.

مثال: واکنش زیر در محیط اسیدی را موازنه کنید؟



مثال: واکنش زیر که در محیط بازی صورت می‌گیرد را موازنه کنید؟

