

## عنصرهای گروه VIA

اکسیژن، گوگرد، سلنیم، تلور و پولونیم عنصرهای گروه VIA را تشکیل می‌دهند (جدول). آرایش

الکترونی لایه ظرفیت این عناصرها  $ns^2np^2$  است و تقریباً تمامی آنها نافلزند.

جدول: پاره‌ای از ویژگیهای عنصرهای گروه VIA

پولونیم	تلور	سلنیم	گوگرد	اکسیژن	
<i>Po</i>	<i>Te</i>	<i>Se</i>	<i>S</i>	<i>O</i>	نماد شیمیایی
84	52	34	16	8	عدد اتمی
254	450	221	115	-219	دمای ذوب ( $^{\circ}C$ )
962	990	685	445	-183	دمای جوش ( $^{\circ}C$ )
9/32	6/25	4/79	02/08	$\times 10^{-2}$	چگالی ( $g/cm^3$ )
				1/43	
813	869	941	1000	1314	انرژی یونش ( $Kj/mol$ )
1/64	1/38	1/17	1/03	0/60	شعاع اتمی (Å)
-	2/07	1/84	1/70	1/26	شعاع یون $X^{2-}$ (Å)
1/76	2/01	2/48	2/44	3/50	الکترونگاتیوی (مقیاس پاولینگ)
+6, +4, +2, -2	+6, +4, +2, -2	+6, +4, +2, -2	+6, +4, -2	-2, -1	اعداد اکسایش

\* مربوط به گوگرد رومییک است.

همه عنصرهای گروه VIA با فلزها و هیدروژن ترکیبهایی می‌دهند که در آنها عدد اکسایش این

عناصرها -2 است. خواص اکسیژن در مقایسه با سایر عنصرهای گروه تا حدودی متفاوت است. اکسیژن

عنصری بسیار الکترونگاتیو است و در تشکیل پیوند با سایر عناصر تنها می‌تواند از اوربیتالهای *s* و *p*

استفاده کند، در حالی که در مورد سایر عنصرهای گروه، به علت وجود اوربیتالهای *d*، گسترش لایه

ظرفیت و پذیرش بیش از هشت الکترون در این لایه امکانپذیر است. وقتی این عناصر با یک عنصر الکترونگاتیوتر مانند اکسیژن یا هالوژن ترکیب می‌شوند، عدد اکسایش 2+، 4+ یا 6+ را اختیار می‌کنند.

## اکسیژن

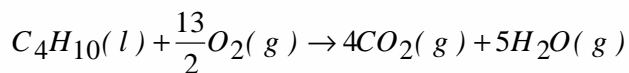
اکسیژن گازی است بیرنگ، بی‌بو و بی‌طعم و دمای جوش آن بسیار کم (جدول) و در حالت مایع به رنگ آبی روشن است. اکسیژن به مقدار ناچیز در آب حل می‌شود. یک لیتر آب در دمای  $20^{\circ}C$  و فشار یک اتمسفر حدود 30 میلی‌لیتر گاز اکسیژن را در خود حل می‌کند، ولی همین مقدار کم برای ادامه حیات آبزیان کافی است.

آرایش الکترونی اتم اکسیژن به صورت  $1s^2 2s^2 2p^4$  است. اتم اکسیژن برای تشکیل پیوند و رسیدن به آرایش هشتایی می‌تواند دو الکترون بپذیرد و به یون  $O^{2-}$  تبدیل شود (مانند  $CaO$ ) یا می‌تواند با دو اتم یک ظرفیتی دیگر دو پیوند کووالانسی یگانه تشکیل دهد (مانند  $H_2O$ ) یا می‌تواند یک پیوند دوگانه ( $s+p$ ) تشکیل دهد (مانند  $O_2$ ). عدد اکسایش اکسیژن در این ترکیبها 2- است.

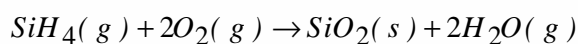
اکسیژن از نظر خاصیت الکترونگاتیوی بعد از فلوئور قرار دارد؛ از این رو، در ترکیب با فلوئور، عدد اکسایش مثبت خواهد داشت. مثلاً، در  $OF_2$ ، عدد اکسایش اکسیژن 2+ است. اکسیژن به طور مستقیم با تمام عناصر بجز گازهای نجیب، هالوژنها و بعضی از فلزها مانند نقره، طلا و پلاتین ترکیب می‌شود. اگر چه پیوند اکسیژن - اکسیژن در مولکول  $O_2$  پایدار است، اما اکسیژن با بعضی از عوامل کاهنده قوی معدنی و با بسیاری از ترکیبهای آلی خود به خود در دمای معمولی واکنش می‌دهد. زنگ زدن آهن و اکسایش بعضی از مواد آلی نیز واکنش با اکسیژن است که خودبخود انجام می‌گیرند، اما در

دمای عادی کند هستند. برای واکنش موثر با اکسیژن به دمای زیاد و در مواردی هم به فشار زیاد نیاز

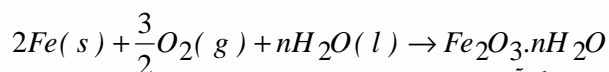
است. تعدادی از واکنشهای اکسیژن در زیر آمده است.



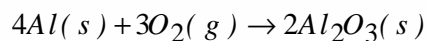
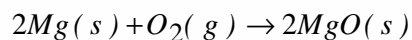
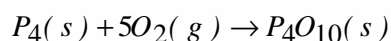
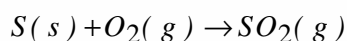
بوتان



سیلان



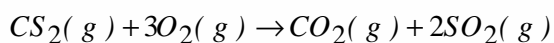
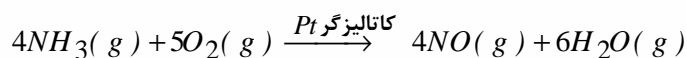
زنگ آهن



ترکیب هر عنصر با اکسیژن یک واکنش اکسایش است. بر اثر واکنش هر ماده مرکب با اکسیژن

غالباً محصولاتی به دست می آید که در آنها هر یک از عنصرهای سازنده ماده اصلی با اکسیژن ترکیب

شده اند. مثلاً،

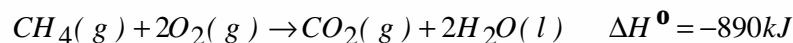


ملاحظه می کنید که در واکنش  $NH_3$  با  $O_2$ ، هم  $N$  و هم  $H$  با  $O_2$  ترکیب شده اند و مولکولهای

$H_2O$  و  $NO$  را به وجود آورده اند. در مورد واکنش  $CS_2$  با  $O_2$  نیز محصولات واکنش حاصل ترکیب  $C$

با  $O_2$  ( $CO_2$ ) و  $S$  با  $O_2$  ( $SO_2$ ) است.

هر واکنش شیمیایی که با آزاد شدن گرما و نور همراه باشد، نظیر سوختن فلز منیزیم در اکسیژن، اصطلاحاً احتراق نامیده می‌شود. از احتراق متان که جزء اصلی گاز طبیعی است، مقدار قابل ملاحظه‌ای انرژی آزاد می‌شود.

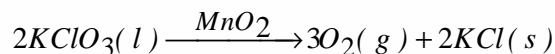


نتیجه احتراق کامل ترکیب‌هایی که از کربن و هیدروژن یا از کربن، هیدروژن و اکسیژن (مانند کربوهیدراتها) تشکیل شده‌اند، با مقدار کافی اکسیژن، منحصراً کربن دی‌اکسید و آب است، اما اگر مقدار اکسیژن کافی نباشد، کربن مونوآکسید و آب حاصل می‌شود. تجربه شما با چراغ نفتی نشان می‌دهد که هرگاه فتیله چراغ بالا کشیده شود، به طوری که بخار نفت در محفظه شعله بیش از هوای ورودی باشد، احتراق ناقص و با تولید مقدار زیادی دوده همراه است که همان ذره‌های ریز کربن است.

### طرز تهیه و کاربرد اکسیژن

بیش از 90٪ اکسیژن در صنعت از راه تقطیر جزء به جزء هوای مایع به دست می‌آید. بیشترین مصرف اکسیژن در صنایع فولادسازی است. در تبدیل چدن به فولاد، اکسیژن را مستقیماً اثر می‌دهند تا احتراق ناخالصیها سریعتر صورت گیرد. اکسیژن در تصفیه فاضلاب نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای تولید اکسیژن از الکترولیز آب نیز استفاده می‌شود، اما هزینه تولید آن زیاد است. اکسیژن حاصل از این راه خالص است.

برای تهیه اکسیژن در آزمایشگاه می‌توان از تجزیه حرارتی پتاسیم کلرات در مجاورت کاتالیزگر  $MnO_2$  استفاده کرد.

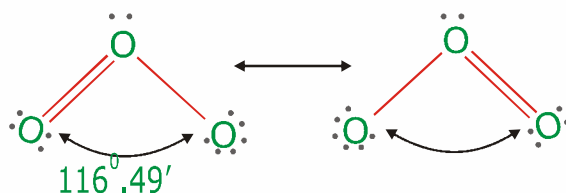


## اوزون $O_3$

اوزون مولکولی گازی و سه اتمی است. اکسیژن و اوزون آلوتروپهای یکدیگرند. آلوتروپ شکل‌های

متفاوت یک عنصر است که در حالت فیزیکی معینی وجود دارند (در مورد اکسیژن، هر دو آلوتروپ گازی

هستند) اتمهای اکسیژن در اوزون با یکدیگر زاویه  $116^\circ, 49'$  دارند (شکل).



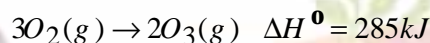
شکل ساختار رزونانسی مولکول اوزون. اگر چه در این دو ساختار هم پیوند یگانه و هم پیوند دوگانه نشان داده شده

است، اما بین اتمها فقط یک طول پیوند وجود دارد که حد واسط پیوند یگانه و دوگانه است  $\left( \frac{1}{2} \sqrt{2} A \right)$ . از این رو، می‌توان

تصور کرد که پیوند دوگانه روی هر سه اتم اکسیژن پخش شده، توزیع ابر الکترونی در این دو پیوند یکسان است.

اوزون خالص گازی است به رنگ آبی روشن و بوی مشخصی دارد. در حالت مایع به رنگ آبی تیره

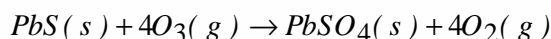
است و در دمای  $-111/5^\circ C$  می‌جوشد. تشکیل مولکول اوزون از اکسیژن یک واکنش گرماگیر است.



برای تهیه اوزون، گاز اکسیژن را از یک میدان الکتریکی با ولتاژ زیاد عبور می‌دهند. براساس

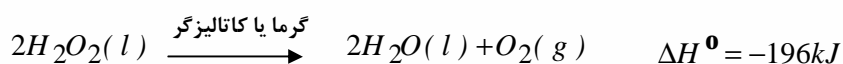
واکنش بالا، محتوای انرژی اوزون از محتوای انرژی مولکول اکسیژن بیشتر و در نتیجه، واکنش‌پذیری آن

بیشتر است. اوزون در مقایسه با اکسیژن قدرت اکسیدکنندگی بیشتری دارد و می‌تواند فلزهایی مانند نقره و جیوه را به اکسید این فلزها تبدیل کند. وقتی اوزون به صورت عامل اکسیدکننده عمل می‌کند، فقط قسمتی از اکسیژن آن کاهیده می‌شود و همواره یکی از محصولات واکنش مولکول اکسیژن است. مثلاً،



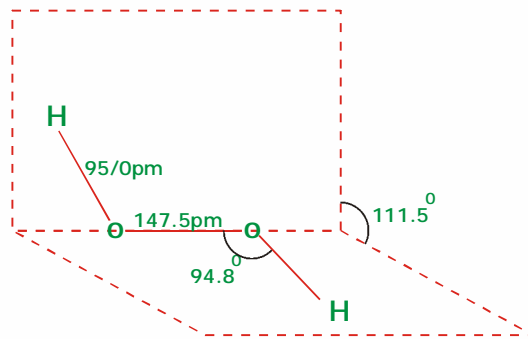
### هیدروژن پروکسید، $H_2O_2$

هیدروژن پروکسید (دمای ذوب  $-0/89^{\circ}C$  و دمای جوش  $151^{\circ}C$ ) یک ترکیب کووالانسی قطبی است. در این مولکول، دو اتم اکسیژن توسط یک پیوند کووالانسی ساده به یکدیگر متصل‌اند (شکل). هیدروژن پروکسید از طریق تشکیل پیوند هیدروژنی به صورت مجتمع در می‌آید. محلول غلیظ هیدروژن پروکسید به سهولت تجزیه می‌شود و تجزیه آن غالباً با انفجار همراه است.



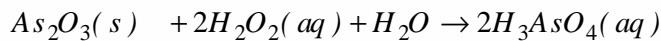
وجود مقادیر کم ناخالصی مانند بعضی از یونهای فلزی ( $Fe^{3+}$ )، ذرات ریز فلزها ( $Au, Pt$ )، اکسیدهای فلزی متفاوت ( $MnO_2$ ) و همچنین، خون و بزاق دهان تجزیه هیدروژن پروکسید را کاتالیز می‌کنند.

عدد اکسایش اکسیژن در هیدروژن پروکسید 1- است و از این رو، می‌تواند مانند واکنش بالا هم به عدد اکسایش صفر (در  $O_2$ ) و هم به عدد اکسایش 2- (در  $H_2O$ ) برسد.



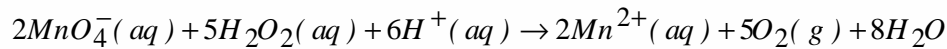
شکل آرایش فضایی هیدروژن پروکسید

بنابراین، هیدروژن پروکسید می‌تواند هم نقش اکسیدکننده و هم نقش کاهنده داشته باشد، ولی در واقع هیدروژن پروکسید یک اکسیدکننده بسیار قوی و یک کاهنده ضعیف است و نقش کاهندگی آن تنها در برابر اکسیدکننده‌های بسیار قوی و در محیط اسیدی ظاهر می‌شود. مثلاً،



ارسنیک (III) اکسید

ارسنیک اسید



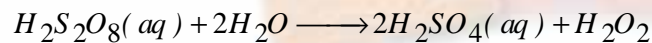
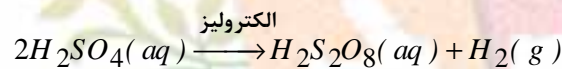
**تمرین.** در هر یک از این دو واکنش، کدام عنصر اکسید و کدام عنصر کاهیده شده است؟ تغییر

حالت اکسایش هر یک را مشخص کنید.

طرز تهیه و کاربردهای هیدروژن پروکسید هیدروژن پروکسید در صنعت طی یک فرایند دو

مرحله‌ای به دست می‌آید. به این ترتیب که ابتدا از راه الکترولیز، سولفوریک اسید را به پروکسی

دی سولفوریک اسید تبدیل می‌کنند و سپس از واکنش آن با آب،  $H_2O_2$  به دست می‌آید.



تمرین. ساختار لوویس پروکسی دی سولفوریک اسید،  $H_2S_2O_8$ ، را رسم کنید.

محلول تجارتي هیدروژن پروکسید حدود 30٪ وزني  $H_2O_2$  دارد. محلول 3٪ آن را در پزشکی

به عنوان ضد عفونی کننده به کار می برند. برای جلوگیری از تجزیه هیدروژن پروکسید به آن پایدار

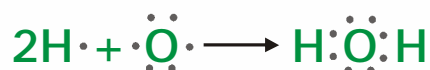
کننده اضافه می کنند. هیدروژن پروکسید به عنوان رنگبر در صنایع نساجی و کاغذسازی مصرف

می شود. هیدروژن پروکسید خالص به عنوان اکسیدکننده در سوخت موشک به کار می رود.

## آب

در مولکول آب دو اتم هیدروژن توسط پیوند کووالانسی به اتم اکسیژن متصل اند و روی اتم

اکسیژن نیز دو زوج الکترون تنها وجود دارد.



نیروی دافعه بین زوجهای تنها بیشتر از نیروی دافعه بین این زوجها و زوجهای پیوندی OH است؛

در نتیجه، پیوندهای OH به یکدیگر نزدیک شده، زاویه  $H-O-H$  ( $105^\circ$ ) از زاویه چهاروجهی

( $109/5^\circ$ ) که برای چهار زوج الکترون انتظار می رود، کمتر می شود [شکل (الف)].

اکسیژن بعد از فلئور الکترون گاتیوترین عنصر است. بنابراین، پیوندهای کووالانسی آب کاملاً

قطبی است. مجموع اثرهای ساختار مولکولی و قطبیت پیوندها موجب می شود که آب گشتاور دو قطبی

نسبتاً زیادی داشته باشد [شکل 6-3]. اتم اکسیژن دارای بار جزئی منفی و اتمهای هیدروژن دارای بار



جزئی مثبت‌اند و این دقیقاً وضعیتی است که برای تشکیل پیوند هیدروژنی مناسب است. بسیاری از

خواص منحصر به فرد آب در حالت مایع به تشکیل پیوند هیدروژنی نسبت داده می‌شود.

مولکولهای آب در فاز گازی کاملاً از هم جدا هستند، ولی در حالت مایع از طریق تشکیل پیوند

هیدروژنی تعداد زیادی از آنها با هم مجتمع می‌شوند. هر اتم اکسیژن می‌تواند توسط زوج الکترونیهای

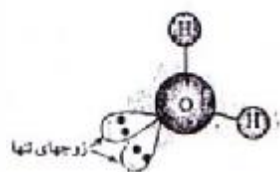
تنهایی که دارد در تشکیل پیوند هیدروژنی شرکت کند و دو پیوند هیدروژنی بدهد. اگر چه در حال

حاضر اطلاعات علمی موجود درباره ساختار آب کامل نشده است، ولی با اطمینان می‌توان گفت که در

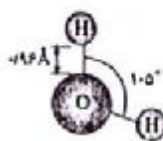
سراسر توده آب در حالت مایع، اجتماعاتی از مولکولهای آب که توسط پیوند هیدروژنی به یکدیگر

متصل‌اند، وجود دارند و تعداد مولکول‌های آب در هر یک از گروههای مجتمع متغیر است. تعدادی

مولکول آب نیز احتمالاً به صورت آزاد (مجزا) وجود دارند [شکل (الف)]. در تصویری که از ساختار آب



(ب) نمایش چگالی الکترونی در مولکول آب



(الف) نمایش طول پیوند و زاویه پیوند در مولکول آب

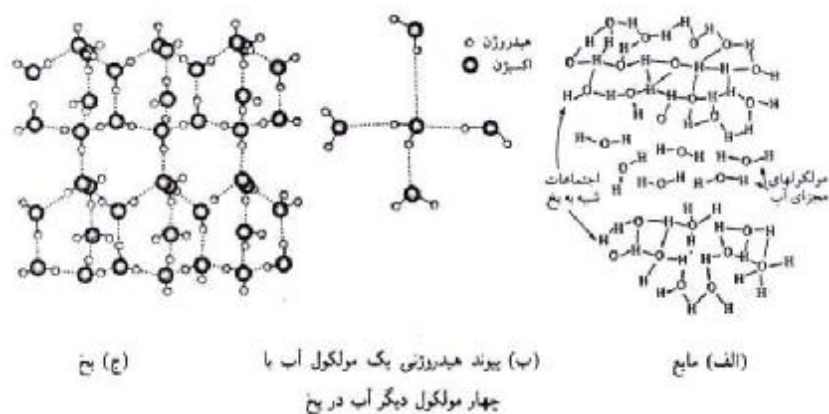


(ج) نمایش آب به صورت یک دو قطبی الکتریکی

در حالت مایع داده شده است، یک تعادل دینامیک بین گروههای مجتمع آب و مولکولهای مجزا وجود

دارد و این گروههای مجتمع به طور مدام تشکیل می‌شوند، از هم فرو می‌پاشند و از نو به وجود می‌آیند.

در یخ، هر اتم اکسیژن با دو اتم هیدروژن پیوند کووالانسی تشکیل داده است و توسط پیوند هیدروژنی به دو اتم هیدروژن دیگر متصل است و اتمهای هیدروژن که توسط پیوند کووالانسی به اتم اکسیژن متصل اند، خود با اتمهای اکسیژن مولکولهای دیگر آب پیوند هیدروژنی تشکیل می دهند. به این ترتیب، در ساختاری که به وجود می آید، هر اتم اکسیژن از طریق اتمهای هیدروژن با چهار اتم اکسیژن دیگر مرتبط است [ شکل (ب) ]. این واحدها، یک شبکه بزرگ شبیه شانه عسل با فضاهای خالی بزرگ می سازند [ شکل (ج) ].



شکل نمایش اجتماع مولکولهای آب (طول پیوند هیدروژنی  $O \dots H$  در یخ حدود  $1/77 \text{ \AA}$  است).

وقتی آرایش مولکولهای آب به این صورت در می آید، در مقایسه با آرایش نامنظمی که این مولکولها در توده آب مایع دارند، فضای بیشتری را اشغال می کنند و نتیجه آن انبساط آب به هنگام انجماد است. یک اثر این انبساط شناور شدن یخ در سطح آب است. در صورتی که بیشتر مایعات به هنگام انجماد به صورت توده متراکمی در می آیند که در مایع مربوط فرو می رود. به هنگام ذوب شدن یخ، بسیاری از پیوندهای هیدروژنی شکسته می شوند و ساختار شانه عسلی یخ به طور جزئی فرو

می‌ریزد. این امر موجب می‌شود که حجم کاهش یابد و چگالی زیاد شود. در دمای  $0^{\circ}\text{C}$ ، چگالی یخ

$0/9168 \text{ g/cm}^3$  و چگالی آب در همین دما  $0/9998 \text{ g/cm}^3$  است. وقتی آب عاری از هوا را از

دمای  $0^{\circ}\text{C}$  تا  $3/98^{\circ}\text{C}$  گرم کنیم، چگالی آب در این فاصله کم کم بیشتر می‌شود و در دمای  $3/98^{\circ}\text{C}$

به حداکثر خود می‌رسد (شکل). علت این پدیده آن است که با ذوب شدن یخ، همه پیوندهای هیدروژنی

شکسته نمی‌شوند و ساختار شانه عسلی یخ فقط به طور جزئی از هم پاشیده می‌شود، ولی با گرمای

بیشتر، تعداد بیشتری از پیوندهای هیدروژنی شکسته می‌شوند و به این ترتیب، ساختار شانه عسلی باز

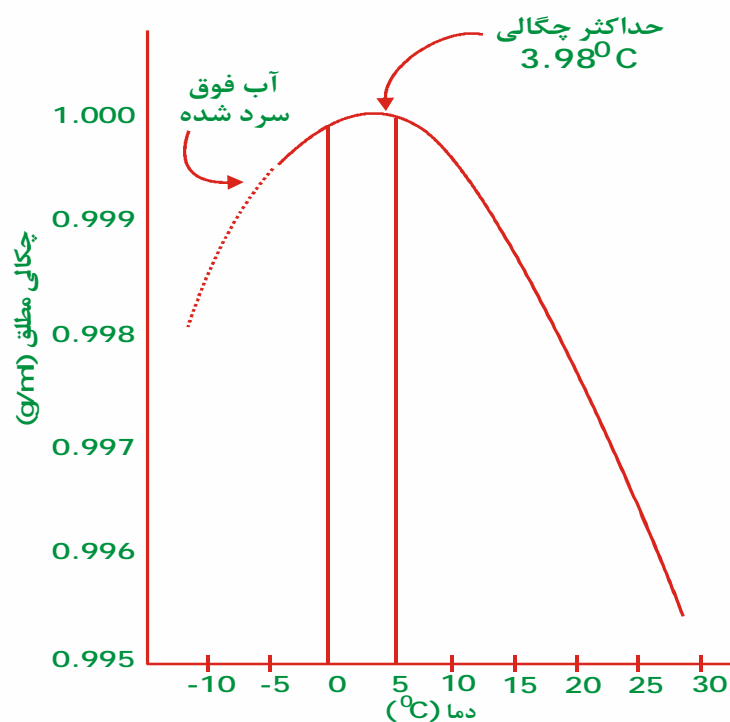
هم فرو می‌ریزد. تبدیل یخ به آب و سپس بخار آب را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد:

بخار آب → آب در حالت مایع → یخ

مولکولهای مجزا مخلوطی از اجتماعات کوچکتر تجمع کامل

و مولکولهای مجزای آب





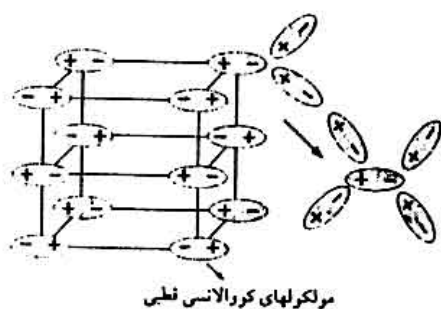
نقش آب به عنوان حلال آب حلال بسیار جالب توجهی است و مواد زیادی را در خود حل می‌کند که البته میزان انحلال آنها متفاوت است. قابلیت انحلال ترکیبهای کووالانسی قطبی و ترکیبهای یونی خیلی بیشتر از قابلیت انحلال ترکیبهای غیرقطبی است (جدول). مرکز منفی در جسم حل‌شده توسط مراکز مثبت در مولکولهای آب و مراکز مثبت در مولکولهای آب و مرکز مثبت در جسم حل‌شده نیز توسط مرکز منفی در مولکولهای آب جذب می‌شود. در نتیجه، هر ذره جسم حل‌شده توسط مولکولهای آب احاطه می‌گردد و نیروی حاکم بین آنها هم نیروی جاذبه الکتروستاتیک است (شکل)



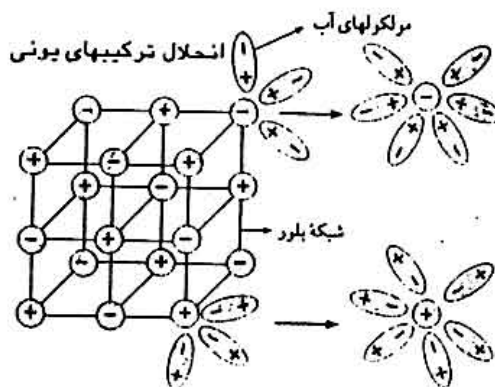
جدول قابلیت انحلال اجسام مختلف در آب

نام	فرمول شیمیایی	قابلیت انحلال (بر حسب $g / 100gH_2O$ )	
		$20^{\circ}C$	$50^{\circ}C$
نقره نیترات	$AgNO_3$	222 / 0	455 / 0
آلومینیم سولفات	$Al_2(SO_4)_3$	36 / 4	52 / 2
آمونیم نیترات	$NH_4NO_3$	192 / 0	344 / 0
باریم سولفات	$BaSO_4$	$2 / 5 \times 10^{-4}$	$3 / 4 \times 10^{-4}$
کلسیم استات	$Ca(C_2H_3O_2)_2$	34 / 7	33 / 0
مس (II) سولفات	$CuSO_4$	20 / 7	33 / 3
سرب (II) کلرید	$PbCl_2$	0 / 99	1 / 70
پتاسیم کلرات	$KClO_3$	7 / 4	19 / 3
سدیم کلرید	$NaCl$	36 / 0	37 / 0
روی یدید	$ZnI_2$	200 / 3	273 / 1
کربن دیوکسید	$CO_2$	0 / 169	0 / 076
هیدروژن	$H_2$	0 / 00016	0 / 00013
اتان	$C_2H_6$	0 / 006	0 / 003
دی اتیل اتر	$(C_2H_5)_2O$	7 / 5	-
اتیل الکل	$C_2H_5OH$	$\infty$	$\infty$
اتیلن گلیکول	$C_2H_4(OH)_2$	$\infty$	$\infty$
شکر	$C_{12}H_{22}O_{11}$	203 / 9	260 / 4

انحلال ترکیبهای کووالانسی قطبی



انحلال ترکیبهای یونی

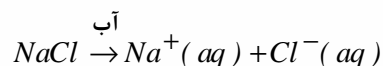


شکل: انحلال یونها و مولکولهای کووالانسی قطبی در آب. مولکولهای کووالانسی قطبی و مولکولهای آب در این شکل

به صورت دو قطبی نمایش داده شده اند. ذره حل شده توسط مولکولهای آب احاطه می شود.

گرمای آزاد شده یا جذب شده بر اثر انحلال یک مول از جسم حل شدنی را گرمای انحلال آن

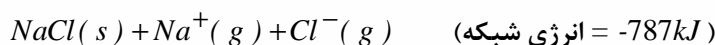
جسم می‌نامند. مثلاً، انحلال سدیم کلرید را می‌توان به صورت زیر نشان داد



تجربه نشان می‌دهد که گرمای انحلال سدیم کلرید  $+5\text{kJ}$  است. برای درک این تغییر انرژی لازم

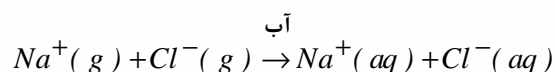
است که فرآیند انحلال را به دو مرحله مجزا که در شکل زیر نشان داده شده است، تقسیم کنیم. یک

مرحله شامل تفکیک بلور جامد یونی به یونهای گازی است که در واقع عکس فرآیند انرژی شبکه است.



مرحله دوم شامل آبیوشی یونهای گازی توسط مولکولهای آب است که به عنوان انرژی آبیوشی

شناخته می‌شود.



مرحله اول گرماگیر است، زیرا شامل جدا کردن یونها از جسم حل شدنی است. مرحله دوم

همواره گرماده است، زیرا شامل جاذبه الکتروستاتیک یونها در جسم حل شدنی با مولکولهای آب است.

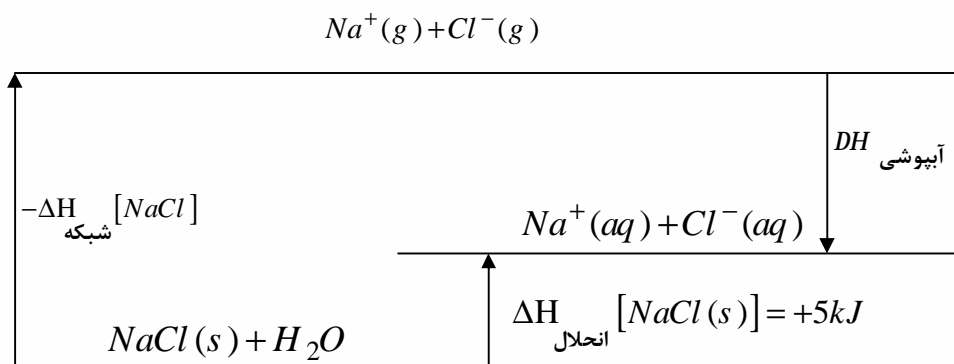
هر اندازه چگالی بار یون (یعنی، نسبت بار یون به حجم آن) بیشتر باشد، گرمای آبیوشی مقدار منفی

بزرگتری است. پس تغییر کل آنتالپی بر اثر انحلال جسم حل شدنی بستگی به این دارد که کدام یک از

این دو مرحله گرماده و گرماگیر غالب باشد. در مورد سدیم کلرید، مرحله گرماگیر اندکی بیش از مرحله

گرماده است.





رابطه بین انرژی شبکه، انرژی آبیوشی و گرمای انحلال

توجه کنید که انرژی آبیوشی در شکل در واقع جمع انرژیهای آبیوشی برای یونهای  $Na^+$  و  $Cl^-$  به طور جداگانه است، اما اندازه‌گیری مستقیم انرژی آبیوشی یونها به طور جداگانه امکان ندارد، زیرا یون سدیم همواره با یک آنیون همراه است. اما از آنجا که دانستن مقدار انرژی آبیوشی بعضی از یونها سودمند است، آن را از روی انرژی آبیوشی کلی برای یک ترکیب یونی تخمین می‌زنند. مطابق قرارداد، انرژی آبیوشی یون  $H^+$  را  $-1075kJ$  در نظر می‌گیرند. در این صورت، انرژی آبیوشی سایر یونها را می‌توان از روی انرژی آبیوشی ترکیبهای مربوط به آنها به دست آورد. انرژی آبیوشی تعدادی از یونها در جدول زیر داده شده است.

جدول: انرژی آبیوشی تعدادی از یونها

یون	انرژی آبیوشی ( $kJ/mol$ )	یون	انرژی آبیوشی ( $kJ/mol$ )
$H^+$	-1075	$F^-$	-457
$Li^+$	-518	$Cl^-$	-377
$Na^+$	-405	$Br^-$	-351
$K^+$	-322	$I^-$	-307
$Mg^{2+}$	-1891		
$Ca^{2+}$	-1562		
$Al^{3+}$	-4613		



تمرین. با توجه به جدول، انرژی آبیوشی  $MgCl_2$  را حساب کنید.

توجه کنید که حل شدن یک جسم کووالانسی قطبی یا یک جسم یونی تنها موقعی صورت می‌گیرد که نیروی جاذبه بین مراکز بارها در این اجسام و مولکولهای آب که توسط انرژی آبیوشی تعیین می‌شود، برای غلبه بر نیروهای جاذبه بین خود آن مراکز بار در جسم مورد نظر کافی باشد.

خواص آب قطبیت مولکولهای آب زیاد است و این مولکولها در حالت‌های مایع و جامد از طریق تشکیل پیوند هیدروژنی به صورت مجتمع هستند و در نتیجه، دمای انجماد، دمای جوش، گرمای تبخیر و گرمای ذوب آب (جدول) در مقایسه با هیدریدهای سایر عنصرهای گروه VIA ( $H_2Te, H_2Se, H_2S$ ) بیشتر است.

جدول خواص آب

0/99828	گرمای ویژه ( $cal / g^{\circ}C$ )	0/0	دمای ذوب ( $^{\circ}C$ )
-286	گرمای تشکیل ( $kJ / mol$ )	100/0	دمای جوش ( $^{\circ}C$ )
6/0	چگالی ( $g / cm^3$ )	0/9168 (بخ)	گرمای ذوب
40/62	گرمای تبخیر	0/99984 (آب)	در دمای $0^{\circ}C$
1/84	گشتاور دوقطبی (دبای)	0/99997	در دمای $3/98^{\circ}C$
71/97	کشش سطحی ( $cm$   دین)	0/99704	در دمای $25^{\circ}C$
	در دمای $25^{\circ}C$	23/756	فشار بخار ( $mmHg$ )
			در دمای $25^{\circ}C$

آب در حالت مایع به میزان خیلی کم به یون هیدروکسید و یون هیدروژن

تفکیک می‌شود که این خاصیت اهمیت زیادی در شیمی اسید-باز دارد. ( $H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$ )



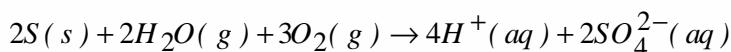
مولکول آب از نظر حرارتی بسیار پایدار است و تجزیه قابل ملاحظه آب به هیدروژن و اکسیژن فقط در دماهای زیاد صورت می‌گیرد.

گرمای ویژه، رسانایی گرمایی، گرمای تبخیر و کشش سطحی آب تقریباً از هر مایع دیگر بیشتر است. کشش سطحی آب که نتیجه نیروی جاذبه بین مولکولهای آب است، موجب می‌شود که آب به سهولت در ریشه و ساقه گیاهان براساس خاصیت موینگی بالا برود. چون آب حلال خوبی است، محیط ایده‌آلی برای حمل و نقل یونها و مولکولهای مورد نیاز برای سوخت و ساز گیاهان و حیوانات است؛ در محلول آبی رقیق، یونها به سهولت با یکدیگر متحد نمی‌شوند، زیرا مولکولهای آب این یونها را احاطه می‌کنند و اثر جاذبه بین آنها را کاهش می‌دهند.

زیاد بودن گرمای ویژه آب به این معنا است که توده آب می‌تواند فقط به ازای تغییرات کوچکی در دما مقادیر زیادی گرما جذب یا آزاد کند. رسانایی گرمایی زیاد آب می‌رساند که آب به سهولت گرما را به محیط اطراف خود منتقل یا از آن جذب می‌کند. این خواص آب به ملایم کردن دمای جو کمک می‌کند. افزون بر این، حیوانات خونگرم دمای بدن خود را به کمک گرمای ویژه آب و گرمای تبخیر آب حفظ می‌کنند و گرمای اضافی را از راه تعریق مصرف می‌کنند.

### گوگرد

گوگرد یکی دیگر از عنصرهای گروه VIA است. گوگرد در دمای معمولی به صورت جامد است و آلوتروپهای متعددی دارد. گوگرد از نظر شیمیایی فعال است و با بیشتر عنصرها به طور مستقیم ترکیب می‌شود؛ گوگرد در هوای مرطوب به کندی اکسید می‌شود و سولفوریک اسید می‌دهد



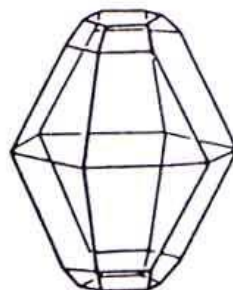
بعضی عناصرها در یک حالت فیزیکی معین (گاز، مایع یا جامد) به دو یا چند شکل مشخص وجود دارند. همان‌طور که قبلاً اشاره شد، اکسیژن به دو صورت مولکولهای  $O_3, O_2$  یافت می‌شود که آلوتروپهای این عنصر هستند. کربن در حالت جامد دو شکل بلوری اصلی گرافیت و الماس را دارد که شکل پایدارتر آن از نظر ترمودینامیکی گرافیت است. گوگرد نیز به صورت آلوتروپهای مختلف یافت می‌شود.

شکلی از گوگرد که از نظر ترمودینامیکی در دمای معمولی پایدار است، گوگرد رومبیک [شکل (الف)] می‌باشد که رنگ زرد روشنی دارد، بی‌بو و بی‌طعم و عملاً در آب نامحلول است، ولی در کربن دی‌سولفید،  $CS_2$ ، حل می‌شود (حدود 50 گرم در 100 گرم حلال در دمای  $25^{\circ}C$ ). وقتی گوگرد رومبیک را تا دمای  $95/6^{\circ}C$  حرارت دهیم به کندی به گوگرد مونوکلینیک تبدیل می‌شود. این تبدیل به اندازه‌ای کند است که حتی اگر گوگرد رومبیک را به سرعت تا دمای ذوب آن یعنی، دمای  $112/8^{\circ}C$  گرم کنیم. تبدیل آن به شکل مونوکلینیک بسیار اندک است. گوگرد مونوکلینیک مانند گوگرد رومبیک به رنگ زرد روشن است، بی‌بو و بی‌طعم بوده، در آب حل نمی‌شود و بلورهای آن سوزنی شکل است. در هر دو شکل رومبیک و مونوکلینیک، گوگرد به صورت مولکولهای  $S_8$  است (شکل).



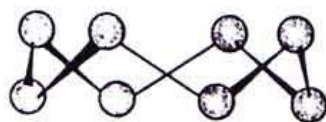


(ب)

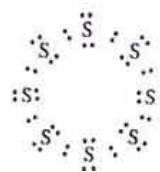


(الف)

شکل بلورهای (الف) رومبیک و (ب) مونوکلینیک گوگرد



(ب)



(الف)

شکل: مولکول  $S_8$ . (الف) ساختار الکترونی گوگرد رومبیک (ب) ساختار حلقوی  $S_8$

تغییراتی که در گوگرد بر اثر ذوب شدن و گرم کردن آن رخ می‌دهد، پیچیده و در عین حال جالب توجه است. دمای ذوب واقعی گوگرد رومبیک  $112/8^{\circ}C$  و گوگرد مونوکلینیک  $119/0^{\circ}C$  است. وقتی گوگرد جامد را گرم می‌کنیم، در دمای  $115^{\circ}C$  ذوب می‌شود و مایعی سیال به رنگ زرد می‌دهد. در این عمل، حلقه‌های  $S_8$  به میزان بسیار کمی شکسته می‌شود و زنجیرهای  $S_4, S_6$  می‌دهند. بین دمای ذوب تا دمای  $160^{\circ}C$  تغییر چندانی در سیالیت گوگرد مایع دیده نمی‌شود، ولی بین دمای  $160^{\circ}C$  و دمای  $187^{\circ}C$ ، گرانشی گوگرد مایع 10000 برابر می‌شود و رنگ آن به قهوه‌ای می‌گراید. افزایش گرانشی به خاطر تشکیل زنجیرهای طویل از اتمهای گوگرد است که به هم گره می‌خورند. در دماهای بیشتر از  $200^{\circ}C$ ، احتمالاً به خاطر شکسته شدن زنجیرهای طویل گوگرد، گرانشی کم می‌شود

و در دمای جوش یعنی،  $444/6^{\circ}C$  گوگرد مجدداً به صورت مایعی سیال در می‌آید. چنانچه گوگرد مایع که دمای آن حدود  $200^{\circ}C$  است با ریختن آن در آب سرد به سرعت سرد شود، ماده‌ای نرم و لاستیکی به نام گوگرد الاستیک تشکیل می‌شود. در گوگرد الاستیک، زنجیرهای طویل اتمهای گوگرد به شکل مارپیچ هستند و خصلت لاستیکی آن هم به این خاطر است که این زنجیرها می‌توانند به صورت مارپیچ در آیند یا از هم باز شوند. گوگرد الاستیک به مرور زمان به کندی به گوگرد رومبیک تبدیل می‌شود.

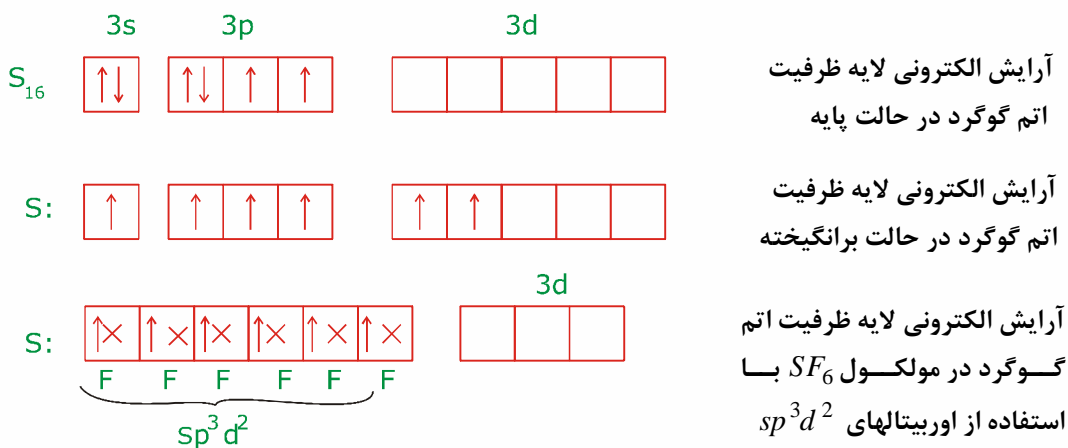
بخار گوگرد دارای مولکولهای  $S_2, S_4, S_6, S_8$  است و مقادیر نسبی آنها با دما و فشار تغییر می‌کند و نسبت  $S_2$  همان‌طور که انتظار می‌رود با افزایش دما بیشتر می‌شود.

گوگرد وقتی با فلزهای فعال ترکیب می‌شود، دو الکترون می‌گیرد و یون سولفید،  $S^{2-}$ ، به وجود می‌آید. به این ترتیب، به آرایش الکترونی گاز نجیب بعد از خود می‌رسد. همچنین، گوگرد می‌تواند دو الکترون  $p$  جفت نشده خود را با اتمهای دیگر به اشتراک بگذارد و دو پیوند کووالانسی بدهد. علاوه به عدد اکسایش  $-2$ ، گوگرد عددهای اکسایش  $+4$  و  $+6$  نیز دارد.

پیوند گوگرد - اکسیژن در بیشتر مولکولها خصلت پیوند دوگانه دارد و این به خاطر مشارکت اوربیتالهای  $d$  گوگرد با اوربیتالهای  $p$  اکسیژن و تشکیل پیوند  $dp, pp$  است. دلیل وجود این نوع پیوند  $p$  از روی مقایسه طول پیوند و قدرت پیوند روشن است. مثلاً، در  $H_2SO_4$ ، پیوند گوگرد - اکسیژن کوتاهتر از یک پیوند ساده کووالانسی است و قدرت آن هم بیشتر است.

برای اینکه اتم گوگرد بتواند بیش از هشت الکترون در لایه ظرفیت خود جای بدهد، لازم است که جفت الکترونهاي اوربیتالهای  $s$  و  $p$  اتم گوگرد از هم جدا شوند و به اوربیتالهای خالی  $3d$  ارتقا یابند و در این مورد، شش اوربیتال هیبریدی هم ارز  $sp^3d^2$  تشکیل گردد. گوگرد هگزافلورید،  $SF_6$ ، به صورت

یک مولکول هشت وجهی است و شش پیوند کووالانسی دارد. ترکیبهای مشابه با سایر هالوژنها شناخته نشده است، احتمالاً به این علت که اتمهای کلر، برم و ید از اتم فلئور بزرگترند و نمی‌توانند برای به وجود آوردن یک آرایش هشت وجهی پایدار در اطراف گوگرد جای بگیرند.

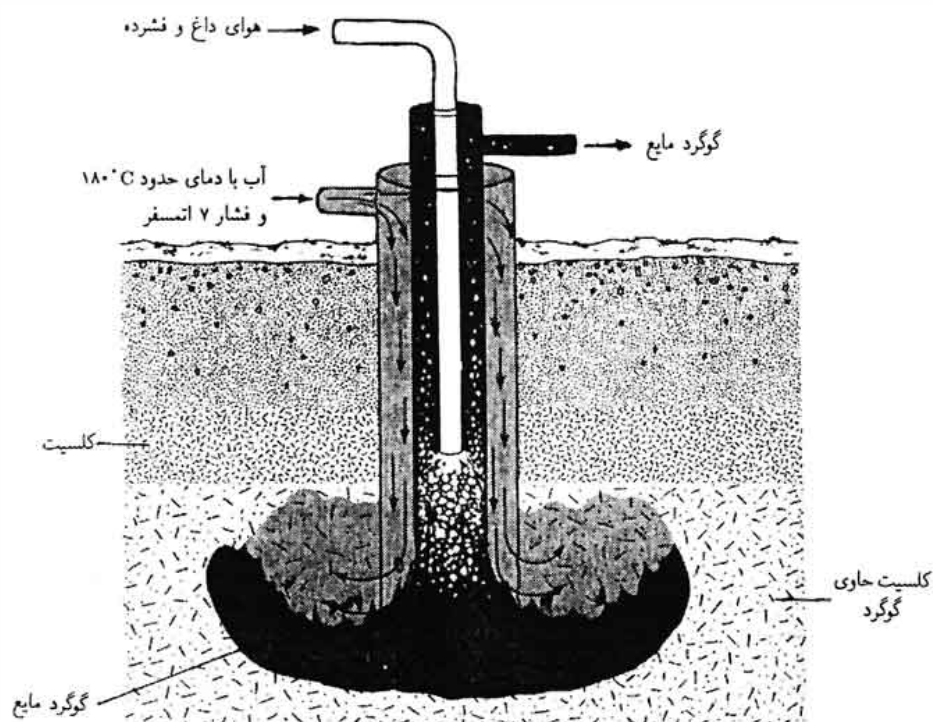


### منابع، طرز تهیه و کاربردهای گوگرد

گوگرد 0/05 درصد وزنی پوسته زمین را تشکیل می‌دهد و فراوانی آن نصف فسفر و خیلی کمتر از اکسیژن است. گوگرد عمدتاً به صورت آزاد، سولفید فلزهای سنگین (مانند  $PbS$  و  $ZnS$ ) و سولفات فلزهای سبک (مانند  $CaSO_4$ ,  $MgSO_4$ ) یافت می‌شود. برای خارج کردن گوگرد از اعماق زمین از روش فراش استفاده می‌شود (شکل). در این روش، سه لوله متحدالمرکز را تا بستر گوگرد در عمق زمین فرو می‌برند و آب را با دمایی در حدود  $180^{\circ}C$  و با فشار زیاد از لوله بیرونی برای ذوب کردن گوگرد می‌فرستند؛ از درونی‌ترین لوله هوای داغ و فشرده عبور می‌دهند تا اینکه با گوگرد مذاب مخلوط شود و کفی از آب، هوا و گوگرد به وجود آید؛ این کف از راه لوله میانی به سطح زمین می‌آید که آن را در

مخازن بزرگ جمع آوری می کنند. پس از خارج کردن آب، گوگرد با درجه خلوط 99/5 درصد به دست

می آید.



شکل: روش فراش برای استخراج گوگرد

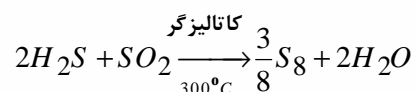
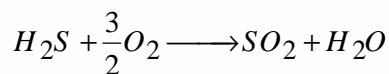
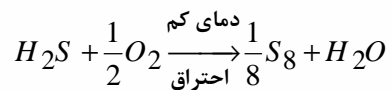
با توجه به اینکه گوگرد دیوکسید موجب آلودگی هوا می شود، معمولاً گوگرد را از گازهای طبیعی

و مواد نفتی حذف می کنند. برای بازیابی گوگرد از گاز طبیعی، نخست  $H_2S$  موجود در گاز طبیعی را با

جذب آن در مونواتانول آمین جدا می کنند، سپس یک سوم آن را می سوزانند تا  $SO_2$ ، بخار آب و بخار

گوگرد تولید شود. گوگرد دیوکسید حاصل را با باقیمانده  $H_2S$  در مجاورت کاتالیزگر  $Fe_2O_3$  یا

$Al_2O_3$  برای تولید مقدار بیشتری بخار آب و بخار گوگرد ترکیب می کنند.



برای بازیابی گوگرد از نفت خام نیز همین روش را به کار می‌برند، با این تفاوت که نخست باید

ترکیبهای آلی گوگرددار را از نفت خام جدا کنند و سپس توسط روش هیدروژن‌دار کردن آنها را

به  $H_2S$  تبدیل کنند. کاربرد عمده گوگرد (تقریباً 85 درصد آن) برای تهیه سولفوریک اسید است.

همچنین، از گوگرد در تهیه کربن دی‌سولفید ( $CS_2$ )، ساخت لاستیک، قارچ کشها، حشره‌کشها و در

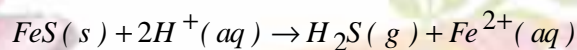
طب استفاده می‌شود.

### ترکیبهای گوگرد

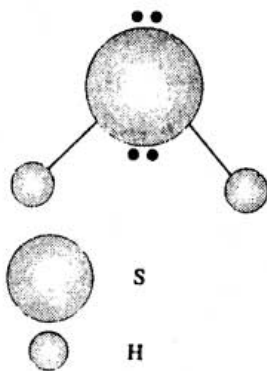
**الف. هیدروژن سولفید.** هیدروژن سولفید،  $H_2S$ ، (شکل) گازی است بیرنگ و فوق‌العاده سمی و

بوی آن مانند تخم مرغ گندیده است. این ترکیب به آسانی از اثر یک اسید رقیق غیر اکسید کننده

مانند  $HCl$  بر سولفید یک فلز مثل آهن (II) سولفید به دست می‌آید.







شکل: هیدروژن سولفید،  $H_2S$  (دمای ذوب  $-85/5^{\circ}C$  و دمای جوش  $-60/7^{\circ}C$ )

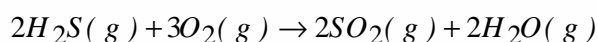
روش آزمایشگاهی دیگر برای تهیه هیدروژن سولفید این است که گوگرد را با پارافین که

مخلوطی از ترکیبهای جامد به فرمول عمومی  $C_nH_{2n+2}$  است، حرارت دهیم. گوگرد با تعدادی از

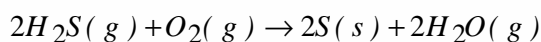
اتمهای هیدروژن در این ترکیبها ترکیب می شود و به صورت  $H_2S$  در می آید.

هیدروژن سولفید در حالت خالص و همچنین، به صورت محلول آبی، عامل کاهنده مناسبی است.

هیدروژن سولفید وقتی در مقدار اضافی اکسیژن یا هوا محترق شود، گوگرد دیوکسید و آب می دهد



وقتی مقدار هوا کم باشد، محصول اکسایش آن گوگرد خواهد بود.

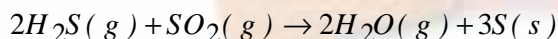


گوگرد به حالت آزاد در دامنه کوههای آتشفشان نیز یافت می شود و علت آن این است که

هیدروژن سولفید یکی از گازهایی است که از دهانه آتشفشان خارج می شود. وقتی هیدروژن سولفید

داغ در تماس با هوا قرار می گیرد، مقداری از آن به گوگرد دیوکسید تبدیل می شود. گوگرد دیوکسید با

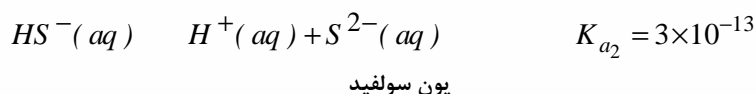
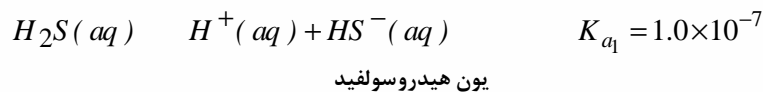
هیدروژن سولفید ترکیب می شود و گوگرد می دهد که به سطح زمین فرو می ریزد.





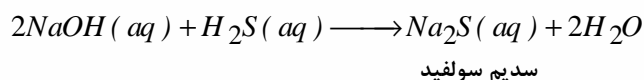
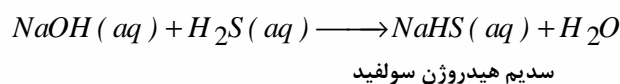
هیدروژن سولفید تقریباً به میزان 0/1 مول بر لیتر در آب حل می‌شود. هیدروژن سولفید یک

اسید دو پروتونی ضعیف است و هیدروسولفوریک اسید یا سولفیدریک اسید نیز نامیده می‌شود



ب. سولفیدهای فلزی. هیدروژن سولفید با محلول بازها دو نوع نمک می‌دهد که عبارتند از

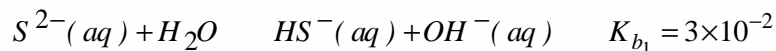
هیدروژن سولفیدها،  $HS^-$ ، و سولفیدها،  $S^{2-}$ . مثلاً،



قابلیت انحلال بسیاری از سولفیدها در آب بسیار کم است سولفیدهایی که قابلیت انحلال قابل

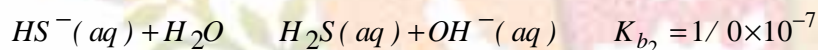
ملاحظه‌ای دارند، عبارتند از سولفیدهای فلزهای قلیایی، کلسیم، استرونیسیم، باریم و یون آمونیوم

محلول این سولفیدها به خاطر آبکافت یون سولفید به طور مشخص بازی است.



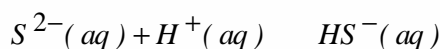
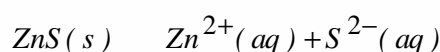
هیدروژن سولفیدهایی که در آب قابل حل هستند (بهترین نمونه آنها  $NaHS$  است) نیز آبکافت

می‌شوند، ولی آبکافت آنها نسبت به نمکهای عادی خیلی کمتر است.



و این موضوع قابل پیش‌بینی است، زیرا  $H_2S$  در مقایسه با یون  $HS^-$  اسید خیلی قویتری است.

افزودن اسیدهای قوی مثل هیدروکلریک اسید به محلول سیرشده سولفیدهای فلزی که قابلیت انحلال آنها کم است، موجب می‌شود که انحلالپذیری این سولفیدها افزایش یابد، زیرا در نتیجه واکنش بین یون سولفید و یون هیدروژن، یون  $HS^-$  تشکیل می‌شود که به طور ضعیف اسیدی است. این واکنش به طور موثری یون سولفید را حذف می‌کند و بر طبق اصل لوشاتلیه، تعادل به سمت تولید بیشتری از این یون جابه‌جا می‌شود؛ بدین ترتیب، انحلال‌پذیری افزایش می‌یابد.



در عمل با اضافه کردن مقادیر کم اسید، کلیه سولفیدها بجز آنهایی که حاصلضرب انحلال‌پذیری کوچکی دارند (مثل  $HgS, CuS$ ) حل می‌شوند.

**ج. گوگرد دیوکسید.** گوگرد دیوکسید،  $SO_2$ ، گازی است بیرنگ که در دمای معمولی تحت فشار 5 اتمسفر به صورت مایع در می‌آید. این گاز خفه کننده است و باعث سوزش چشم و مجرای تنفسی می‌شود. این گاز از سوختن سوخته‌های گوگرددار و گداز کانیهای سولفید تولید می‌شود و از مواد آلوده کننده هوا به شمار می‌رود.

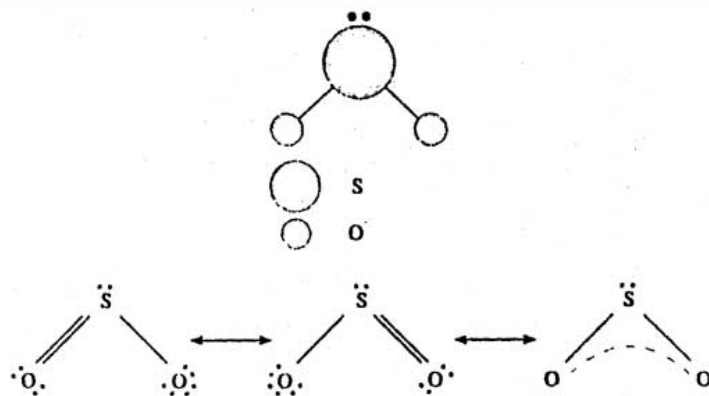
گوگرد دیوکسید فوق‌العاده پایدار است و در دماهای کمتر از  $2000^{\circ}C$  عملاً تجزیه نمی‌شود.

گوگرد دیوکسید در حالت گازی به صورت مولکولهای خمیده وجود دارد (شکل). در گوگرد دیوکسید

فقط یک طول پیوند ( $1/432 \text{ \AA}$ ) به طور تجربی مشاهده می‌شود که این فاصله حد واسط بین طول پیوند

کووالانسی یگانه و دوگانه برای پیوند گوگرد - اکسیژن است. این مطلب با توجه به ساختارهای

رزونانسی شکل قبل به خوبی قابل درک است، زیرا این ساختارها حاکی از وجود یک پیوند یگانه  $S-O$  و

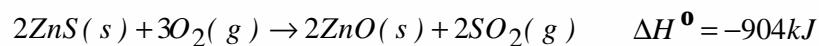
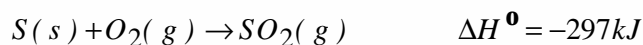


شکل: گوگرد دیوکسید،  $SO_2$  (دمای ذوب  $-75/46^{\circ}C$  و دمای جوش  $-10/02^{\circ}C$ )

یک پیوند دوگانه  $S=O$  است. پس برای یکسان بودن طول این دو پیوند باید فرض کنیم که ابر الکترونی روی هر سه اتم پخش شده است.

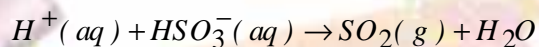
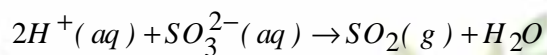
برای تهیه  $SO_2$ ، گوگرد را می‌سوزانند یا اینکه سولفیدهای فلزی مثل  $PbS$ ،  $FeS_2$  و  $ZnS$  را

در هوا حرارت می‌دهند



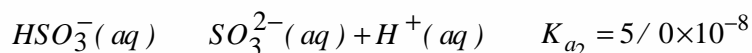
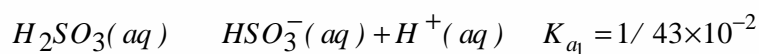
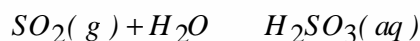
در آزمایشگاه، گوگرد دیوکسید از واکنش بین یک اسید قوی مثل  $H_2SO_4$  و سولفیت فلز

قلیایی مثل  $Na_2SO_4$  یا سولفیت هیدروژن فلز قلیایی مثل  $NaHSO_3$  به دست می‌آید



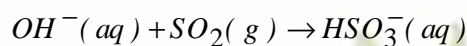
گوگرد دیوکسید یک عامل کاهنده نسبتاً قوی است و مهمترین واکنشی که در آن نقش کاهندگی دارد، تبدیل آن به گوگرد تریوکسید،  $SO_3$ ، توسط اکسیژن مولکولی است. این واکنش کند است، مگر اینکه توسط یک کاتالیزگر تسریع شود. این واکنش مرحله نخستین در سنتز سولفوریک اسید است.

**د. سولفورواسید و سولفیتها.** گوگرد دیوکسید در آب حل می‌شود و محلول سولفورواسید،  $H_2SO_3$ ، می‌دهد. سولفورواسید اسیدی دو پروتونی و ضعیف است. تعادلهای زیر برای این اسید در محلول برقرار است:

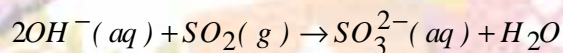


گوگرد دیوکسید به مقدار زیاد با آب ترکیب نمی‌شود، بلکه به صورت فیزیکی حل می‌شود؛ یعنی، حل شدن آن با واکنش شیمیایی همراه نیست.

سولفورواسید هم نمک اسید می‌دهد که هیدروژن سولفیت (بی‌سولفیت) نامیده می‌شود، مثل  $NaHSO_3$  و هم نمک سولفیت می‌دهد، مثل  $Na_2SO_3$ . مهمترین نمکهای سولفورواسید مربوط به فلزهای قلیایی است که از واکنش بین گوگرد دیوکسید و محلول باز به دست می‌آید.



یون هیدروژن سولفیت



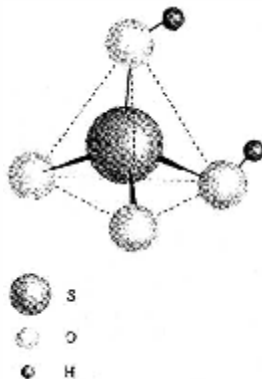
یون سولفیت

**تمرین.** عدد اکسایش گوگرد در  $KHSO_3$  چیست؟ نام این نمک را بنویسید.

ه. سولفوریک اسید. سولفوریک اسید خالص، مایعی است گرانی (چگالی  $1/85 \text{ g/cm}^3$ ) که

در دمای حدود  $290^\circ\text{C}$  می جوشد و بر اثر تجزیه آن  $\text{SO}_3$  و آب تولید می شود. مولکول این اسید به

صورت چهاروجهی است.



شکل: سولفوریک اسید،  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . (دمای ذوب  $10/36^\circ\text{C}$  و دمای جوش  $290^\circ\text{C}$ )

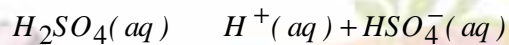
سولفوریک اسید تجارتي که در آزمایشگاه مصرف می شود به طور تقریب 98 درصد وزنی اسید

دارد و 18 مولار است. این اسید وقتی به آب اضافه شود، مقدار زیادی گرما تولید می کند و از این رو، به

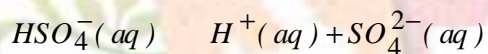
هنگام مخلوط کردن این دو ماده باید کاملاً احتیاط کرد. برای این منظور باید اسید را به آهستگی در آب

ریخت و محلول را به هم زد.

سولفوریک اسید اسیدی قوی است و در محلول آبی در دو مرحله یونیده می شود.



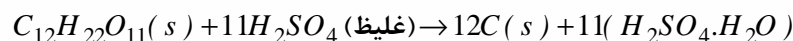
یون هیدروژن سولفات



یون سولفات

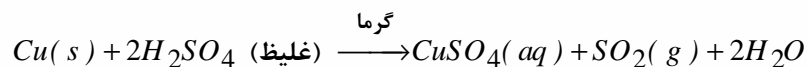
در محلول رقیق، مرحله اول یونش تقریباً کامل است. در دمای  $25^{\circ}\text{C}$ ، ثابت تعادل مربوط به یونش یون هیدروژن سولفات (بی سولفات)  $1/0 \times 10^{-2}$  است و از این رو، یک لیتر محلول یک مولار سولفوریک اسید دارای **0/99** مول  $\text{HSO}_4^-$  و فقط **0/01** مول یون  $\text{SO}_4^{2-}$  است.

خواص شیمیایی محلول آبی سولفوریک اسید با تغییر غلظت اسید به مقدار قابل ملاحظه‌ای تغییر می‌کند. محلول غلیظ اسید به صورت عامل اکسیدکننده عمل می‌کند و معمولاً به  $\text{SO}_2$  کاهیده می‌شود. محلول سولفوریک اسید غلیظ یک عامل خشک‌کننده بسیار موثر است، به شرط آنکه گاز مرطوب یا مایع مورد نظر با آن ترکیب نشود. سولفوریک اسید می‌تواند از ترکیبهای آلی، عنصرهای هیدروژن و اکسیژن را به صورت مولکول آب خارج سازد. مثلاً، از واکنش قند به فرمول  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  که نسبت اکسیژن به هیدروژن در آن همانند نسبت موجود در آب است، با سولفوریک اسید غلیظ فقط کربن باقی می‌ماند.



سیاه شدن چوب، کاغذ، پنبه و پشم و ضایع شدن پوست بدن توسط سولفوریک اسید غلیظ به واسطه همین نوع واکنش است.

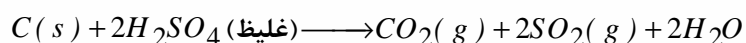
فعالیت اکسیدکنندگی سولفوریک اسید غلیظ را می‌توان توسط اثر آن بر فلزها و نافلزها نشان داد. در این نوع واکنشها، عدد اکسایش اتم گوگرد معمولاً از **+6** به **+4** کاهیده می‌شود. بسیاری از فلزها از جمله فلزهایی که در سری الکتروشیمیایی در زیر هیدروژن قرار دارند، توسط محلول داغ و غلیظ سولفوریک اسید اکسید می‌شوند؛ مثلاً، مس به مس (II) اکسید و قسمتی از سولفوریک اسید به گوگرد دی‌اکسید کاهیده می‌شود



روی که در سری الکتروشیمیایی بالای مس قرار دارد، کاهنده قویتری است و سولفوریک اسید

غلظ را به گوگرد یا هیدروژن سولفید می‌کاهد. کربن توسط سولفوریک اسید غلیظ و گرم به کربن

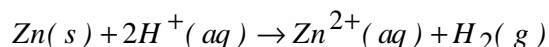
دیوکسید اکسید می‌شود



در سولفوریک اسید رقیق بر خلاف اسید غلیظ، یون هیدروژن حاصل از یونش اسید،

اکسیدکننده است و نه یون سولفات. مثلاً، سولفوریک اسید رقیق بر فلزهایی که بالای هیدروژن قرار

گرفته‌اند، اثر کرده، هیدروژن آزاد می‌کند

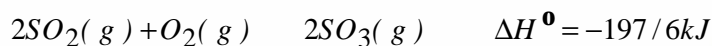


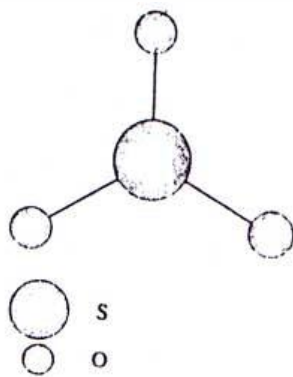
**تهیه صنعتی سولفوریک اسید و کاربردهای آن.** دو روش برای تهیه سولفوریک اسید

مورد توجه است. روش اول که بیش از 90 درصد اسید از این راه تهیه می‌شود. روش تماس است. روش

دوم روش اتاق سربی است. در هر دو روش، مرحله اصلی شامل اکسایش کاتالیزی  $SO_2$  به گوگرد

تریوکسید گازی توسط اکسیژن هواست





شکل: گوگرد تریوکسید،  $SO_3$  (دمای ذوب  $17^{\circ}C$  و دمای جوش  $43^{\circ}C$ )

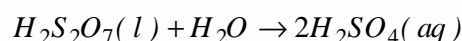
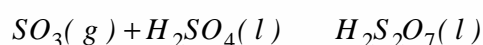
**روش تماس.** در روش تماس از کاتالیزگر وانادیم ( $V$ ) اکسید،  $V_2O_5$ ، استفاده می‌کنند. چون گوگرد دیوکسید ناخالص کاتالیزگر را مسموم می‌کند و از بازده عمل می‌کاهد، گوگرد دیوکسید مصرفی در این روش را توسط احتراق گوگرد که محصول خالصی به دست می‌دهد، تهیه می‌کنند. چون واکنش گوگرد دیوکسید با اکسیژن گرماده است و به حالت تعادل می‌رسد، پیش‌بینی می‌شود که دمای کم برای تشکیل شدن گوگرد تریوکسید با بازده زیاد مساعد باشد. اگر چه به طور نظری این پیش‌بینی درست است، ولی در عمل، سرعت واکنش به اندازه‌ای کند است که حتی در مجاورت کاتالیزگر از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست. از این رو، دمای واکنش باید در حدی باشد که به ترکیب سریع گوگرد دیوکسید و اکسیژن کمک کند، ولی باعث تجزیه شدن گوگرد تریوکسید در دمای زیاد نشود.

داده‌های تجربی حاکی از این است که بین دمای  $400^{\circ}C$  و  $450^{\circ}C$  تقریباً 97 درصد گوگرد دیوکسید به گوگرد تریوکسید تبدیل می‌شود و در دمای  $900^{\circ}C$ ، اساساً گوگرد تریوکسید تشکیل نمی‌شود. حداکثر بازده در کوتاهترین مدت وقتی به دست می‌آید که این واکنش در دو مرحله اجرا شود. بدین ترتیب که در مرحله اول،  $SO_2$  و  $O_2$  را از روی کاتالیزگر در دمای  $575^{\circ}C$  عبور می‌دهند. در این



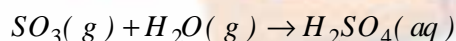
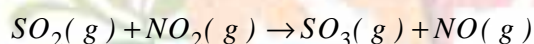
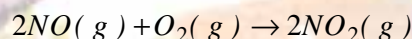
دما، سرعت واکنش زیاد است، ولی فقط 80 درصد  $SO_2$  به  $SO_3$  تبدیل می‌شود. در مرحله دوم، با عبور دادن مجدد این مخلوط از روی کاتالیزگر در دمای  $450^{\circ}C$ ، درصد تبدیل  $SO_2$  به  $SO_3$  را به 97 درصد می‌رسانند.

برای تهیه سولفوریک اسید، گوگرد تریوکسید را مستقیماً به آب اضافه نمی‌کنند، زیرا گوگرد تریوکسید گازی با آب ترکیب می‌شود و مه سولفوریک اسید می‌دهد که به کندی در آب جذب می‌شود. در واقع، گوگرد تریوکسید را ابتدا در سولفوریک اسید 98 درصد وارد می‌کنند تا پیروسولفوریک اسید،  $H_2S_2O_7$ ، تشکیل شود، سپس به حدی به آن آب اضافه می‌کنند تا سولفوریک اسید با غلظت مورد نظر به دست آید



**روش اتاقهای سربی.** روش اتاقهای سربی از روش تماس قدیمی‌تر است. در این روش، گوگرد دیوکسید، اکسیژن هوا و بخار آب را در مجاورت نیتریک اسید،  $NO$ ، و نیتروژن دیوکسید،  $NO_2$ ، با یکدیگر ترکیب می‌کنند تا محلول آبی حاوی 62 تا 77 درصد سولفوریک اسید به دست آید؛ این واکنش در اتاقهایی که پوشش سربی دارند، صورت می‌گیرد و از این رو، روش اتاقهای سربی نامیده می‌شود.

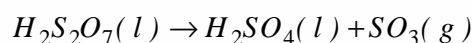
واکنش کلی را می‌توان به صورت زیر نوشت:



باید بدانیم که واکنش از آنچه که در اینجا نوشته شده پیچیده تر است. یک امتیاز این روش نسبت به روش قبل این است که به گوگرد دیوکسید با درجه خلوص بالا نیاز ندارد. اما در این روش، اسید حاصل در نتیجه خورده شدن دیواره‌های اتاق سربی توسط سولفوریک اسید و نیتریک اسید به سرب نیترات و سرب سولفات آغشته می‌شود. پاره‌ای از مهمترین کاربردهای سولفوریک اسید برای تهیه کودهای شیمیایی مثل آمونیوم سولفات، سوپر فسفاتها، در تهیه رنگدانه‌ها و رنگها، در سنتز سایر ترکیبهای شیمیایی، در پالایش نفت، در صنعت فولاد و در تهیه باتری انباره‌ای است.

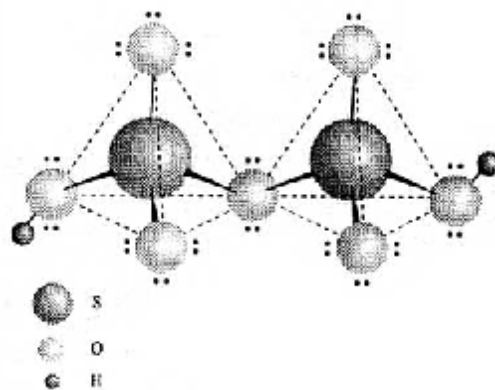
**و. سولفاتها.** سولفوریک اسید هم نمک هیدروژن سولفات مانند  $NaHSO_4$  و هم نمک سولفات مانند  $Na_2SO_4$  می‌دهد. اکثر سولفاتها به استثنای سولفاتهای باریم، استرونیسیم و سرب در آب حل می‌شوند. از نمکهای هیدروژن سولفات می‌توان  $NaHSO_4$ ,  $KHSO_4$  را نام برد که هر دو در آب حل می‌شوند و محلول آنها به خاطر تفکیک یون  $HSO_4^-$  به  $H^+$ ,  $SO_4^{2-}$  اسیدی است.

**ز. سایر اسیدهای گوگرد (VI)** پیروسولفوریک اسید،  $H_2S_2O_7$ ، که آن را اولئوم یا سولفوریک اسید دودکننده نیز می‌نامند، در تماس با هوای مرطوب دود سفیدرنگی تولید می‌کند. این دود به علت واکنش سریع  $SO_3$  با آب و تشکیل مه سولفوریک اسید است



قدرت اکسیدکنندگی پیروسولفوریک اسید بیشتر از سولفوریک اسید معمولی است؛ هر اتم

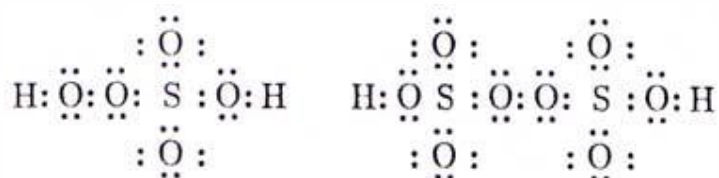
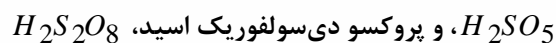
گوگرد در این اسید با آرایش چهاروجهی توسط چهار اتم اکسیژن احاطه شده است (شکل).



شکل : پیروسولفوریک اسید. (دمای ذوب  $35^{\circ}\text{C}$ )

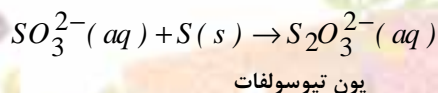
اسیدهای پروکسو سولفوریک گروه پروکسو  $-\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{O}}-$  دارند. (مثل، گروه  $\text{O}_2^{2-}$  در

هیدروژن پروکسید). دو اسید پروکسو شناخته شده عبارتند از پروکسو مونو سولفوریک اسید،



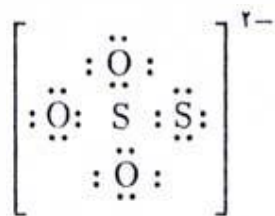
پروکسو دی سولفوریک اسید از الکترولیز سولفوریک اسید حاصل می شود.

وقتی محلول آبی سولفیت یک فلز را با گوگرد بجوشانیم، یون تیوسولفات به دست می آید



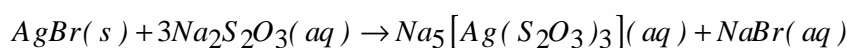
دو اتم گوگرد در یون تیوسولفات از نظر شیمیایی معادل هم نیستند. این یون آرایش چهاروجهی

دارد و مانند یون سولفات است که به جای یک اتم اکسیژن آن گوگرد قرار گرفته است.

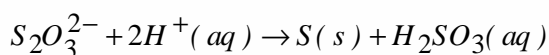


متداولترین نمک تیوسولفات، سدیم تیوسولفات،  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ، است که در عکاسی از آن

برای حل کردن  $\text{AgBr}$  نور ندیده استفاده می‌شود.

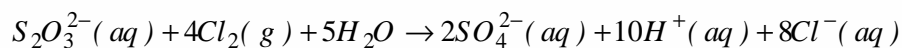


یون تیوسولفات در محلول اسیدی ناپایدار است و به گوگرد و سولفورو اسید تجزیه می‌شود.

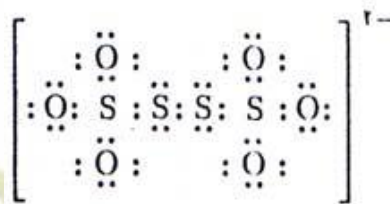
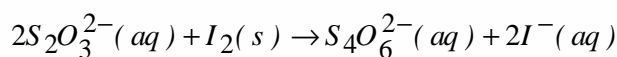


یون تیوسولفات کاهنده نسبتاً قوی است و اکسیدکننده‌های قوی مانند گاز کلر می‌توانند آن را به یون

سولفات تبدیل کنند



اکسیدکننده‌های ملایم مثل  $\text{I}_2$ ، یون  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  را به یون تتراتیونات،  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ، تبدیل می‌کنند



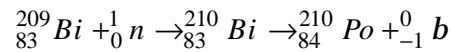
این واکنش به سرعت انجام می‌شود و برای سنجش ید به طور کمی به کار می‌رود.

## سلنیم و تلور

این دو عنصر به صورت سلنید و تلورید، همراه با سولفید برخی فلزها در طبیعت یافت می‌شوند.

آنها را از گرد و غبار حاصل از برشته کردن سولفیدها به دست می‌آورند. در بسیاری از خواص و ترکیبها به گرد شبیه‌اند.

پولونیم - بسیار کمیاب است و آن را از واکنش هسته‌ای زیر در رآکتورهای اتمی به دست می‌آورند:



## کاربردها

گوگرد، در تهیه اسید سولفوریک، تیوسولفات سدیم، ولکانیزه کائوچو و به عنوان حشره‌کش در کشاورزی کاربرد دارد.

سلنیم، در بی‌رنگ کردن شیشه، تهیه سلول فتوالکتریک و یکسو کننده‌ها مصرف دارد.

تلور، برای افزایش دادن مقاومت سرب در مقابل گرما، ضربه و عوامل خورنده مصرف می‌شود.

تلور، در تهیه نیم‌رساناها و پولونیم (مخلوط یا بریلیم) به عنوان منبع مولد نوترون کاربرد دارد.

شکل اوربیتال و جهت آن را در فضا می‌رساند.

جالب این است که به کمک همین شکل‌های اوربیتال مناسب می‌توان اغلب خواص فیزیکی -

شیمیایی عناصر و کیفیت پیوند میان آنها را بررسی کرد.