

شیمی عمومی

دکتر علی افضل صمدی

نشر نی

بخش سوم

پیوندهای شیمیایی

چاپ دوم به صورت اینترنتی و رایگان

بهمن ماه ۱۳۸۸

پیوندهای شیمیایی

۹۷

۱-۳ مشخصات پیوندها

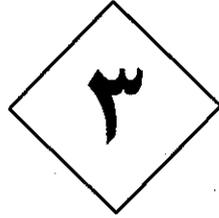
- ۹۸ الف) انرژی پیوند
۱۰۰ ب) کاربرد انرژی پیوند
۱۰۱ پ) طول پیوند
۱۰۴ ت) زاویه پیوند
۱۰۶ ث) مولکولهای قطبی و غیر قطبی و ملکولهای یونی
۱۰۸ ج) گشتاور دو قطبی
۱۱۰ چ) خواص فیزیکی پیوند

۲-۳ انواع پیوندها

- ۱۱۳ الف) پیوند یونی
۱۲۲ ب) پیوند اتمی یا کووالانسی مطلق
۱۲۸ پ) مولکول هیدروژن
۱۳۰ ت) اوربیتالهای اتمی و مولکولی
۱۳۱ ث) نمایش ساختار پیوند به کمک نقطه
۱۳۱ ج) قاعده هشت تایی
۱۳۲ چ) آرایش هندسی مولکولها

۳-۳ هیبرید شدن

- ۱۴۱ الف) پیوندهای چند تایی
۱۴۷ ب) پیوندهای چند مرکزی
۱۵۰ پ) پیوند هیدروژن
۱۵۲ ت) اکسید اسیدی - اکسید بازی



پیوندهای شیمیایی

۱-۳ مشخصات پیوندها

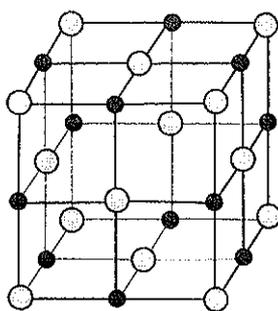
۲-۳ انواع پیوندها

۳-۳ هیبرید شدن

۱-۳ مشخصات پیوندها

مقدمه: وجود مجموعه‌های چند اتمی پایدار به صورت مولکولهای متشکل از عناصر یکسان و یا غیر یکسان دلالت بر آن دارد که اتمهای عناصر بر یکدیگر تأثیر کرده و ترکیبی با انرژی کمتر از اجزاء متشکله اولیه را به وجود می‌آورند. موقعی که این تنزل انرژی برابر با ۱۰ کیلو کالری بر مول و یا بیشتر باشد می‌توان گفت که پیوند شیمیایی وجود دارد. زیرا این مقدار انرژی پایدار کننده نشان دهنده آن است که یک ترکیب شیمیایی با خصوصیات شیمیایی و فیزیکی مشخص حاصل گشته است.

کلیه سیستمهای جهانی تمایل و گرایش به سوی حالتی با انرژی و جرم پایین تر دارند. پیوند عناصر با یکدیگر ارضاء کننده این تمایل است.



بلور سدیم کلرید NaCl

وجود فرمولهای ساختمانی مشابه نظیر الکل اتیلیک و دی متیل اتر که دارای فرمول مولکولی C_2H_6O هستند ولی خواص شیمیایی و فیزیکی کاملاً متفاوتی دارند نشان می‌دهد که خواص یک ترکیب تنها بستگی به فرمول خام آن نداشته بلکه به نوع اتصالهای به وجود آورنده ترکیب نیز بستگی دارد. در حقیقت یک واکنش شیمیایی عبارت از پدیده‌ای است که در آن نوع اتصال اتمها با یکدیگر تغییر می‌نماید. بنابراین لازم است که به خوبی طبیعت پیوندهای شیمیایی را شناخت تا بدین وسیله پی به خواص فیزیکی و شیمیایی عناصر و ترکیب آنها برد. اولین چیزی که باید از نظریه پیوندهای شیمیایی انتظار داشت جواب به این سؤال است که چرا هر ترکیب شیمیایی شکل ساختمانی و فرمول مشخص و محدودی دارد؟ برای جواب به این سؤال ابتدا بهتر است که از نظر تاریخی جریان را بررسی کنیم.

طبق تعریفی که در سال ۱۸۵۰ بیان گردید، ظرفیت عبارتست از توانایی یک عنصر برای ترکیب با تعداد اتمهای هیدروژن و یا کلر که اتم یک عنصر مشخص می‌تواند به خود پیوند کند. با استفاده از این تعریف ظرفیت چند عنصر را مشخص نموده و در نتیجه توانستند فرمول بعضی از ترکیبات این عناصر را پیش بینی نمایند.

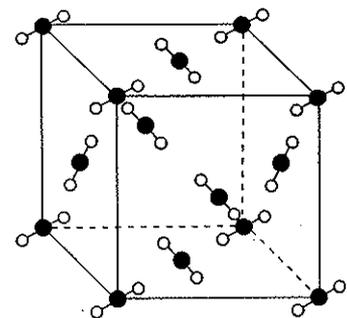
به هر حال بیان اینکه ظرفیت سدیم برابر با یک می‌باشد چیزی را توجیه نمی‌کند جز اینکه در حقیقت به نوعی دیگر گفته‌ایم سدیم با کلر ترکیب شده و جسمی به فرمول NaCl داده است. در واقع می‌خواهیم بدانیم چرا فرمول سدیم کلرید NaCl است.

ملاحظه می‌نماییم که نظریه پیوندهای شیمیایی فرمول مولکولها را به ساختار الکترونی اتمهای تشکیل دهنده مربوط می‌سازد. به همین دلیل کلمه نارسای والانس یا ظرفیت تقریباً متروک شده و به جای آن لفظ الکترون ظرفیتی (valence electrons) را به کار می‌بریم. بنابراین می‌توان گفت که الکترونهای ظرفیتی عبارتند از الکترونهایی که پیوند آنها به اتم بسیار سست و ناچیز بوده ولی به آسانی در پیوندهای شیمیایی دخالت می‌نمایند.

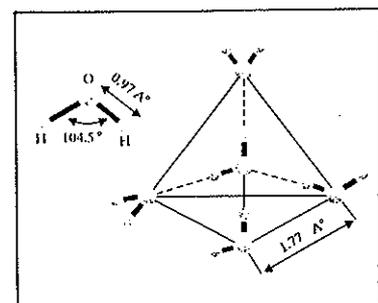
حال باید دید که علت به وجود آمدن پیوند شیمیایی چیست؟ و آیا نظریه پیوند شیمیایی می تواند جواب قانع کننده ای به این سؤال بدهد یا نه؟

تشکیل پیوند شیمیایی فقط بدین منظور است که اتمها با پیوستن به هم می توانند تمایل خود (کشش و تمایل جهانی کلیه سیستمهای مکانیکی) را برای رسیدن به انرژی کمتر برآورده سازند. در نتیجه پیوند، دو اتم شرکت کننده در اتصال مقداری انرژی از دست می دهند و برای شکستن این پیوند نیز باید مقداری انرژی برابر با انرژی از دست رفته به ترکیب به وجود آمده بدهیم تا دو اتم اولیه حاصل شود. این انرژی را انرژی تفکیک پیوند گویند. نظریه پیوند شیمیایی علت تشکیل یک پیوند را که همراه با نزول انرژی اتمهاست بیان می دارد و حتی این نظریه ما را در شناخت مقدار انرژی به طور کمی یا کیفی راهنمایی می کند.

آرایش مولکولها نیز یکی دیگر از مشخصاتی است که باید به کمک نظریه پیوندها توجیه شود. مثلاً چرا انیدرید کربنیک دارای آرایش ساختمانی $O=C=O$ و آب دارای آرایش ساختمانی $H-O-H$ است؟ و چرا اولی خطی و دومی زاویه ای است؟ البته در فصول آینده به این سؤالات پاسخ لازم داده خواهد شد، ولی قبل از آنکه مطالعه نظریه پیوندها و ارتباط آن را با مکانیک موجی شروع کنیم لازم است که بررسی مختصری در مورد مشخصات تجربی به دست آمده درباره پیوندهای شیمیایی نظیر انرژی و طول و زاویه و نوع پیوند شیمیایی بنماییم.



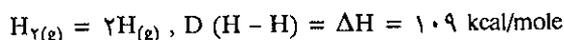
کربن دی اکسید حتی در حالت بلوری مشخصات خطی پیوند خود را حفظ می کند.



پیوند در مولکول آب. مولکولهای آب نیز به صورت جامد مشخصات پیوند خود را حفظ می کنند.

الف) انرژی پیوند (Bond Energies)

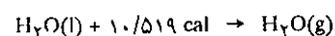
در مورد مولکول دو اتمی تفکیک D عبارتست از تغییرات آنتالپی^۱ واکنش که در طی آن مولکولهای دو یا چند اتمی در حالت گازی تبدیل به اتمهای مربوطه می شوند. برای مثال:



یا به عبارت دیگر، انرژی تفکیک (D) عبارتست از مقدار انرژی لازم (برحسب کیلو کالری بر مول) برای شکستن پیوند.

در مورد عناصر واقع در ستونهای جدول تناوبی (مثلاً فلزات قلیایی) انرژی تفکیک با افزایش عدد اتمی فلز کاهش می یابد و در مورد هالوژنها نیز همین طور است ولی در مقام مقایسه با فلزات قلیایی انرژی تفکیک مولکولهای دو اتمی هالوژنها بیشتر است. جدول (۳-۱) انرژی تفکیک مولکولهای دو اتمی را بر حسب kcal/mole معلوم می دارد.

۱. Enthalpy مقدار حرارت جذب شده به وسیله یک سیستم در کلیه تغییراتی که در فشار ثابت تحمل می نماید تغییرات آنتالپی سیستم نامیده می شود و به صورت ΔH نشان داده می شود. مثلاً موقعی که یک مول آب در ۲۵ درجه سانتیگراد کاملاً تبدیل به بخار آب می شود، آب باید ۱۰/۵۱۹ کالری حرارت جذب کند یعنی:



برای این سیستم تغییرات آنتالپی مثبت است زیرا سیستم حرارت جذب کرده، بر عکس اگر سیستم حرارت از دست بدهد تغییرات آنتالپی منفی است. برای سیستم آب داریم:



و بر عکس اگر بخار آب تبدیل به مایع شود



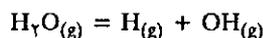
مولکول	D(x-x)	مولکول	D(x-x)
O _۲	۱۱۸/۳۲	S _۲	۱۰۲
H _۲	۱۰۴/۱۸	Se _۲	۶۴/۷
OH	۱۰۱/۵	Te _۲	۵۳/۴
F _۲	۳۷/۸	N _۲	۲۲۵/۰.۸
HF	۱۳۴/۶	NO	۱۵۰/۱۰
Cl _۲	۵۸/۰.۲	P _۲	۱۱۶/۹
HCl	۱۰۳/۱۶	As _۲	۹۰
ClF	۶۰/۶	Sb _۲	۶۹
Br _۲	۴۶/۰.۸	Bi _۲	۳۹/۷
HBr	۸۷/۴۶	C _۲	۱۴۴
BrF	۵۶/۰	CO _۲	۲۵۶/۲۷
BrCl	۵۲/۳	CH	۸۱
I _۲	۳۶/۰.۸	B _۲	۶۹
HI	۷۱/۳۷	Li _۲	۲۶/۴۱
ICl	۵۰/۳	Na _۲	۱۸/۰.۱
IBr	۴۲/۵	K _۲	۱۲/۲۴
At _۲	۲۲/۴	Rb _۲	۱۱/۶۶
SH	۸۵	Cs _۲	۱۰/۷۱

جدول (۳-۱) انرژی تفکیک مولکولهای دو اتمی: [D(X-X) = kcal/mol]

ملاحظه می شود که در مورد هالیدهای هیدروژن انرژی پیوند نسبتاً خیلی زیاد است. در این مورد نیز انرژی پیوند با افزایش عدد اتمی کاهش می یابد.

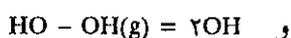
اختلاف زیادی در مورد انرژی پیوند یا تفکیک مولکولهای مجاور به هم در جدول تناوبی دیده می شود، مثلاً در مورد اکسیژن که عدد اتمیش یکی بیشتر از ازن است انرژی تفکیک مولکول O_۲ نصف انرژی تفکیک N_۲ می باشد ولی انرژی تفکیک آن چهار برابر F_۲ است.

نظریه پیوندها به روشی ساده رابطه انرژی پیوند بعضی از مولکولها را با یکدیگر برای ما تفسیر خواهد کرد. گاهی اوقات ممکن است شکستن پیوند به وجود آمدن رادیکال یا بخشی از مولکول گردد، مثلاً: در اثر شکستن مولکول آب رادیکالهای OH و H تولید می شود.



$$D(H - OH) = 119/7 \text{ kcal/mole}$$

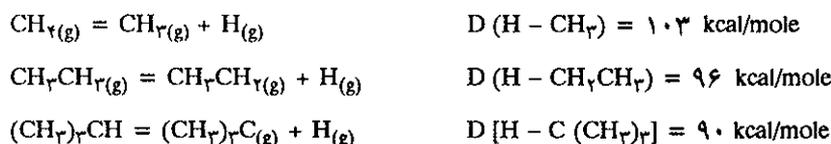
و گاهی اوقات نیز شکستن یک پیوند ممکن است دو بنیان مشابه تولید نماید:



$$D(HO - OH) = 48 \text{ kcal/mole}$$

اگر پیوند بین دو اتم مشخص نظیر H و C که در مولکولهای مختلف وجود دارند، در نظر گرفته شود، باید تأثیر مولکول دیگر پیوند شده با C را بر روی انرژی پیوند مطالعه نمود. مثلاً: انرژی تفکیک (C-H) برای هیدروکربورهای مختلف عبارتست از:

انرژی تفکیک مولکول O_۲ نصف انرژی تفکیک مولکول N_۲ ولی تقریباً چهار برابر انرژی تفکیک F_۲ است. چرا؟



انرژی تفکیک اتصالهای C-H در ترکیبات دیگر، بین ۹۰ تا ۱۰۳ کیلوکالری است. ثبات تقریبی انرژی تفکیک یا انرژی پیوند مفهوم جالبی دارند، زیرا در واقع نشان دهنده این است که خصوصیات اصلی دو اتم به وجود آورنده پیوند عامل اصلی تعیین کننده مقدار انرژی پیوند یا تفکیک است. در حقیقت اتمها و یا بنیانهای متصل به بقیه مولکول تأثیر کمی در مقدار انرژی پیوند یا تفکیک این دو اتم بخصوص دارند. بنابراین، لزوم ایجاد یک نظریه که قادر به توجیه مشخصات پیوند شیمیایی بر حسب خواص اصلی اتمهای متصله باشد، احساس می‌گردد.

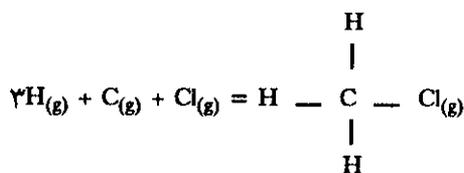
ب) کاربرد انرژی پیوند Use of Bond Energies

از نظر عملی ثبات تقریبی انرژی تفکیک پیوند بخصوصی در ترکیبات مختلف نتیجه مهمی دارد، زیرا می‌توان این پیوند بخصوص (مثلاً C-H) یا هر پیوند دیگر از این نوع را به وسیله انرژی پیوند متوسط مشخص کرد، که عبارتست از انرژی تقریبی لازم برای شکستن اتصال در هر ترکیبی که این اتصال در آن وجود دارد. اختلاف انرژی متوسط (E) با انرژی تفکیک در این است که انرژی تفکیک عبارتست از مقدار انرژی که باید بر حسب کالری بر مول به یک ترکیب مشخص داد تا اتصال بخصوص آن شکسته شود و حال آنکه انرژی پیوند متوسط مربوط به کلیه ترکیباتی می‌شود که این پیوند بخصوص در آن وجود دارد. جدول (۳-۲) فهرستی از انرژی پیوند متوسط را نشان می‌دهد.

پیوند	انرژی	پیوند	انرژی	پیوند	انرژی
O-O	۱۱۸	S-Cl	۶۶	As-Br	۵۷
H-H	۱۰۴	S-Br	۵۱	As-I	۴۲
H-O	۱۱۱	Se-Se	۴۴	Sb-Sb	۳۴
F-F	۳۷	Se-H	۶۷	Sb-Cl	۷۵
F-O	۴۵	Se-Cl	۵۹	C-C	۸۳
F-H	۱۳۵	Te-Te	۳۳	C-O	۸۲
Cl-Cl	۵۸	Te-H	۵۷	C-H	۹۹
Cl-O	۵۰	N-N	۳۸	C-F	۱۱۶
Cl-H	۱۰۳	N-H	۹۳	C-Cl	۷۸
Cl-F	۶۱	N-F	۶۶	C-Br	۶۶
Br-Br	۴۶	N-Cl	۴۸	C-I	۵۷
Br-H	۸۸	P-P	۴۱	C-N	۷۰
Br-F	۵۷	P-H	۷۶	C=C	۱۴۸
Br-Cl	۵۲	P-Cl	۷۶	N=N	۱۰۰
I-r	۳۶	P-Br	۶۴	C=N	۱۴۷
I-H	۷۱	P-I	۵۱	C=O	۱۶۴-۱۷۴
I-Cl	۵۰	As-As	۴۰	C=S	۱۱۴
I-Br	۴۳	As-H	۶۱	C≡C	۱۹۴
S-S	۶۳	As-F	۱۱۵	N≡N	۲۲۵
S-H	۸۸	As-Cl	۶۹	C≡N	۲۰۷-۲۱۳

جدول (۳-۲) انرژی پیوند متوسط برای پیوندهای ساده و مرکب بر حسب kcal/mole

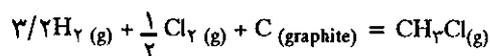
با به کار بردن انرژی متوسط پیوند می توان انرژی آزاد شده را در موقع تشکیل یک مولکول گازی از اتمهای گازی اولیه اش تخمین زد. مثلاً ΔH یا انرژی آزاد شده در فشار ثابت را برای واکنش زیر بدین ترتیب حساب می کنند.



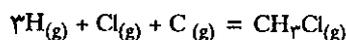
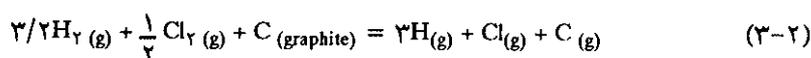
ΔH برابر است با مجموع انرژیهای سه اتصال C-H و یک اتصال (C-Cl) و چون سیستم فوق انرژی از دست داده است لذا ΔH با علامت منفی نشان داده می شود.

$$\Delta H = -3E(\text{C-H}) - E(\text{C-Cl}) = -294 - 80 = -374 \text{ kcal/mole} \quad (3-1)$$

برای پیدا کردن ΔH مربوط به تشکیل CH_3Cl از عناصر کلروکربن و هیدروژن بایستی رابطه زیر را نوشت:



این واکنش در حقیقت مجموع دو واکنش زیر می باشد.



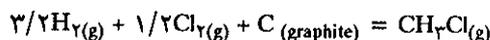
$$\Delta H = -374 \text{ kcal/mole}$$

مقدار ΔH را برای واکنش (3-1) معین کردیم ولی برای واکنش (3-2) ΔH را می توان برحسب انرژی تفکیک پیوند H_2 و Cl_2 و گرمای تبخیر^۱ گرافیت به اتم کربن گازی محاسبه نمود که عبارتست از:

$$\Delta H = 3/2D(\text{H-H}) + 1/2D(\text{Cl-Cl}) + \Delta H_{v(c)}$$

$$\Delta H = 3/2(104) + 1/2(57/9) + 170/9 = 351 \text{ kcal}$$

و بالاخره برای واکنش مجموع:



$$\Delta H = -374 + 356 = -18 \text{ kcal/mole}$$

مقدار ΔH به دست آمده به وسیله گرماسنجهای خیلی دقیق برابر است با kcal/mole $-19/6$ و بیان می کند که (E) انرژی پیوند متوسط را می توان با جزئی تقریب به جای انرژی تفکیک D جانشین کرد. از انرژی پیوند برای محاسبه حرارت ایجاد شده در واکنشهای مختلف هنگامی که به وسایل اندازه گیری (گرماسنج) دسترسی نباشد استفاده می گردد.

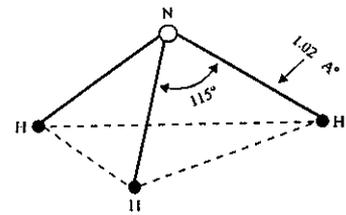
پ) طول پیوند Bond lengths

همواره در مولکولها، اتمهای متشکله دارای حرکت نوسانی نسبت به یکدیگر می باشند،

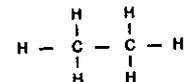
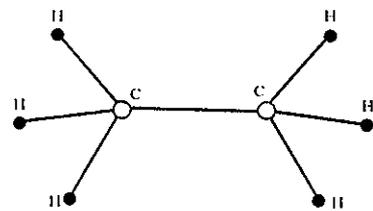
۱. $\Delta H_{v(c)}$ = گرمای تبخیر گرافیت یا $\Delta H_{v(c)}$.

اگر چه در اثر نوسان اتمها فاصله پیوند آنها همیشه متغیر است، با وجود این در همه پیوندها فاصله متوسطی بین هسته دو اتم تشکیل دهنده پیوند وجود دارد که آن را طول پیوند یا فاصله اتصال گویند.

اگر ماده‌ای را بتوان به صورت بلور تهیه نمود، فاصله بین دو هسته اتم را به وسیله پراش اشعه X می‌توان اندازه گرفت. در اغلب اوقات طول پیوندها را به کمک طیف‌نگار پرتو X محاسبه می‌کنند، البته روشهای دیگری نیز برای محاسبه طول پیوند ترکیباتی که حالت بلوری ندارند وجود دارد، که مهمترین آنها مطالعه طیف‌بینی مولکولها می‌باشد. مثلاً، طیف اتم هیدروژن به وسیله مکانیک سیستم (الکترون - هسته) مشخص می‌گردد و طیف مولکولی آن به صورت مکانیک دو هسته و الکترونها تعیین شده است. به وسیله تجزیه و تحلیل طیف مولکولی ممکن است محل یک هسته در داخل مولکول را نسبت به هسته دیگر به طور دقیقی تعیین نمود و بدین ترتیب تصویر روشنی از ماهیت ساختار یک مولکول به دست آورد. اگر چه در اینجا به طور مفصل درباره اندازه گیری ساختار مولکولی به وسیله طیف بحث نخواهد شد، با وجود این باید یادآور شد که عده کثیری از دانشمندان با به کار بردن معادله موج در این زمینه به طور مفصل تحقیق نموده و نتایج جالبی کسب کرده‌اند که خود گواه بر اهمیت زیاد کاربرد مکانیک موجی است. جدول (۳-۳) طول پیوند را برای مولکولهای دو اتمی نشان می‌دهد.



مولکول آمونیاک از چهار اتم تشکیل یافته است. اتم ازت در رأس یک چهار وجهی هرمی شکل قرار گرفته و اتمهای هیدروژن در رئوس قاعده این هرم قرار دارند. طول پیوند N-H ۱/۰۲ آنگسترم و زاویه \widehat{HNH} معادل با ۱۱۵ درجه است.

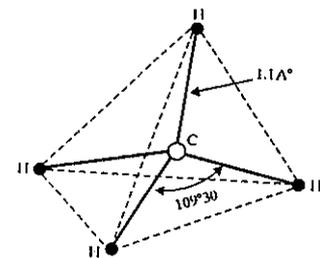


طول پیوند C-C در مولکول اتان ۱/۵۴ آنگسترم و در غالب هیدروکربورها مقدار آن ثابت است.

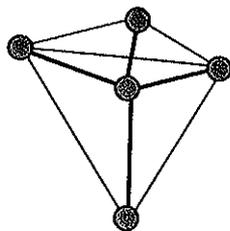
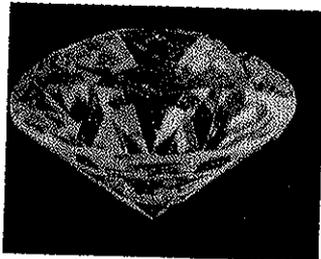
مولکول	طول پیوند	شعاع محاسبه شده	مجموع دو شعاع
F _۲	۱/۴۲	F ۰/۷۱	
Cl _۲	۱/۹۹	Cl ۱/۰۰	
Br _۲	۲/۲۸	Br ۱/۱۴	
I _۲	۲/۶۷	I ۱/۳۴	
HF	۰/۹۲	H ۱/۲۱	
HCl	۱/۲۷	H ۰/۲۷	
HBr	۱/۴۱	H ۰/۲۷	
HI	۱/۶۱	H ۰/۲۷	
ClF	۱/۶۳		۱/۷۱
BrCl	۲/۱۴		۲/۱۴
BrF	۱/۷۶		۱/۸۵
ICl	۲/۳۲		۲/۳۴
H _۲	۰/۷۴	H ۰/۳۷	

جدول (۳-۳) طول پیوند برای بعضی از مولکولهای دو اتمی بر حسب آنگسترم.

بایستی توجه داشت که در یک سری از مولکولهای شناخته شده نظیر هالوژنها و هالوژنورهای هیدروژن، طول پیوند با ازدیاد عدد اتمی افزایش می‌یابد. چنین تمایلی طبیعی است زیرا که طول پیوند مشخص کننده ماکزیمم پایداری و یا مینیمم انرژی برای یک جفت اتم است که در پیوند شرکت می‌کنند. موقعی که پیوندی تشکیل می‌شود مجموع انرژی دو اتم شرکت کننده در پیوند کاهش می‌یابد، مقدار کاهش این انرژی بستگی به وضعیت و محل الکترون ظرفیتی دو اتم و کاملاً نسبت عکس با دافعه الکتروستاتیکی بین دو هسته و دافعه بین الکترونها لایه خارجی دو اتم دارد. در حقیقت این نیروی دافعه با



در مولکول متان اتم کربن در مرکز یک چهاروجهی منظم قرار گرفته است. طول پیوندهای C-H معادل با ۱/۱ آنگسترم و زاویه \widehat{HCH} معادل با ۱۰۹ و ۳۰ دقیقه و ۳۰ درجه است.



در بلور الماس طول کلیه پیوندهای C-C معادل با ۱/۵۴ آنگسترم است و زاویه‌های C-C-C معادل با (۱۰۹) دقیقه و ۱۰۹ درجه.

کوچک شدن فاصله دو هسته اتم از هم، زیاد می‌شود، زیرا موقعی که در یک ستون از جدول تناوبی عدد اتمی اضافه می‌شود الکترونهاى ظرفیتی در فاصله دورتری از هسته اتم مربوط قرار دارند، ولی از طرف دیگر با اضافه شدن عدد اتمی (تعداد پروتونها) قوه دافعه دو هسته شرکت کننده در پیوند اضافه می‌شود. بنابراین، در فاصله‌ای که انرژی اتمهای پیوند شده کم است و یا پیوند این دو اتم محکم است با اضافه شدن عدد اتمی طول این فاصله بیشتر می‌شود.

پیوند	مولکول	طول پیوند
O - H	OH هیدروکسیل	۰/۹۷
	H ₂ O آب	۰/۹۶
	H ₂ O ₂ پراکسی دی هیدروژن	۰/۹۷
	CH ₃ OH متانول	۰/۹۶
	HCOOH فرمیک اسید	۰/۹۶
C - C	الماس	۱/۵۴
	C ₂ H ₆ اتان	۱/۵۴
	C ₂ H ₅ OH اتانول	۱/۵۵
	C ₃ H ₈ پروپان	۱/۵۴
	(CH ₂) ₂ CHOH ایزوپروپان	۱/۵۴
	C ₆ H ₁₄ n هگزان	۱/۵۳
C - S	(C ₂ H ₅) ₂ S اتیل سولفید	۱/۸۱
	(CF ₃) ₂ S پرفلورور و متیل سولفید	۱/۸۳
	C ₂ H ₅ S اتیلن سولفید	۱/۸۳
	C ₂ H ₅ SH اتانتیول	۱/۸۱

جدول (۳-۴) طول پیوند (C-C) و (C-S) در ترکیبات مختلف بر حسب آنگسترم.

در موقع مطالعه انرژی پیوند متوجه شدیم که انرژی پیوند (یا انرژی تفکیک یک نوع بخصوص از پیوندها) مستقل از بقیه مولکولهای است که به یکی از دو اتم شرکت کننده در پیوند متصل می‌باشند. حال می‌خواهیم بررسی نماییم که آیا این موضوع در مورد طول پیوند نیز وجود دارد یا نه؟ در جدول (۳-۴) طول پیوند O-H و C-C و C-S در ترکیبات مختلف مقایسه شده است.

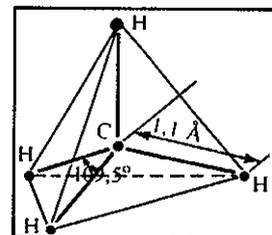
ثبات هر کدام از طول پیوندها قابل توجه بوده و این موضوع مؤید آن است که خصوصیات یک پیوند به مقدار بسیار زیاد بستگی به ماهیت اتمهای پیوند کننده دارد. با وجود این باید قبول کرد که بین دو اتم مشخص ممکن است پیوندهایی وجود داشته باشند که در ترکیبات مختلف طول آنها و انرژیهایشان کاملاً متفاوت باشد. اگر به مشخصات داده شده در جدول (۳-۵) در مورد ترکیبات اتان، اتیلن و استیلن دقت نماییم مشاهده می‌کنیم که اختلاف قابل ملاحظه‌ای در مورد انرژی و طول پیوند C-C وجود دارد.

در واقع باید همین طور هم باشد زیرا نوع اتصال دو کربن در ترکیبات مختلف متفاوت از یکدیگر است (جدول ۳-۵). در اتان اتصال ساده (C-C) و در اتیلن اتصال مضاعف (C=C) و بالاخره در استیلن اتصال سه گانه (C≡C) می‌باشد. نتیجه جالبی که از این مقایسه حاصل می‌شود این است که نوع پیوند تعیین کننده انرژی و طول آن است. مساله موقعی جالبتر است که دلیل ایجاد پیوندهای متفاوت را دریابیم.

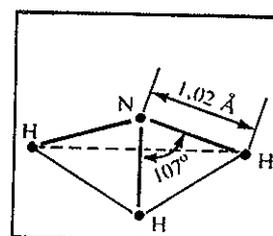
۱۰۹ دقیقه

از جدول (۸-۳) نتیجه می‌شود که تمام هیدریدهای گروه IV دارای زوایای پیوند ۱۰۹/۵ درجه بوده که آن را زاویه چهار وجهی می‌نامیم زیرا تمام اتمهای هیدروژن در رئوس یک چهار وجهی منظم واقع شده‌اند. در گروه V تمام ترکیبات هیدروژن‌دار این گروه دارای آرایش ساختمانی سه وجهی منظم (هرمی) هستند. برای NH_3 زاویه پیوند اطراف اتم مرکزی ۱۰۷ درجه و برای SbH_3 تقلیل می‌یابد.

در گروه VI زاویه پیوند از ۱۰۴ درجه برای آب تا ۸۹ درجه برای H_2Te به‌طور مشابه کاهش می‌یابد. بنابراین، از روی مفاهیم بالا می‌توان بدین نتیجه رسید که، ارزش زوایای پیوند اتم مرکزی تا اندازه زیادی به وسیله خصلت خود این اتم تعیین می‌گردد. بنابراین می‌توان گفت که زاویه پیوند یک اتم هنگامی که گروههای مختلف بدان متصل می‌گردند دارای یک ثبات تقریبی است و همچنین می‌توان استنباط کرد که در ترکیبات مشابه، اتمهایی که در یک ستون از جدول تناوبی قرار دارند از نظر شکل هندسی دارای شباهتهایی می‌باشند. از قسمت اخیر می‌توان بدین نتیجه رسید که زاویه پیوند یک اتم به مقدار زیادی بستگی به تعداد الکترونهاى ظرفیت آن دارد. در یک گروه از جدول تناوبی تعداد الکترونهاى ظرفیت مساوی بوده و به وسیله همین الکترونهاى ظرفیت ویژگی آن گروه مشخص می‌گردد. تنها با کمک گرفتن از فرض ساده بالاست که می‌توان موضوع شباهت ارتباط زوایای پیوند را توسعه داد.



زاویه پیوند در متان گروه IV

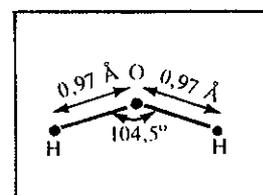


زاویه پیوند در آمونیاک گروه V

ن) مولکولهای قطبی و غیر قطبی و مولکولهای یونی

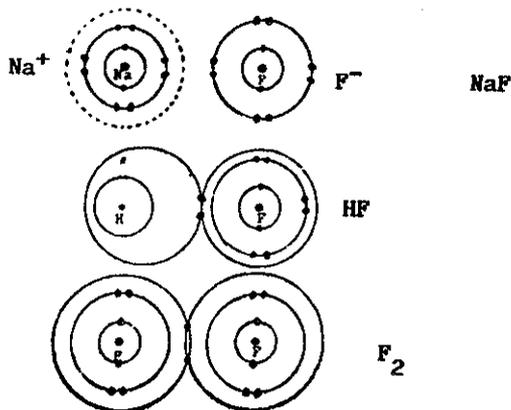
تنوع فرمولهای شیمیایی، انرژی پیوند، و آرایش مولکولی، پیچیدگی و تفصیل نظریه پیوندهای شیمیایی را پیش‌بینی می‌کند. در موقع بحث درباره پیوندهای شیمیایی، معمولاً مدلها و یا تصاویر قابل درکی که دقت زیاد نداشته ولی باعث آسانی فهم مطالب می‌گردند، به کار برده می‌شوند. بنابراین، برای بیان نظریه‌های پیوند، دو مدل ساده در نظر می‌گیریم که این دو مدل عبارتند از پیوند یونی و پیوند کووالانسی. ندرتاً این نوع پیوندهای نهایی به‌طور مطلق دیده می‌شوند با وجود این ارزش واقعی این دو نوع مدل برای آن است که نشان می‌دهد پیوندهای شیمیایی دارای خصوصیات متوسط و یا نزدیک به یکی از این دو نوع پیوند می‌باشند. در نتیجه با در نظر گرفتن این مدل ساده و مجسم نمودن یک حالت حد واسط از این دو مدل، طبیعت اغلب پیوندهای شیمیایی را درک خواهیم نمود. بدین منظور ابتدا به‌عنوان مثال مولکولهای مختلف یکی از هالوژنها مثلاً فلوئور (F) را مطالعه می‌نماییم. فلوئور با سدیم ترکیب شده و تولید سدیم فلورید (NaF) می‌نماید، که مولکولی یونی با پیوند الکترووالانسی است. فلوئور با هیدروژن تولید اسید فلوئوریدریک (HF) می‌نماید، پیوند مولکول اخیر نوعی پیوند کووالانسی بوده و مولکول، قطبی نامیده می‌شود. بالاخره دو اتم فلوئور با یکدیگر ترکیب شده و مولکول غیرقطبی فلوئور (F₂) را تولید می‌نمایند، پیوند این مولکول کووالانسی مطلق (پیوند اتمی) می‌باشد. حال برای تفسیر چگونگی به هم پیوستن اتمها و توجیه علت نامگذاری نوع مولکول و یا نوع پیوند مربوطه، با تفصیل بیشتر نحوه ترکیب عناصر فوق‌الذکر را مطالعه می‌نماییم.

پیوند هریک از سه مولکول فوق را به صورت فرضی نمایش داده (شکل ۲-۳) و تصور کنید الکترونهاىی که در پیوند شرکت می‌نمایند در ترازى غیر از تراز اتم مربوطه مستقر شوند.

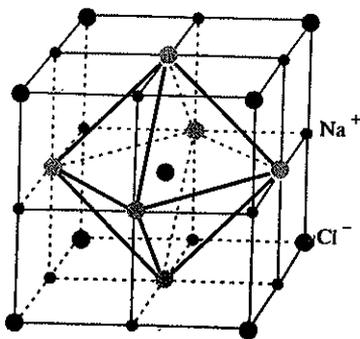
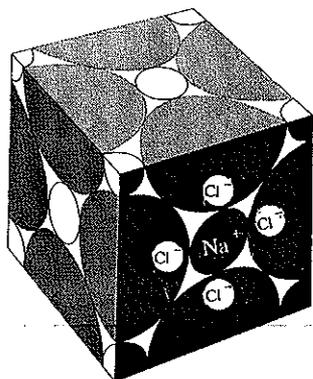


زاویه پیوند در آب گروه VI

اگر مرکز ثقل بارهای مثبت و منفی کاملاً از هم جدا باشند مولکول را یونی و اگر مرکز ثقل بارهای منفی و مثبت برهم منطبق باشند مولکول را غیر قطبی و بالاخره اگر منطبق نباشند مولکول را قطبی گویند.



شکل (۲-۳) نمایش فرضی پیوند بین اتمهای فلزات سدیم و هیدروژن



شبه بلوری نمک طعام NaCl . پیوند فلزات قلیایی با گروه هالوژنها خیلی نزدیک به حالت پیوند یونی ایده آل می باشد. هرچه اختلاف الکترونگاتیوی دو اتم شرکت کننده در پیوند زیاد باشد ویژگی پیوند یونی آنها بسیار است.

در مولکول NaF ، سدیم الکترون فرد خود را که در تراز سوم (M) قرار داشته به اتم فلزات داده و در نتیجه یک ترکیب یونی به وجود می آید. پیوند حاصل را پیوند یونی یا الکترووالانس گویند. زیرا الکترون فرد سدیم با الکترون فرد فلزات ($2Pz$) جفت شده و مستقلاً در روی قشر الکترونی فلزات جایگزین می شود. در این حالت لایه الکترونی فلزات یک بار منفی بیشتر و برعکس سدیم یک الکترون کمتر دارد، و چون همیشه تعداد پروتون با الکترون در اتم خنثی برابر است، در سدیم یک بار مثبت و در فلزات یک بار منفی ظاهر می شود و این دو یون به علت نیروی جذب بارهای مثبت و منفی مجاور هم قرار می گیرند. در مولکول HF بار الکترونیکی به طور نامساوی در روی لایه الکترونی دو اتم تقسیم می شود، به طوری که الکترون فرد هیدروژن کاملاً از اتم هیدروژن جدا نشده و نیز کاملاً به اتم فلزات تعلق ندارد ولی چگالی بار الکترونیکی منفی در اطراف فلزات زیادتر و برعکس چگالی بار مثبت در اطراف هیدروژن بیشتر است. از این رو در طرف فلزات اضافه بار منفی و در طرف هیدروژن اضافه بار مثبت ظاهر می شود و در نتیجه فلزات قطب منفی و هیدروژن قطب مثبت را تشکیل می دهد، لذا مولکول حاصل را مولکول قطبی نامند. پیوند به وجود آمده بین دو اتم را پیوند کووالانس یا اشتراکی یا مشخصات یونی، گویند. دو عنصر در دو الکترون باهم مشترک هستند و این اشتراک نزدیکتر به اتم فلزات است تا به اتم هیدروژن. دو عنصر به علت این اشتراک نمی توانند از هم جدا شوند و حال آنکه در مولکول NaF کاملاً از هم جدا و فقط به علت نیروی جاذبه بار مثبت و منفی در کنار هم قرار دارند. (در بحث تفکیک نمکها ملاحظه خواهد شد که مولکول NaF به سهولت به وسیله مولکولهای قطبی آب از هم جدا شده و به صورت یونهای آبپوشیده در می آیند).

در مولکول F_2 یا Cl_2 مولکول نه قطبی است و نه یونی، زیرا بارهای منفی و مثبت در هر دو مولکول به طور مساوی تقسیم شده و دو مولکول با پیوند مشترک و در فاصله مساوی از هسته هر اتم به هم پیوسته اند (چگالی بارهای مثبت و منفی به طور یکنواخت در داخل مولکول تقسیم می شوند). پس نتیجه می گیریم که: اگر مرکز ثقل بارهای مثبت و منفی کاملاً از هم جدا باشند مولکول را یونی و اگر مرکز ثقل بارهای منفی و مثبت برهم منطبق باشند مولکول را غیر قطبی و بالاخره اگر منطبق نباشند مولکول را قطبی گویند.

مولکول	Debye	مولکول	Debye	مولکول	Debye
Cl _۲	۰	CsI	۱۰/۲	C _۲ H _۲	۰
I _۲	۰	HCl _۲	۱/۰۳	CnH _{۲n+۲}	۰
N _۲	۰	H _۲ O	۱/۸۴	CHCl _۳	۱/۰۲
CO _۲	۰	SCL _۲	۰/۶	CH _۳ OH	۱/۶۸
CS _۲	۰	SO _۲	۱/۶	CH _۳ OOH	۱/۷۳
CCl _۴	۰	AsCl _۳	۲/۱	C _۶ H _۶	۰
SF _۶	۰	NH _۳	۱/۴۶	C _۶ H _۶ CH _۳	۰/۳۷

جدول (۹-۳) گشتاور دو قطبی چند مولکول مختلف.

پیوندهای دو گانه اتم کربن در روی خط مستقیمی واقع شده و طول دو پیوند کاملاً مساوی یعنی مولکول آرایش قرینه دارد و با وصف آنکه هرکدام از پیوندهای دو گانه C=O و C=S قطبی می‌باشند، ولی به علت قرینه بودن، برآیند گشتاور دو قطبی مولکول صفر است. به کمک گشتاور دو قطبی می‌توان پی به آرایش هندسی مولکول برد. به عنوان مثال در مورد مولکول (S_۲) اگر آرایش هندسی مولکول مثلاً به صورت $\text{C} \begin{matrix} // \\ \backslash \end{matrix} \text{S}$ باشد مولکول دارای گشتاور دو قطبی است ولی با مطالعه مولکول متوجه شده‌اند که گشتاور دو قطبی مولکول CS_۲ صفر است، نتیجه اینکه آرایش هندسی این مولکول باید قرینه و خطی یعنی به صورت S=C=S باشد.

مولکول آب آرایش خطی نداشته و پیوندهای H-O-H در مولکول آب به مقدار زیاد قطبی می‌باشد و به همین جهت مولکول آب گشتاور دو قطبی قابل ملاحظه‌ای دارد.



شکل (۳-۳) گشتاور دو قطبی و زاویه پیوند در مولکول آب

چ) خواص فیزیکی پیوند Bond Properties

نوع پیوند مولکول مشخص کننده صفات مولکول می‌باشد. نقطه جوش و نقطه ذوب از مشخصاتی هستند که مستقیماً مربوط به نوع پیوند است. مثلاً برای سه مولکول HF و FF و NaF نقطه جوش و نقطه ذوب بر حسب درجه سانتی‌گراد داده شده است.

	NaF	HF	FF
نقطه ذوب	۹۹۵	-۸۳	-۲۱۸
نقطه جوش	۱۷۰۷	+۲۰	-۱۸۷

جدول (۱۰-۳) مقایسه نقطه ذوب و جوش سه مولکول FF و HF و NaF

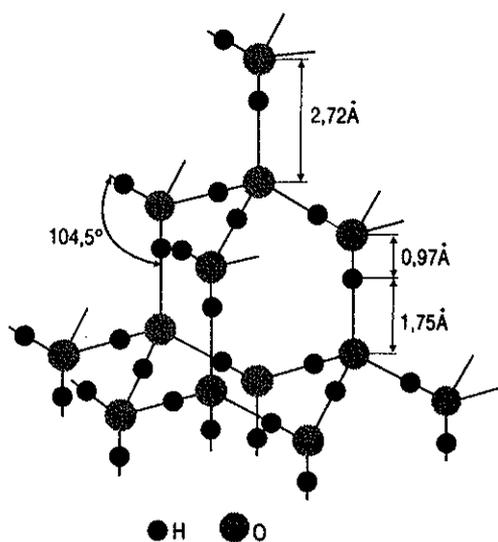
می‌بینیم در NaF که یک مولکول یونی است نقطه ذوب و نقطه جوش خیلی بالا و حال آنکه در HF که مولکول قطبی یا نیمه یونی است خیلی پایین‌تر و بالاخره در FF که مولکول غیرقطبی است به مراتب پایین‌تر از دو مولکول قبلی است.

در مولکولهای پیچیده بهتر است مشخصات عمومی مولکول را در نظر بگیریم. مثلاً در مورد SO_3 که پیوند یونی ندارد نقطه ذوب ۱۷ درجه سانتیگراد و حال آنکه در مولکول Na_2SO_4 پیوند بین SO_4 و سدیم یعنی O-Na پیوند یونی بوده و نقطه ذوب به $885^\circ C$ می‌رسد.

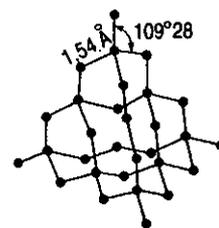
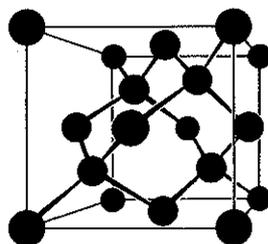
نقطه جوش و نقطه ذوب و درجه تفکیک یک مولکول علاوه بر اینکه به نوع پیوند یا اتصال بستگی دارد به پیوندهای ثانوی و نیروهای بین مولکولی نیز وابسته است. به علت پیوندهای مختلف اجسام را می‌توان به چهار دسته تقسیم کرد:

۱. شبکه یا ساختار اتمی: در رئوس شبکه سه بعدی بلور اتمهای منفرد قرار گرفته‌اند، این اتمها به وسیله پیوند کووالانس مطلق یا یکدیگر پیوند شده‌اند شکل a (۳-۴). تمام پیوندها مساوی و برابرند و باید در نظر داشت که کلیه بلور، مولکول واحد و عظیمی می‌باشد. اجسامی که چنین آرایشی دارند معمولاً سخت بوده و نقطه ذوب بسیار بالا دارند، زیرا پیوند کووالانسی، کلیه اتمهای موجود در بلور را به یکدیگر پیوند داده است. به‌عنوان بهترین مثال به عنوان شبکه اتمی، می‌توان الماس یا بلور ژرمنیم و یا بلور سیلیسیم را نام برد.

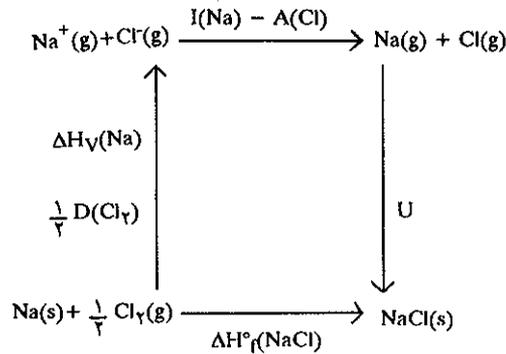
۲. شبکه یا ساختار مولکولی: از مشخصات چنین ساختاری می‌توان وجود مولکولهای پیوندی قطبی یا غیرقطبی را در رئوس شبکه بلوری جسم یادآور شد. این مولکولها منحصرأ به وسیله نیروی بین مولکولی یا یکدیگر در تماس هستند. شکل b (۳-۴). به علت ضعیف بودن نیروی پیوند مولکولها به هم، نقطه ذوب پایین داشته و سختی آنها نیز کم می‌باشد. گاهی ممکن است شبکه مولکولی منحصرأ از اتمهای منفرد تشکیل شده باشد، (مثل گازهای نادر) یا وجود این شبکه بلوری همیشه مولکولی نامیده می‌شود. به عنوان مثال شبکه مولکولی می‌توان یخ و یا ترکیبات آلی را نام برد.



شکل b (۳-۴) شبکه مولکولی (یخ)



شکل a (۳-۴) شبکه اتمی (الماس)



شکل (۶-۳) مراحل مختلف تشکیل سدیم کلرید

به عنوان توجیه چگونگی پیدایش پیوند شیمیایی، گفته شد که دلیل به وجود آمدن پیوند شیمیایی عبارتست از تمایل به تشکیل لایه‌های هشت تایی کامل. آیا این توجیه درست است؟

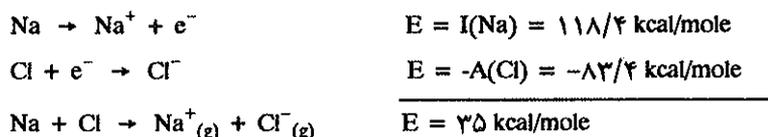
مرحله اول: تبدیل مستقیم عناصر تشکیل دهنده به ترکیب (مرحله تبدیل مستقیم).
 مرحله دوم: که در سه قسمت فرضی صورت می‌گیرد و نتیجه همان ترکیب مرحله اول است. اگر بقای انرژی را در نظر بگیریم انرژی آزاد شده در مرحله تبدیل مستقیم عناصر به ترکیب مورد نظر باید برابر با انرژی آزاد شده در مرحله دوم برای رسیدن به همان ترکیب که در سه قسمت مختلف انجام می‌گیرد باشد. در قسمت اول مرحله دوم، فلز سدیم به حالت بخار درآمده و گاز کلر تبدیل به اتمهای کلر می‌گردد. برای انجام این مرحله باید به دستگاه انرژی داد. مقدار انرژی بر حسب مول برای هر نوع از اتمها برابر با مجموع آنتالپی بخار فلز سدیم $\Delta H_{\text{vaporization}}$ و نیمی از انرژی لازم برای تفکیک مولکول کلر به کلر اتمی $[\frac{1}{2}D(\text{Cl}-\text{Cl})]$ می‌باشد. بنابراین، انرژی قسمت اول نشان دهنده پایداری فلز سدیم و مولکول کلر می‌باشد و نیز انرژی آزاد شده حاصل از تشکیل سدیم کلرید را تقلیل می‌دهد. در قسمت دوم اتمهای گازی شکل به یونهای گازی تبدیل می‌گردند. برای انجام این عمل سیستم باید به اندازه انرژی یونش فلز سدیم $I(\text{Na})$ انرژی جذب و مقداری برابر با الکترون خواهی کلر انرژی آزاد نماید. بنابراین، انرژی جذب شده به وسیله سیستم عبارتست از $I(\text{Na}) - A(\text{Cl})$. و بالاخره در قسمت سوم مرحله دوم، یونهای گازی در نتیجه تراکم با یکدیگر شبکه بلوری سدیم کلرید را به وجود می‌آورند. انرژی آزاد شده به وسیله سیستم در این قسمت انرژی شبکه بلوری یونی و یا انرژی پتانسیل سدیم کلرید نامیده می‌شود. این انرژی نمودار پایداری بلور می‌باشد. حال با تفصیل بیشتر طرز تشکیل بلور سدیم کلرید را بررسی می‌کنیم. اگر برای تشکیل بلور سدیم کلرید، فلز سدیم گازی و اتم کلر را انتخاب کنیم با این انتخاب شرایط را محدود به عوامل انرژی مؤثر بر روی پیوند یونی نموده‌ایم و در نتیجه با پیوند سدیم فلزی و پیوند مولکولی کلر کاری نخواهیم داشت.

برای نشان دادن عوامل انرژی‌زا (Energetic) که قدرت پیوند یونی را تعیین می‌کنند، می‌توان تصور کرد که تشکیل سدیم کلرید در سه مرحله صورت می‌پذیرد:

۱. تبدیل اتمهای گازی به یونهای گازی.
۲. تشکیل سدیم کلرید دو اتمی گازی شکل از یونها.

۳. تشکیل بلور یونی.

همچنانکه قبلاً ذکر شد برای تشکیل یون سدیم گازی شکل و یک الکترون می‌بایستی مقداری انرژی برابر با یونش سدیم $118/4 \text{ kcal/mol}$ به هر مول فلز سدیم بدهیم. البته با انتقال این الکترون به اتم کلر مقداری انرژی که برابر با الکترون خواهی کلر ($83/4 \text{ kcal/mole}$) می‌باشد به دست می‌آید، در نتیجه انرژی لازم برای تشکیل یونها از اتمهای گازی به صورت زیر محاسبه می‌شود.



برای تبدیل اتمها به یونها باید ۳۵ کیلوکالری بر مول به هر جفت یون انرژی بدهیم، این نتیجه گیری مفهوم جالبی دارد. به عنوان توجیه چگونگی پیدایش پیوند شیمیایی، گفته شد که دلیل به وجود آمدن پیوند شیمیایی عبارتست از تمایل به تشکیل لایه‌های هشت تایی کامل یا octet. ولی با این محاسبات متوجه شدیم که در سدیم کلرید دو اتم احتیاج به ۳۵ کیلوکالری منحصراً برای تشکیل این لایه هشت تایی دارند. بنابراین، اتمهای عناصر منحصراً میل به تشکیل لایه هشت تایی ندارند زیرا در این مثال دیدیم که باید مقداری انرژی به سیستم بدهیم تا این لایه‌های هشت تایی به وجود بیاید، پس دلیل به وجود آمدن پیوند شیمیایی چیست؟

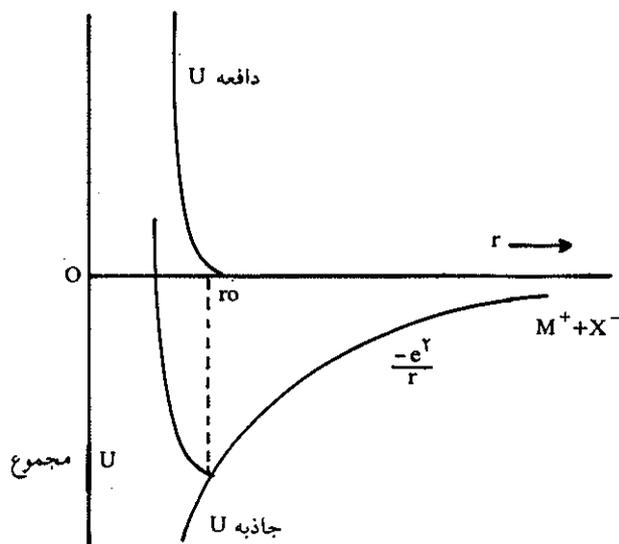
تشکیل یک مولکول سدیم کلرید را از یونهای مربوطه در نظر بگیرید. قانون الکترواستاتیکی کولن نشان می‌دهد که در اثر نزدیک کردن دو ذره باردار (با بار e) و مختلف علامه از بینهایت به فاصله‌ای در حدود r ، مقدار انرژی پتانسیل این دو ذره به اندازه $-e^2/r$ کاهش می‌یابد. شکل (۷-۳) انرژی پتانسیل جذبی را بر حسب فاصله نشان می‌دهد. موقعی که دو یون به مقدار بسیار زیاد به یکدیگر نزدیک شده‌اند الکترونهای خارجی آنها بر روی یکدیگر اثر گذاشته و همدیگر را به شدت دفع می‌کنند، بنابراین نیروی دافعه‌ای متناسب با این عمل به طور ناگهانی نمو می‌نماید.

سهیمه نیروی دافعه و سهیمه نیروی جاذبه بر روی هم مجموع انرژی پتانسیل خالص دو یون را تشکیل می‌دهند، انرژی پتانسیل خالص در فاصله r_0 حداقل مقدار خود را دارد و r_0 عبارتست از فاصله‌ای که یونها یکدیگر را متوقف می‌نمایند که این فاصله را می‌توان طول پیوند در نظر گرفت.

شکل (۷-۳) منحنی انرژی پتانسیل خالص (یا پتانسیل مجموع) را نشان می‌دهد. انرژی پتانسیل یونها در فاصله تعادل منحصراً و با قدری تقریب برابر با سهیمه جاذبه $-e^2/r_0$ می‌باشد. مطالعه مولکول دو اتمی سدیم کلرید گازی شکل فاصله بین هسته‌ای $2/38 \text{ \AA}$ آنگسترم را به دست می‌دهد. بنابراین، انرژی پتانسیل کولن عبارتست از:

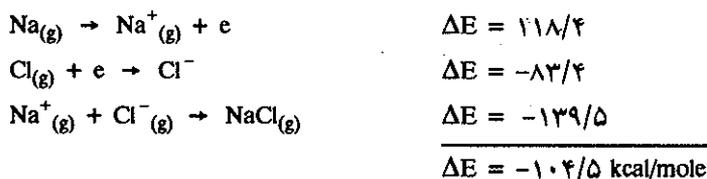
$$\frac{-e^2}{r_0} = \frac{(-4/8 \times 10^{-10} \text{ e.s.u.})^2}{2/38 \times 10^{-8} \text{ cm}} = -9/68 \times 10^{-12} \text{ ارگ}$$

$$-\frac{e^2}{r_0} = -139/5 \text{ kcal/mole}$$



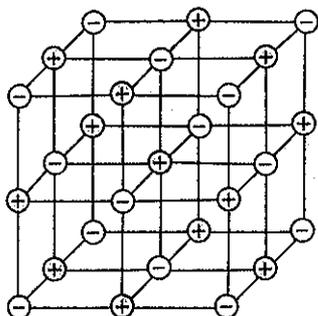
شکل (۳-۷) تغییرات انرژی پتانسیل دو ذره باردار

مشاهده می‌کنیم که با در نظر گرفتن این تعریف انرژی یک مول از مولکول دو اتمی سدیم کلرید به اندازه ۱۳۹/۵ کیلوکالری بر مول کمتر از انرژی یونهای جدا از هم است. بنابراین، برای پیدا کردن انرژی آزاد شده در موقع تشکیل مولکول سدیم کلرید از اتمهای مربوطه در حالت گازی باید این سه مرحله تشکیل را با هم جمع نمود یعنی:

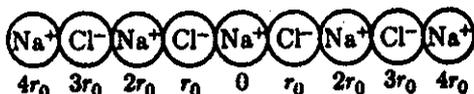


چون تغییرات انرژی منفی می‌باشد، لذا متوجه می‌شویم که انرژی سدیم کلرید حاصل شده به مراتب پایین‌تر از انرژی اتمهای آزاد آنهاست و دلیل پایداری مولکول سدیم کلرید به همین علت است، زیرا حتی اگر تشکیل یونها احتیاج به انرژی داشته باشد چون انرژی پتانسیل حاصله از جاذبه کولنی به مراتب بیشتر است، لذا در موقع تشکیل مولکول دو اتمی مقداری انرژی آزاد می‌شود. اگر چه ممکن است مولکول دو اتمی را در حرارتی بسیار زیاد مطالعه نمود ولی به هر حال این ترکیب یونی در درجه حرارت عادی جامد است با فشار بخار بسیار پایین. حال برای اینکه بدانیم چرا فشار بخار این ترکیبات در حرارت عادی پایین است، مدلی ساده از یک بلور فرضی یک بعدی در نظر می‌گیریم. مجسم کنید که این بلور تشکیل شده از یونهای سدیم (Na^+) و کلرید (Cl^-) که یکی بعد از دیگری در مجاورت هم قرار گرفته‌اند. برای محاسبه انرژی آزاد شده موقع تشکیل این بلور از یونهای گازی، باید در نظر داشت که انرژی پتانسیل کولنی بر روی یک یون سدیم عبارتست از اثر بقیه یونهای موجود در بلور بر روی آن. در آغاز، سهمیه انرژی پتانسیل دو یون کلرید مجاور در فاصله r_0 عبارتست از: $-2e^2/r_0$ در صورتی که سهمیه انرژی پتانسیل دو یون مجاور در فاصله $2r_0$ بر

روی این یون برابر است با $2e^2/2r_0$. علامت مثبت، مشخص کننده نیروی دافعه (بین دو بار مساوی) یونهای سدیم است. با این روش انرژی پتانسیل کلیه بلور که عبارت از مجموع عبارتهای مختلف است، به دست می آید.



توزیع بارها در داخل شبکه بلور سدیم کلرید



$$U = -\frac{2e^2}{r_0} + \frac{2e^2}{2r_0} - \frac{2e^2}{3r_0} + \dots$$

$$U = -\frac{2e^2}{r_0} \left[\left(1 - \frac{1}{2}\right) + \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{4}\right) + \left(\frac{1}{5} - \frac{1}{6}\right) + \dots \right]$$

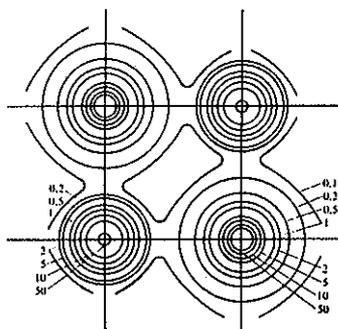
و چون کلیه عبارتهای داخل پرانتز مثبت هستند، لذا مجموع عبارتهای داخل کروشه بزرگتر از $\frac{1}{2}$ (یعنی حاصل جمع اولین پرانتز) می باشد. در نتیجه U یا انرژی پتانسیل کمتر از مقدار $\frac{2e^2}{r_0}$ - و یا قدر مطلق آن بیشتر از $\left(\frac{2e^2}{r_0}\right)$ است. نتیجه اینکه انرژی پتانسیل یک یون سدیم در بلور یک بعدی ضعیفتر از انرژی مولکول دو اتمی سدیم کلرید است. محاسبات فوق را نیز می توان برای یک بلور سه بعدی در نظر گرفت. انرژی حاصل از جاذبه کولنی در تمام شبکه یونی این بلور را می توان به صورت $-\frac{Me^2}{r_0}$ بیان کرد که در آن M ثابت مادلونگ (Madelung) نامیده می شود و مقدار آن بستگی به وضعیت هندسی بلور دارد. در مورد شبکه بلور سدیم کلرید، مقدار M برابر با $1/75$ است، بدین ترتیب اگر بقیه مقادیر موجود در رابطه ثابت باشد، یونهای جامد سدیم کلرید انرژیشان ۷۵ درصد کمتر از انرژی همین یونها در حالت گازی است. این نقصان انرژی در بلور به این علت ظاهر می شود که هر یون سدیم در اثر نیروی جاذبه کولنی به کلیه یونهای کلرید پیوسته می باشد. همچنین این پیوستگی در مورد هر یون کلرید نیز صادق است. فاصله بین هسته های یونهای بلور سدیم کلرید برابر با $2/80 \text{ \AA}$ یعنی به مقدار جزئی بیشتر از فاصله بین هسته های مولکول دو اتمی این جسم می باشد. بنابراین مقدار انرژی کولنی برای شبکه سدیم کلرید عبارتست از:

$$U = -1/75 \frac{e^2}{r_0} = -1/75 \frac{(4/8 \times 10^{-10})^2}{2/8 \times 10^{-8}}$$

$$U = 1/44 \times 10^{-11} \text{ erg}$$

$$U = -2.06 \text{ kcal/mole}$$

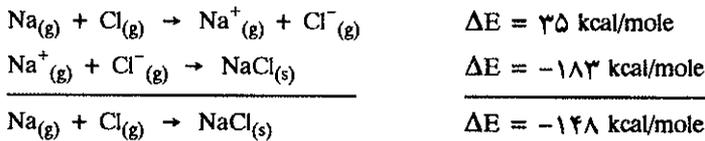
در این محاسبات یونهای سدیم کلرید نقاط هندسی فرض شدند و حال آنکه در حقیقت این یونها نقاط هندسی نبوده و هر یون به وسیله ابرهای الکترونی مربوط به اوربیتالهایش احاطه شده اند. بنابراین، بین یونهای مجاور به هم نیروی دافعه ای به علت تأثیر الکترونیهای دو یون بر روی یکدیگر ظاهر می شود و این نیروی دافعه تقریباً به اندازه ده درصد نیروی شبکه ای بلور را تغییر می دهد و به همین علت است که انرژی حقیقی شبکه بلور سدیم کلرید برابر با 1.83 کیلوکالری بر مول است. اگر این مقدار انرژی یعنی 1.83 کیلوکالری بر مول را با انرژی کولنی محاسبه شده برای مولکول دو اتمی (1.39 kcal/mole) مقایسه کنیم متوجه



نقشه چگالی الکترونی در مولکول NaCl توزیع بارهای الکتریکی در اطراف اتم کلر و سدیم بسیار متفاوت از همدیگر است. در اطراف یون کلر حدود ۱۷۰ الکترون در هر \AA^3 (مکعب آنگسترم) و حال آنکه در اطراف یون سدیم حدود ۷۰ الکترون در هر آنگسترم مکعب است. در حوالی بین دو یون چگالی الکترونی کمتر از $1/10$ الکترون در هر \AA^3 است.

می‌شویم که بلور سدیم کلرید از مولکول دو اتمی آن به مراتب پایدارتر است و به همین دلیل است که فشار بخار بلور سدیم کلرید پایین می‌باشد.

حال که مقدار انرژی آزاد شده در موقع تشکیل سدیم کلرید را از یونهای گازی مربوطه محاسبه کردیم، محاسبه مقدار انرژی آزاد شده در موقع تشکیل سدیم کلرید جامد از اتمهای کلور سدیم گازی بسادگی انجام خواهد گرفت زیرا:



و چون ΔE برای واکنش مجموع منفی است نشانه این است که در موقع تشکیل سدیم کلرید جامد از اتمهای گازی آن انرژی آزاد می‌شود، یعنی سدیم کلرید جامد (بلوری) پایدارتر از اتمهای مربوطه در حالت گازی است و دلیل این پایداری جاذبه کولنی بین یونهای بلور است. بدین ترتیب محاسبه ضرایب انرژی‌زای تشکیل سدیم کلرید از عناصر اولیه پایان می‌یابد. ولی اگر بخواهیم نکته سنجی بیشتر کرده و تأثیر نیروی دافعه ابرهای الکترونی یونهای مجاور به هم را در محاسبه انرژی پتانسیل شبکه بلوری وارد نماییم مطالب مورد بحث ما جالبتر خواهد شد. همان‌طوری که قبلاً گفتیم نیروی دافعه‌ای بین لایه‌های الکترونی یونهای بلور ظاهر می‌شود که طبیعت آن تقریباً شبیه نیروی دافعه Van der Waals (واندروالز) است. بنابراین انرژی پتانسیل بلور بایستی تصحیح شود که عبارت تصحیح کننده آن به صورت زیر می‌باشد:

$$U = -\frac{Me^{\gamma}}{r} + \frac{B}{r^n} \quad (۳-۳)$$

عبارت B/r^n مشخص کننده نیروی دافعه الکترونیهای اتمهای مجاور است که در آن ارزش n بین ۹ تا ۱۲ متغیر بوده و بستگی به نوع یونهای بلور دارد، و B مشخص کننده نیروی دافعه است، که آن نیز برحسب نوع یون متغیر می‌باشد. با وجود این می‌توان B را از عبارت فوق حذف نمود زیرا با دانستن اینکه به ازای ارزشی از r که برای آن بلور پایدارترین حالت را دارد مقدار U مینیمم خواهد بود یعنی موقعی که r به سمت r_0 میل می‌کند U به مینیمم مقدار خود خواهد رسید و از آنجا $dU/dr = 0$ و چنین خواهیم داشت:

$$\frac{dU}{dr} = \frac{Me^{\gamma}}{r^{\gamma}} - \frac{nB}{r^{n+1}}$$

و اگر عبارت سمت چپ رابطه فوق را مساوی صفر قرار دهیم خواهیم داشت:

$$\frac{Me^{\gamma}}{r_0^{\gamma}} - \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0 \quad B = \frac{Me^{\gamma}}{n} r_0^{n-1}$$

که در آن r_0 عبارت از فاصله‌ای است که به ازای آن $\frac{dU}{dr}$ برابر صفر می‌شود. با قرار دادن مقدار B در رابطه (۳-۳) می‌توان ارزش U را به سهولت محاسبه نمود.

$$U = -\frac{Me^{\gamma}}{r_0} + \frac{Me^{\gamma}}{nr_0}$$

$$U = -\frac{Me^{\gamma}}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

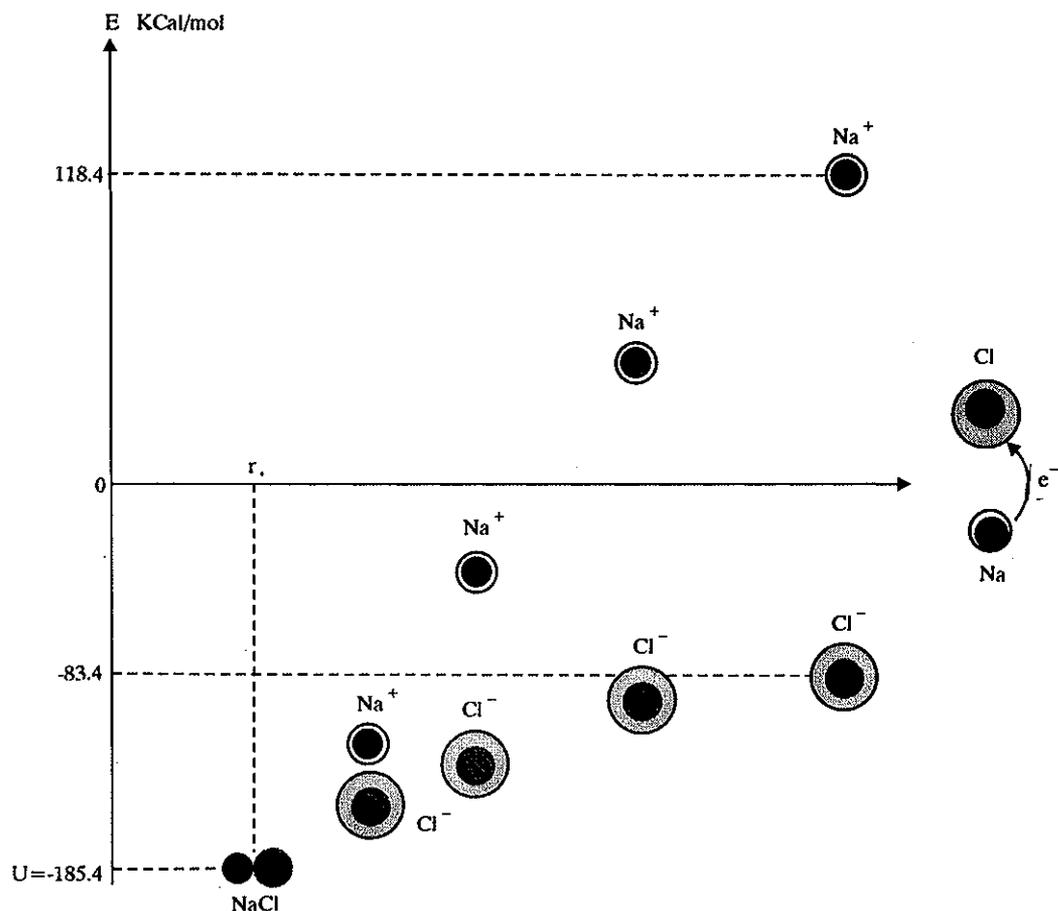
سهیمه نیروی دافعه و سهیمه نیروی جاذبه بر روی هم مجموع انرژی پتانسیل خالص دو یون را تشکیل می‌دهند، انرژی پتانسیل خالص در فاصله r_0 حداقل مقدار خود را دارد و r_0 عبارتست از فاصله‌ای که یونها یکدیگر را متوقف می‌نمایند که این فاصله را می‌توان طول پیوند در نظر گرفت.

از رابطه فوق مقدار انرژی پتانسیل بلور را در پایدارترین حالت (یعنی به ازای فاصله یونی r_0) می توان محاسبه نمود. و چون مقدار متوسط n تقریباً در حدود ۱۰ است، لذا مشاهده می شود که انرژی حقیقی شبکه بلور سدیم کلرید، فقط ده درصد با مقدار اولیه U (محاسبه شده بدون در نظر گرفتن دافعه الکترونها) اختلاف دارد.

$$U = -\frac{Me^Y}{r_0} + \frac{Me^Y}{r_0} \times \frac{1}{10}$$

که در مورد شبکه بلوری سدیم کلرید U برابر است با:

$$U = -206 + 206 \times \frac{1}{10} = -185.4 \text{ kcal/mole}$$



شکل (۳-۷ مکرر) خلاصه ای از داستان تبدیل کلروسدیم به یونهای مربوطه و نهایتاً به کلرید سدیم همراه با تغییرات انرژی پتانسیل و تغییرات حجم اتم به یون.

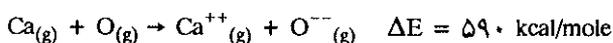
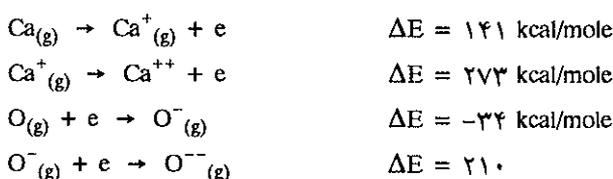
در شکل (۳-۷ مکرر)، نمونه ای از سرگذشت سدیم و کلر که در فاصله بینهایت از هم بوده داده شده است. سدیم به کلر الکترون می دهد در نتیجه تغییرات حجمی و تغییرات انرژی در سیستم به وجود می آید. یون سدیم $118/4$ کیلوکالری انرژی کسب کرده و حال آنکه یون کلر $83/4$ کیلوکالری انرژی از دست می دهد. مجموع این سیستم $118/4 - 83/4 = 35$ کیلوکالری به ازاء هر مول انرژی گرفته است. در اینجا نیروی جاذبه کولنی بر روی دو یون با

بارهای مخالف اثر گذاشته و آنها را به هم نزدیک می‌نماید. نتیجه آن نزول انرژی سیستم است و موقعی که مولکول سدیم کلرید تشکیل می‌شود انرژی مجموعه سیستم در فاصله r_0 از مرکز دو هسته به اندازه $U = -\frac{Me^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$ تنزل می‌یابد و اگر تصور کنیم که اطراف این مولکول تعداد ده مولکول دیگر NaCl قرار گرفته باشد ($n = 10$) در این حال انرژی پتانسیل شبکه سدیم کلرید به اندازه $U = -185/4$ کیلوکالری بر مول تنزل نموده است.

ارزش انرژی پتانسیل به دست آمده از راه نظری (محاسبه) مطابقت کامل با ارزش به دست آمده از راه تجربی دارد. بعد از بیان چگونگی محاسبه انرژی پیوند موادی نظیر سدیم کلرید کار اصلی و اساسی ما تعیین فرمول این مواد است.

برای این کار لازم است فرض کنیم که فرمول به دست آمده دارای کمترین مقدار انرژی پتانسیل است، بنابراین، ترکیبات یونی ممکن آنهایی هستند که پایدارتر از اتمهای گازی شکل عناصر مرکبه اولیه خود می‌باشند. در نتیجه انرژی پتانسیل کولنی حاصل در موقع تشکیل شبکه بلوری باید بیشتر از انرژی صرف شده برای یونهای گازی از اتمهای عناصر متشکله باشد. برای دریافتن رابطه انرژی پتانسیل و تعداد بار یونها، تشکیل اکسید کلسیم جامد را از یونهای گازی آن مطالعه می‌نماییم.

واکنشها و انرژی مصرف شده به قرار زیرند:



در مقام مقایسه با انرژی لازم برای مولکول دو اتمی سدیم کلرید انرژی لازم برای تشکیل مولکول دو اتمی اکسید کلسیم بسیار زیاد است ($18/5$ مرتبه بیشتر). در حقیقت انرژی بسیار زیادی برای کندن دو الکترون از اتم کلسیم لازم است و نیز باید یادآور شد که 176 kcal/mole انرژی لازم است تا ۲ الکترون به اتم اکسیژن پیوسته گردد و در حقیقت بر عکس یون کلرید یون O^{--} گازی ناپایدارتر از O^- است.

حال می‌خواهیم ببینیم که آیا انرژی شبکه‌ای اکسید کلسیم این مقدار انرژی را جبران می‌کند یا نه؟ ثابت مادلونگ (Madelung) برای CaO برابر با $1/75$ است و فاصله بین هسته‌ای $r_0 = 2/4 \text{ \AA}$ و چون تعداد بارهای هر یون دو برابر واحد بنیادی بار الکتریکی است ($2e$)، بنابراین، انرژی شبکه بلور برابر با:

$$U = -\frac{1}{75} \times \frac{(2e)^2}{r_0} = \frac{1/75 \times 4 \times 23 \times 10^{-20}}{2/4 \times 10^{-8}} = -67 \times 10^{-11} \text{ ergs}$$

$$U = -970 \text{ kcal/mole}$$

بنابراین، موقعی که یک مول اکسید کلسیم جامد از اتمهای گازی شکل مربوطه تشکیل می‌شود تغییرات انرژی عبارتست از:

$$590 - 970 = -380 \text{ kcal/mole}$$

تشکیل پیوند بین اکسیژن و کلسیم منحصرأ به منظور رسیدن به لایه هشت الکترونی کامل نیست، زیرا برای به وجود آمدن یونهای O^{--} و Ca^{++} مقدار 590 کیلوکالری برای هر مول انرژی لازم است.

کلسیم و کلر با هم ترکیب می‌شوند و مولکول کلسیم کلرید را به وجود می‌آورند و در این عمل ۳۸۰ کیلوکالری انرژی حاصل می‌شود. انرژی تولید شده حاصل از تبدیل جزئی از جرم کلروکلسیم است.

یعنی در موقع تشکیل بلور کلسیم اکسید جامد ۳۸۰ کیلوکالری به ازای هر مول انرژی حاصل می‌شود، که البته این مقدار تقریبی است و اگر تأثیر نیروی دافعه الکترونیهای یونها را در نظر بگیریم انرژی پتانسیل کولنی بعد از تصحیح به جای ۹۷۰- برابر با ۸۶۲- کیلوکالری بر مول خواهد شد. اگر چه این محاسبات جنبه تقریبی دارند ولی بخوبی نشان می‌دهد که انرژی شبکه‌ای با اضافه شدن بار یونها به مقدار زیاد تغییر خواهد کرد. مسلماً تصور خواهید کرد که در ترکیبات یونی آنها مایلند و سعی دارند حداکثر بار ممکن را دارا شوند. ولی باید گفت که این تمایل محدود می‌شود به انرژی یونش پی در پی آنها که صعودی است. به عنوان مثال برای تشکیل Na^{++} باید مقداری انرژی برابر با مجموع انرژی اولین و دومین یونش سدیم صرف نماییم که مقدار آن عبارتست از:

$$\Delta E = EI_1 + EI_2 = 118 + 1091 = 1209 \text{ kcal/mole}$$

و نیز همانطور که گفته شد برای تشکیل O^{--} باید ۱۷۶ کیلوکالری بر مول انرژی صرف نمود، در نتیجه انرژی لازم برای تشکیل مولکول فرضی و دو اتمی NaO در حالت گازی به صورت زیر محاسبه می‌شود.



$$\Delta E = 1209 + 176 = 1385 \text{ kcal/mole}$$

همانطوری که ملاحظه می‌شود مقدار انرژی لازم برابر با ۱۳۸۵ کیلوکالری بر مول است. حال می‌خواهیم ببینیم که آیا این انرژی در موقع تشکیل مولکول جامد فرضی NaO جبران می‌شود یا نه؟ اگر مشخصات مولکول NaO شبیه اکسید کلسیم باشد طبق محاسباتی که برای کلسیم شد انرژی شبکه‌ای مولکول NaO حداکثر به اندازه ۱۰۰۰- کیلوکالری بر مول خواهد شد، یعنی مجموع انرژی تشکیل NaO جامد، مثبت است و باید در حدود:

$$(1385 - 1000 = 385 \text{ kcal/mole})$$

انرژی صرف نمود تا NaO جامد به دست آید. نتیجه اینکه NaO جامد نسبت به عناصر تشکیل دهنده خود ناپایدارتر بوده و این جسم حاصل نخواهد شد و این تنها به این علت است که انرژی لازم برای تهیه یونهای گازی بیشتر از انرژی حاصل از تشکیل شبکه بلوری این جسم است. برای سایر عناصر قلیایی با دلایلی کاملاً مشابه می‌توان ثابت کرد که این عناصر هرگز در ترکیبی به صورت M^{++} وجود نخواهند داشت زیرا که انرژی یونش دوم کلیه این عناصر بسیار زیاد است. همانطوری که در بخش ساختار اتم گفته شد، عناصر قلیایی یک الکترون در اوربیتالهای S دارند و این الکترون را با کسب مقدار جزئی انرژی از دست می‌دهند ولی برای از دست دادن الکترون دوم باید مقدار بیشتری انرژی به آنها بدهیم، زیرا این عناصر با از دست دادن اولین الکترون به آرایش گاز نادر تناوب ماقبل خود رسیده‌اند و در اینجا ما با انرژی یونش گاز نادری که حتی یک بار هسته‌ای بیشتر دارد سروکار داریم. این است که انرژی یونش دوم این عناصر بسیار زیاد است ولی بر عکس در مورد عناصر قلیایی خاکی، همانطور که می‌دانید این عناصر دو الکترون در اوربیتالهای S دارند و این دو الکترون را با کسب مقداری انرژی از دست می‌دهند. در واقع انرژی یونش اول و دوم آنها زیاد متفاوت از هم نیست و حال آنکه انرژی یونش سوم آنها همان وضعی را دارد که انرژی یونش دوم عناصر قلیایی دارا می‌باشد (مراجعه شود به انرژی یونش صفحه ۷۷). بنابراین، عناصر

اگر واکنش انرژی‌زا نباشد جسم به وجود آمده ناپایدارتر از مواد اولیه خواهد بود و به سهولت به حالت اولیه خود برگشت خواهد نمود.

قلیایی یک بار مثبت و حال آنکه عناصر قلیایی خاکی دو بار مثبت در ترکیبات یونی دارند. ماکزیمم بار مثبتی که یک عنصر می‌تواند داشته باشد محدود به تعداد الکترونها ظرفیتی این عنصر است، در مورد بار منفی یک عنصر نیز تعداد آن به محلهای خالی اوربیتالهای ظرفیتی کم انرژی آن محدود می‌شود. به‌عنوان مثال کلیه اتمهای هالوژنها می‌توانند یک الکترون برای تکمیل اوربیتالهای ظرفیتی p قبول کنند. بنابراین، در این عناصر محل دیگری برای الکترون بعدی وجود ندارد.

اتمهای اکسیژن و گوگرد هر کدام دو محل خالی در اوربیتالهای ظرفیتی p دارند، این اتمها می‌توانند به سهولت دو الکترون کسب کنند، ولی همانطور که قبلاً اشاره شد O^{2-} و S^{2-} منزوی، ناپایدارتر از O^{-} و S^{-} است. با وجود این چون انرژی پتانسیل شبکه‌ای بلورهای ترکیبات یونی آنها به علت دو بار مثبت بسیار کم است، لذا O^{2-} و S^{2-} در این بلورها پایدار خواهند بود، یعنی در واقع انرژی حاصل از تشکیل بلور شبکه‌ای، انرژی صرف شده به وجود آوردن O^{2-} و S^{2-} را جبران می‌کند. برای ازت و فسفر امکان تشکیل یونهایی که سه بار منفی حمل می‌کنند وجود دارد زیرا اوربیتالهای ظرفیتی آنها نیمه پر است. در بعضی ترکیبات نظیر Mg_2N_4 و Mg_2P_4 به نظر می‌رسد که یونهای نیتروژن و فسفور به صورت N^{3-} و P^{3-} وجود داشته باشند. با در نظر گرفتن ناپایداری نسبی S^{2-} و O^{2-} تعجب آور نخواهد بود که اگر نمونه یونها حامل سه بار منفی نادر باشد.

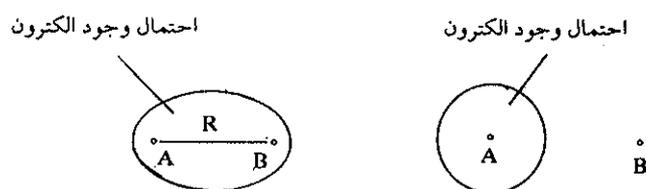
نتیجه: از بحث فوق نتیجه می‌شود که فرمول مولکولی سدیم کلرید در بلور آن به صورت NaCl است و به همین نحو برای کلیه عناصر قلیایی MCl که M یکی از این عناصر می‌باشد و حال اینکه در عناصر قلیایی خاکی فرمول مولکولی ترکیبات یونی آنها XCl_4 است، که X یکی از عناصر قلیایی خاکی می‌باشد.

ب) پیوند اتمی یا کووالانسی مطلق (Covalent Bonds)

پیوند اتمی بین اتمهای مشابه یا اتمهایی که الکترونگاتیوی آنها تقریباً برابر است به وجود می‌آید. قبلاً گفته شد که این نوع پیوند با شرکت دو الکترون امکان پذیر است. این تعبیر برای اولین بار توسط Lewis^۱ و Langmuir^۲ بیان گردید و اجازه داد مشاهدات تجربی بسیاری را در مورد پیوندهای شیمیایی توجیه نمایند، ولی همین تفسیر از لحاظ فیزیکی نظری هم عهد خود قابل قبول نبود و حتی در آغاز قبول نمودن اینکه دو الکترون با بارهای مساوی تمایل به نزدیک شدن به یکدیگر داشته باشند غیر ممکن جلوه گر می‌شد، زیرا نیروی دافعه این دو الکترون سبب افزایش انرژی سیستم حاصل خواهد شد و این خلاف طبیعت و قوانین دافعه کولنی می‌باشد! با وجود این چندی بعد مسأله پیوند اتمی برای اولین بار توسط Heitler^۳ و London^۴ به کمک مکانیک موجی مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه رضایت بخش آن به عنوان موفقیت بزرگی برای مکانیک موجی به شمار رفت. یکی از مشخصات اصلی پیوند یونی، استقلال مرکز ثقل بارهای الکتریکی است. انتقال الکترون اتمی که انرژی یونش آن کم است به اتمی که الکترون خواهی زیاد دارد تولید دو یون

مخالف نموده که این دو یون طبق جاذبه کولنی بلور پایداری را به وجود می آورند. با وجود این توصیفی به این سادگی قادر نیست پیوند محکمی را که بین مولکولهای دو اتمی با هسته های یکسان نظیر: H_2, N_2, O_2, Cl_2 وجود دارد توجیه کند. در مثالهای فوق دو اتمی که به هم پیوند شده اند انرژی یونش و الکترون خواهی مساوی دارند و به نظر نمی رسد که امکان انتقال بار دایمی از اتمی به اتم دیگر وجود داشته باشد. همانطوری که قبلاً گفته شد، خواص این مولکولها نشان می دهد که الکترونها به صورت قرینه بین دو هسته تقسیم شده اند. در واقع شرکت دو طرفه الکترونهاى ظرفیتی سبب این پایداری است. مولکولهای فوق به عنوان نمونه مشخص کننده پیوند کووالانس هستند. در اینجا، به دقت طرز این تشریح مساعی بین دو اتم و دلیل به وجود آمدن پیوند شیمیایی را تشریح می کنیم.

ساده ترین نمونه واقعی پیوند کووالانس پیوند مولکولی بین دو اتم هیدروژن است، که این پیوند با شرکت الکترونهاى ۱s دو اتم هیدروژن تشکیل می شود. با وجود این ساده ترین نمونه مولکولها، مولکول یون هیدروژن (H_2^+) است که در اثر تخلیه الکتریکی در هیدروژن به وجود می آید. پیوند در مولکول اخیر منحصراً به کمک یک الکترون به وجود آمده یا به عبارت دیگر یک الکترون، هسته های دو اتم هیدروژن را به هم پیوند می دهد. پیوند در مولکول یون H_2^+ حقیقتاً محکم است، زیرا انرژی تفکیک این پیوند ۶۴ کیلوکالری بر مول و طول پیوند برابر با ۱/۰۷ آنگسترم بوده، که مشابه مشخصات پیوندهای کووالانس دیگر می باشد. به علت سادگی H_2^+ می توان ساختار الکترونی آن را به کمک مکانیک موجی تشریح کرد. بنابراین، باید به کمک مکانیک موجی، تابع موج مربوط به سیستمی متشکل از دو هسته A و B (در فاصله R) پیوند شده با یک الکترون را به دست آورد (شکل ۸-۳ سیستم I). سپس باید ثابت نمود که انرژی سیستم فوق کمتر از انرژی سیستمی متشکل از یک اتم هیدروژن (A) و یک هسته اتم هیدروژن (B) مجزا از هم است (شکل ۸-۳ سیستم II).



شکل (۸-۳)

بدین منظور باید معادله شرودینگر را در دو سیستم دانست. ولی در اینجا منحصراً به کمک معادله شرودینگر (مربوط به اتم هیدروژن) و دانستن اینکه علاوه بر انرژی پتانسیل $V(r, \theta, \phi)$ در سیستم I، عبارتهای $-e^2/r_A$ و $-e^2/r_B$ و $+e^2/R$ نیز وجود دارند، مسأله را مورد بررسی قرار می دهیم.

عبارت $-e^2/r_A$ مربوط به جاذبه موجود بین الکترون و هسته A است.

عبارت $-e^2/r_B$ مربوط به جاذبه موجود بین الکترون و هسته B است.

عبارت $+e^2/R$ مربوط به دافعه موجود بین دو هسته که در فاصله R از همدیگر قرار

دارند.

انرژی پتانسیل مربوط به سیستم II (انرژی پتانسیل اتم هیدروژن)، عبارتست از:

$$V_H = -\frac{e^2}{r_A}$$

و انرژی پتانسیل مربوط به سیستم I (انرژی پتانسیل مولکول یون هیدروژن H_2^+) عبارتست از:

$$V_{H^+} = -\frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R}$$

اگر تراز انرژی سیستم I پایین تر از تراز انرژی سیستم II باشد، می توان گفت پیوند در مولکول یون H_2^+ وجود دارد و R فاصله ای است که به ازای آن انرژی این مولکول یون از اتم هیدروژن کمتر خواهد بود. بنابراین تابع موج Ψ مربوط به متغیرهای r_A ، r_B ، φ ، θ باید طوری باشد که تراز انرژی (E) مربوط به آن کوچکترین مقدار ممکن را داشته باشد. این تابع موج، دیگر نمودار یک اوربیتال اتمی مشابه 1s نیست، زیرا الکترون مربوط به دو هسته A و B بوده و در اطراف این دو هسته تحول می کند. بنابراین، باید اوربیتالی دیگر که ما آن را اوربیتال مولکولی می نامیم وجود داشته باشد.

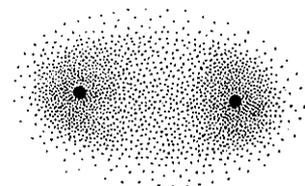
متأسفانه روش ریاضی مطمئنی که بتوان به کمک آن تابع موج مولکولی را مشخص و به حل معادله شرودینگر منجر شود، در دست نیست. لذا باید تصویر ساده و حتی الامکان مشابه مشخصات موجود در معادله شرودینگر در نظر گرفت. باید تابع موج را به نحوی انتخاب کرد که، ارزش انرژی و فاصله بین اتمهای منتهی از حل آن تا حد ممکن نزدیک به ارزشهای تجربی این دو کمیت باشد. مدلهای فیزیکی که بدین منظور در نظر گرفته شده قانع کننده تر می باشند.

در مورد مولکول یون H_2^+ یک تابع موج مولکولی ساده که متشکل از ترکیب خطی اوربیتالهای اتمی 1s اتمهای هیدروژن (A و B) است پیشنهاد می کنند^۱.

اوربیتال 1sA مربوط به اتم هیدروژن متشکل از الکترون و هسته A است. اوربیتال 1sB مربوط به اتم هیدروژن متشکل از الکترون و هسته B می باشد. هنگام بحث درباره آرایش اوربیتالها متوجه شدیم که اوربیتال 1s معرف پایین ترین تراز انرژی اتم هیدروژن است. بنابر این عاقلانه تر این است که قبول نماییم ترکیب دو اوربیتال 1s منجر به پیدایش پایین ترین تراز انرژی مولکول یون H_2^+ شده است. حال تغییرات انرژی سیستم را به ازاء کاهش R بررسی می کنیم: اگر R خیلی بزرگ باشد، اجباراً الکترون متعلق به یک هسته بوده، و تراز انرژی سیستم E_H خواهد بود ولی موقعی که دو هسته نزدیک به یکدیگر می شوند الکترون در آن واحد به هر دو هسته تعلق می گیرد، در این حال گویند که اوربیتالهای 1sA و 1sB با هم متحد شده تا اوربیتال مولکولی را به نحوی تشکیل دهند که انرژی آن کمترین مقدار ممکن را داشته باشد. مدل ساده ای که پیشنهاد می کنند به صورت زیر است:

$$\Psi = \Psi_{SA} + \lambda \Psi_{SB} \quad (L. C. A. O)$$

۱. روش محاسبه اوربیتالهای مولکولی که عبارت از در نظر گرفتن ترکیب خطی اوربیتالهای اتمی است، امروزه برای حل تعداد زیادی از مسائل مربوط به شیمی ساختمانی متداول شده و به اسم اختصاری L. C. A. O معرفی می شود. (Linear Combination of Atomic Orbitals)

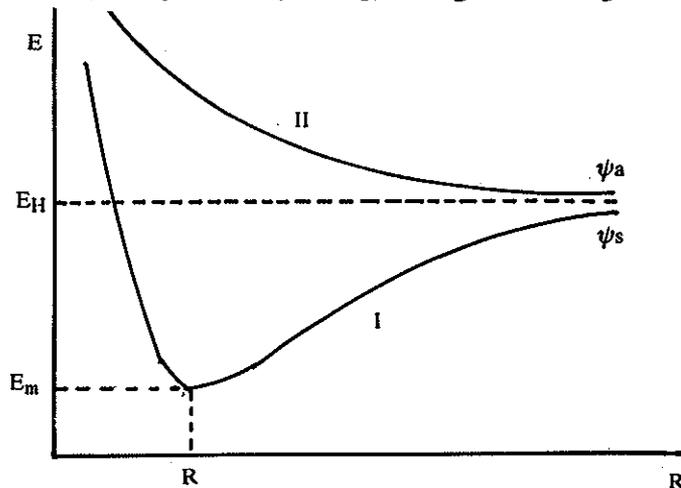


احتمال وجود الکترون در مولکول یون H_2^+

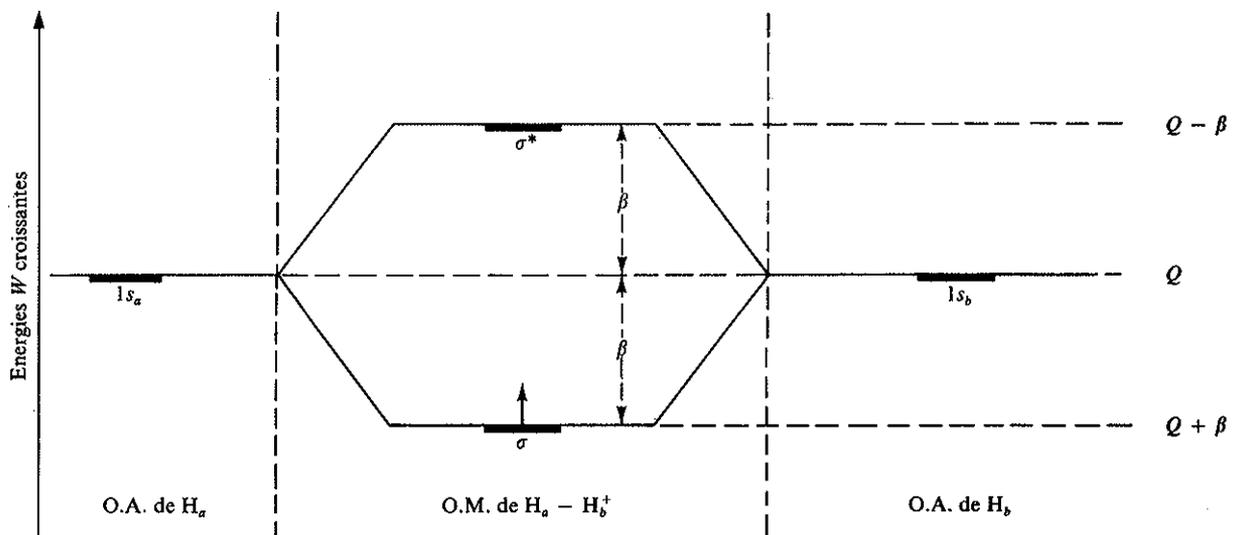
ضریب λ تفسیر کننده امکان تشکیل اوربیتال، یا به عبارت دیگر میزان قطبیت Polarity اوربیتال مولکولی است. با قرار دادن تابع اخیر در معادله شرودینگر و محاسبه انرژی سیستم، مشاهده می شود که تابع به ازای $\lambda^2 = 1$ دارای مینیمم است، که از آنجا $\lambda = \pm 1$ به دست می آید. بنابراین، باید دو اوربیتال وجود داشته باشد که تابع موج برای آنها عبارتست از:

$$\Psi_{\alpha} = \Psi_{SA} - \Psi_{SB} \quad \text{و} \quad \Psi_{\beta} = \Psi_{SA} + \Psi_{SB}$$

اوربیتالهای فوق از اتحاد اوربیتالهای $1s_A$ و $1s_B$ تشکیل شده اند. طبق این مدل موقعی که دو هسته به هم نزدیک می شوند، تراز انرژی سیستم نزول می نماید تا بالاخره به یک مینیمم برسد، شکل (۳-۹) منحنی I. در این حال گویند که الکترون اوربیتال را Ψ_S اشغال کرده است.



$$W[\Psi(\sigma)] = Q + \beta$$

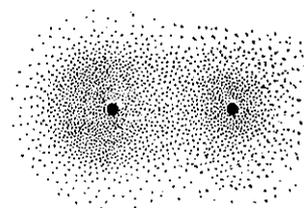


شکل (۳-۹) ترازهای انرژی در اوربیتالهای اتمی (A.O) اتمهای هیدروژن و اوربیتال مولکولی (MO) مولکول H_2^+ .

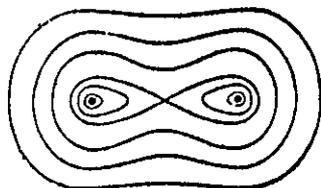
موقعی که دو هسته به هم نزدیک می‌شوند، تراز انرژی سیستم به‌طور مداوم صعود می‌کند. شکل (۳-۹) منحنی II. در این حال گفته می‌شود که الکترون، اوربیتال Ψ_α را اشغال کرده‌است.

بنابراین، مشاهده می‌شود که اوربیتال Ψ_0 تشکیل پیوند بین H و H^+ را می‌سازد، لذا این اوربیتال را اوربیتال پیوندی Bonding گویند. و فاصله R طول پیوند است، که به ازای آن مولکول مینیمم انرژی را دارد. اوربیتال Ψ_α تشکیل پیوند بین H و H^+ را غیرممکن می‌سازد، زیرا همانطور که گفته شد اگر الکترون در این اوربیتال قرار گیرد انرژی سیستم افزایش خواهد یافت. اوربیتال اخیر را اوربیتال ضد پیوندی یا Antibonding گویند.

موقعی که احتمال وجود الکترون را در فضا برای تابع Ψ_0 مطالعه می‌کنیم، متوجه می‌شویم که احتمال وجود الکترون در نواحی بین دو هسته ماکزیمم است. شکل (۳-۱۰) احتمال وجود یا خطوط تراز چگالی الکترونی ثابت را، در سطحی که دو هسته در آن قرار دارند نشان می‌دهد.

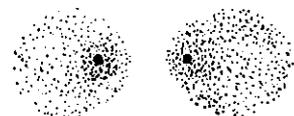


احتمال وجود الکترون در اوربیتال مولکولی پیوندی.

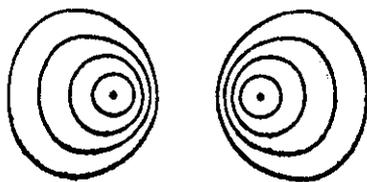


شکل (۳-۱۰) اوربیتال مولکولی پیوندی یا توزیع بار الکتریکی در حالت Ψ_0

برعکس موقعی که احتمال وجود الکترون را برای اوربیتال ضد پیوندی (یعنی تابع Ψ_α) مطالعه می‌کنیم، احتمال وجود الکترون در نواحی بین دو هسته مینیمم است. شکل (۳-۱۱) احتمال وجود الکترون را در اوربیتال ضد پیوندی نشان می‌دهد.



احتمال وجود الکترون در اوربیتال مولکولی ضد پیوندی.



شکل (۳-۱۱) اوربیتال ضد پیوندی یا توزیع بار الکتریکی در حالت Ψ_α

توزیع بار الکتریکی در اوربیتالهای (Ψ_0) و (Ψ_α) را می‌توان به دو روش معمولی زیر تفسیر کرد:

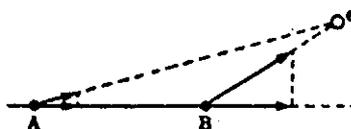
به کمک اصلی عمومی، به نام قضیه ویریال Virial Theorem می‌توان تجزیه دقیقی از چگونگی تغییرات انرژی سیستم در موقع تشکیل پیوند کووالانس نمود. بنابراین قضیه، در سیستمی که از قانون کولن تبعیت می‌کند رابطه انرژی پتانسیل متوسط با انرژی جنبشی متوسط به صورت $\bar{E}_p = -2\bar{E}_e$ می‌باشد. انرژی مجموع سیستم عبارتست از $\bar{E} = \bar{E}_e + \bar{E}_p$

که با استفاده از قضیه ویریال می توانیم بنویسیم:

$$\bar{E} = \bar{E}_c + \bar{E}_p = -\bar{E}_c = \frac{1}{2} \bar{E}_p$$

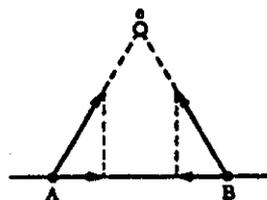
موقعی که دو اتم برای تشکیل پیوند به هم نزدیک می شوند، انرژی مجموع این دو اتم چیست؟ اگر پیوند پایدار باشد، انرژی مجموع باید نزول نماید و یا (ΔE) تغییرات انرژی منفی باشد. بنابر رابطه فوق ΔE مربوط است به تغییرات انرژی پتانسیل متوسط یعنی $\Delta E = \frac{1}{2} \bar{E}_p$ ، اگر ΔE منفی است، اجباراً ($\Delta \bar{E}_p$) تغییرات انرژی پتانسیل باید منفی باشد. بدین ترتیب تشکیل پیوند کووالانس باید با نزول انرژی سیستم توأم باشد یعنی در واقع همانطوری که قبلاً گفته شد الکترونهايي که به شرکت گذارده شده اند بیشتر اوقات در فاصله نزدیکی از دو هسته و در بین این دو هسته وجود دارند.

روش دیگر برای نشان دادن تمایل الکترون اشتراکی به پیوند دو هسته، این است که نیروی وارده از طرف الکترون به هسته را در نظر بگیریم. همانطور که شکل (۳-۱۲) نشان می دهد الکترونی که در یک نقطه غیر مشخص نسبت به دو هسته قرار دارد نیرویی برابر با e^2/r_n^2 به هسته نزدیک به خود وارد می نماید، که مقدار آن بیشتر از نیرویی است که به هسته دورتر (e^2/r_i^2) وارد می سازد. اگر این نیروها را بر روی محور افقی بین دو هسته تصویر کنیم متوجه می شویم، که الکترون سعی دارد هسته ها را در جهت محور بین هسته ای با نیروی متفاوتی جذب کند شکل (۳-۱۲). اختلاف این دو نیرو طوری است که می خواهد دو هسته از یکدیگر جدا باشند.



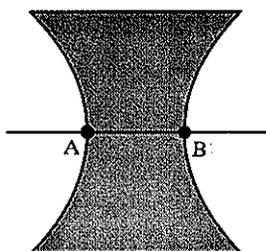
شکل (۳-۱۲) نمودار نیروی الکترون بر روی دو هسته که سبب جدا شدن آنها از هم می شود.

بنابراین در لحظاتی که الکترون در خارج دو هسته قرار دارد نیروی وارده اش به دو هسته صرف مخالفت با تشکیل پیوند می گردد، ولی لحظاتی که در بین دو هسته قرار دارد نیروی آن صرف پیوند دو هسته می گردد. شکل (۳-۱۳) این موضوع را تشریح می کند.



شکل (۳-۱۳) نمودار نیروی الکترون بر روی دو هسته که سبب نزدیکی آنها به هم می شود.

شکل (۳-۱۴) سطح هدلولی این دو ناحیه را از هم جدا می سازد. زمانی که الکترون در ناحیه هاشوره قرار دارد، نیرویش صرف اتحاد دو هسته و برعکس زمانی که در خارج این



شکل (۱۴-۳) سطح محدود برای الکترون پیوندی (Ψ_g).

سطح است نیرویش صرف جدایی دو هسته می شود. از مقایسه این سطح محدود با توزیع چگالی الکترونی در H_2^+ مشاهده می کنیم، که پیوند مادامی تکمیل است که الکترون بین دو هسته مدت زمان بیشتری وجود داشته باشد.

پ) مولکول هیدروژن

ثبات مولکول یون H_2^+ نتیجه اشتراک یک الکترون در اوربیتال پیوندی می باشد. با وجود این تشکیل پیوندهای کووالانس با شرکت دو الکترون با اسپین های مخالف انجام می گیرد و در واقع جفت شدن دو الکترون برای به وجود آوردن پیوند کووالانس، یکی از فرضیه های نظریه ظرفیتهاست. چرا باید اسپین الکترونهايي که در پیوند شرکت می کنند متفاوت باشد؟ برای جواب به این سؤال باید پیوند مولکول H_2 را بر طبق اصل طرد پاولی مطالعه نماییم.

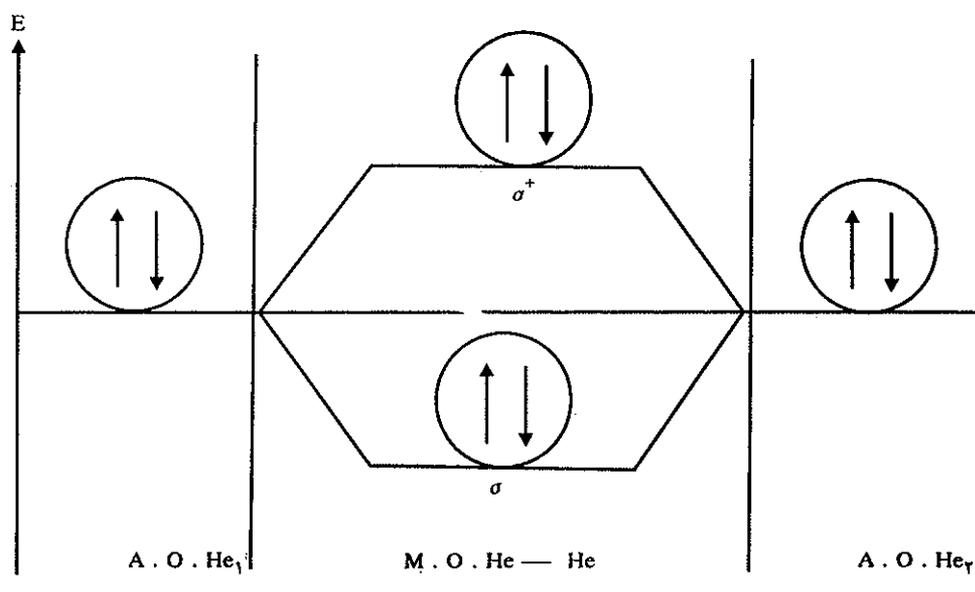
طبق این اصل در یک اتم دو الکترون نمی توانند اعداد کوانتایی کاملاً مشابه داشته باشند. در مبحث ساختار الکترونی اتم، گفتیم که دو الکترون موقعی می توانند اوربیتالی را اشغال کنند که اسپینهای آنها مخالف باشد. در اینجا نیز تأکید می کنیم که اصل طرد پاولی در مورد یک اوربیتال مولکولی صادق است، یعنی درحقیقت یک اوربیتال متشکل از دو الکترون با اسپینهای مخالف است.

عیناً شبیه ساختار الکترونی اتم که از اوربیتالهای اتم هیدروژن اقتباس می شد. در اینجا نیز می توان اوربیتال مولکولی H_2^+ را مبدأ قرار داده و سایر اوربیتالهای مولکولی را نسبت به آن توجیه نمود. بنابراین می توان مولکول H_2 را به کمک آرایش H_2^+ تشریح نمود. بدین ترتیب که الکترون را در اوربیتالهای مولکولی قابل دسترس مولکول یون H_2^+ قرار می دهیم. در مورد H_2^+ دو اوربیتالهای مولکولی شناخته شد، اوربیتال مولکولی پیوندی bonding با انرژی بسیار ضعیف و دیگر اوربیتال ضد پیوند antibonding با انرژی بیشتر. برای تشکیل مولکول H_2 اولین الکترون مسلماً اوربیتال مولکولی پیوندی را اشغال می کند، ولی دومین الکترون اگر اسپینش شبیه اولین الکترون باشد بنابر اصل طرد پاولی نمی تواند در اوربیتال پیوندی مستقر شود، لذا بناچار باید اوربیتال ضد پیوندی را اشغال نماید. همانطور که قبلاً گفته شد اوربیتال ضد پیوندی حالت تحریکی مولکول را داشته و ناپایدار بوده و سبب تجزیه مولکول می شود. ولی بر عکس اگر اسپین دومین الکترون متفاوت از اولی باشد این الکترون نیز اوربیتال پیوندی را اشغال می کند و در نتیجه مولکول پایدار H_2 حاصل

می‌شود. در این حالات اولاً اصل طرد پاولی رعایت شده و در ثانی دو الکترون هریک به نوبه خود سعی به استحکام پیوند را دارند و دلیل واضح این امر انرژی و طول پیوند در مولکول H_2 است، زیرا برای تفکیک مولکول H_2 باید 104 کیلوکالری بر مول انرژی صرف نماییم و حال آنکه در مورد H_2^+ برای تفکیک مولکول نصف این مقدار است و نیز فاصله بین هسته‌ها یا طول پیوند در مولکول H_2 برابر با 0.74 آنگسترم در صورتی که در مورد مولکول یون H_2^+ برابر با $1/07$ آنگسترم است. بنابراین، متوجه می‌شویم که در مولکول H_2 پیوند محکمتر و در واقع دو الکترون می‌توانند به خوبی دافعه هسته‌ای مولکول را خنثی کرده و حتی این دو هسته را به هم نزدیک نمایند. به علاوه به این ترتیب متوجه اشتراک دو الکترونی دو اتم شدیم. ولی آیا می‌توانیم از دلایل فوق در مورد پیوند اتمهای هلیم نتیجه بگیریم؟

جواب این سؤال ساده است و نتیجه جالبی دربردارد.

تشکیل مولکول فرضی He_2 را از دو هسته و چهار الکترون در نظر بگیرید. حال این الکترونها را در اوربیتالهای مولکولی دو اتم قرار دهید. دو الکترون اول با اسپینهای مخالف در اوربیتال پیوندی ψ_+ که انرژی بسیار ضعیفی دارد قرار می‌گیرند و حال آنکه الکترون سوم و چهارم باید اوربیتال ضد پیوندی (ψ_-) را اشغال نمایند. نتیجه اشتراک دو الکترون در اوربیتال پیوندی و دو الکترون در اوربیتالهای ضد پیوندی، عدم تشکیل پیوند است لذا پیوند تشکیل نخواهد شد شکل (۱۵-۳).



شکل (۱۵-۳) مقایسه ترازهای اوربیتالهای اتمی و ضد پیوندی با ترازهای اوربیتال پیوندی

آزمایشها نشان می‌دهند که تأثیر اوربیتال ضد پیوندی به مراتب بیشتر از اوربیتالهای پیوندی است، یعنی در واقع علاوه بر این که پیوند به وقوع نخواهد پیوست دو اتم در فاصله‌ای حدود $2/5$ آنگسترم همدیگر را با نیروی دافعه بسیار زیادی دفع می‌کنند.

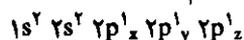
ت) اوربیتالهای اتمی و مولکولی Atomic and Molecular Orbitals

مطالعه آرایش الکترونی مولکولهای مختلف وجود اوربیتالهای مولکولی متنوع و متفاوت از هم را نشان می‌دهد، که بناچار باید این اوربیتالها را برحسب نوع آنها دسته‌بندی نمود. زیرا تفاوت آنها تنوع در خواص شیمیایی ترکیبات را سبب می‌شود. برای تعریف اوربیتالهای مولکولی باید سه مرحله را در نظر گرفت:

اولین مرحله تشخیص نوع اوربیتال است. بنابراین، اوربیتالها ممکن است پیوندی یا ضد پیوندی باشند.

مرحله دوم تشخیص توزیع عمومی الکترون در داخل اوربیتال است. در موقعی که راجع به احتمال وجود الکترون در اوربیتال پیوندی H_2^+ بحث می‌کردیم، متوجه شدید که، اوربیتال تشکیل شده از یک سیلندر قرینه و خطی که از دو هسته عبور می‌نماید، یکی از محورهای قرینه طبیعی برای توزیع الکترون است. اوربیتالهای مولکولی پیوندی که تقارن سیلندری دارند σ نامیده می‌شوند و نیز اوربیتالهای مولکولی ضد پیوندی که تقارن سیلندری دارند σ^* نامیده می‌شوند.

مرحله سوم عبارت از تشریح وضعیت اوربیتال بعد از شکسته شدن پیوند است. فرض می‌کنیم مولکول هیدروژن را به اتمهای هیدروژن تفکیک کرده باشیم، موقعی که دو اتم به اندازه کافی از هم فاصله دارند اوربیتال مولکولی تغییر شکل پیدا می‌نماید به نحوی که هر اتم دارای اوربیتال اتمی $1s$ می‌گردند. بنابراین، می‌توان کلیه اوربیتالهای مولکولی را با در نظر گرفتن اوربیتالهای حاصل بعد از تفکیک احتمالی مولکول تفسیر کرد. در نتیجه می‌توان اوربیتالهای مولکول هیدروژن را $1s$ نامید و نیز به همین نحو برای مولکول فلئوژن $2p$ σ یعنی مولکول فلئوژن دارای اوربیتال مولکولی با تقارن سیلندری است و در موقع تفکیک الکترونی که در اوربیتال شرکت کرده‌اند، تبدیل به الکترونها $2p$ اتم فلئوژن می‌گردند. نمایش اوربیتال مولکولی به کمک اوربیتالهای اتمی تشکیل دهنده، در تشریح وضعیت پیوند به ما کمک بسیار مفیدی می‌نماید. زیرا بدین وسیله اوربیتال مولکولی را برحسب اوربیتال اتمی آن تفسیر کرده‌ایم و نیز به ما اجازه می‌دهد که تعداد پیوندهای کووالانس را که یک اتم می‌تواند تشکیل دهد پیش‌بینی نماییم. چون یک اوربیتال مولکولی پیوندی با دو الکترون تکمیل می‌شود، بنابراین، دو اوربیتال اتمی نیمه‌پر برای تکمیل یک اوربیتال مولکولی پیوندی لازم است. لذا تعداد پیوندهای کووالانس که یک اتم تشکیل می‌دهد، باید برابر با تعداد اوربیتالهای نیمه پر ظرفیتی این اتم باشد. به عنوان مثال اتمهای هیدروژن و فلئوژن که هر کدام فقط یک اوربیتال نیمه پر دارند اکثر اوقات بیش از یک پیوند کووالانس نمی‌توانند داشته باشند. اتم اکسیژن دو اوربیتال نیمه پر دارد و بنابراین، در ترکیبات مشخص اغلب بیش از دو پیوند کووالانس ندارد (مثلاً H_2O یا F_2O). همینطور اتم سه اوربیتال نیمه پر داشته و تولید NH_3 و یا NF_3 می‌نماید. اتم کربن این ایده را به نحو جالبی توجیه می‌نماید. در آرایش الکترونی طبیعی کربن بیش از دو اوربیتال نیمه پر به نظر نمی‌رسد (یعنی $1s^2 2s^2 2p^1_x 2p^1_y$)، با وجود این تعداد ما کمزیم اوربیتالهای نیمه کاملی که می‌توان داشته باشد چهار است، زیرا می‌توان آرایش کربن را به صورت زیر تجسم کرد.

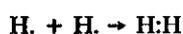


در حقیقت اتم کربن می‌تواند چهار پیوند کووالانس تشکیل دهد: CF_4 ، CCl_4 ، CH_4 . بور نیز مثالی است نظیر کربن، اگرچه این عنصر بیش از یک اوربیتال نیمه پر ندارد

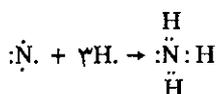
$(2p^1_x)$ و $(1s^2 2s^2 2p^1_x)$ ولی تعداد اوربیتالهای نیمه پر ممکن برای این اتم سه می باشد یعنی: $(2p^1_y)$ بنابراین، تعداد پیوندهای کووالانس یک اتم، بستگی به تعداد ماکزیمم اوربیتالهای نیمه پری دارد که این اتم می تواند دارا باشد. یون NH^+_4 به نظر می رسد که از این قاعده پیروی نمی کند، زیرا برای این یون تصور می شود که ازت چهار پیوند کووالانس داشته و حال آنکه در واقع فقط سه اوربیتال نیمه پر دارد. ولی با در نظر گرفتن این که ازت به صورت N^+ است اشکال بر طرف می شود، زیرا در این حال ازت شبیه کربن شده و بنابراین دارای چهار اوربیتال نیمه کامل $(2p^1_x, 2p^1_y, 2p^1_z)$ است. همینطور برای BH^+_4 و BF^+_4 ، زیرا اگر در نظر بگیریم که بور در این ترکیبات به صورت B^+ است اشکال بر طرف می شود.

ث) نمایش ساختار پیوند به کمک نقطه

روش ساده برای تشریح وضعیت الکترون در مولکول عبارت از استعمال نقطه به جای الکترون است:



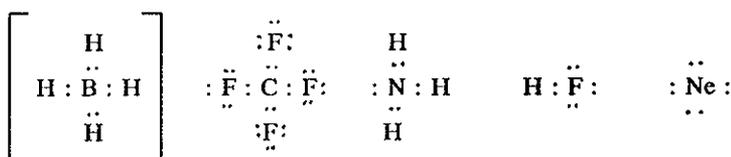
نقاط به کار برده شده در $H:H$ وجود اوربیتال پیوندی مولکول را نشان می دهد. همینطور در $H:\ddot{F}:H$ به نحوی بسیار ساده نمایش می دهد که در مولکول HF یک پیوند دو الکترونی و یا در واقع یک اوربیتال پیوندی و ۶ الکترون آزاد و پیوند نشده وجود دارد. نمایش الکترون به کمک نقاط اهمیت دیگری نیز دارد و آن این که قادر به پیش بینی سریع تعداد پیوندهای دوبله یک اتم می شویم، مثلاً در مورد N_2 : فوراً حدس می زنیم که این اتم می تواند با سه اتم هیدروژن سه پیوند دوبله کووالانس را تشکیل دهد.



این روش معایب بسیاری دارد. اولاً آرایش هندسی مولکول مجسم نمی شود، زیرا ما مولکول آمونیاک را در صفحه نشان داده ایم و حال آنکه آمونیاک آرایش سه بعدی دارد. ثانیاً برای کلیه مولکولها نمی توان یک فرمول مشخصی را در نظر گرفت.

ج) قاعده هشت تایی

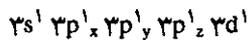
روش نمایش پیوند با لایه های هشت تایی کامل نیز وسیله ای ساده برای نمایش آرایش الکترونی مولکولهاست. این روش نشان می دهد که یک اتم (بغیر از هیدروژن) مایل به تشکیل پیوند برای تشکیل لایه های هشت تایی کامل است مثل:



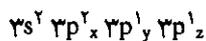
در اینجا نیز مانند حالات قبل تعداد پیوندهای کووالانس ممکن بستگی به تعداد اوربیتالهای نیمه پر دارد و چون بیش از چهار اوربیتال s و p وجود ندارد، موقعی که این

اوربیتالها نیمه پر باشند تعداد الکترونهاى ظرفیتی ماکزیمم برابر ۴ است، لذا حداکثر ۴ پیوند کووالانس می تواند وجود داشته باشد یعنی $2 \times 4 = 8$. این قاعده برای عناصر واقع در تناوب دوم درست ولیکن در مورد عناصر دیگر همیشه صادق نیست. به عنوان مثال فسفر با کلر دو ترکیب تشکیل می دهد، یعنی PCl_3 و PCl_5 ، اولی شبیه NH_3 یا NCl_3 است و از قاعده هشت تایی پیروی می کند. ولی در مولکول PCl_5 اتم فسفر به وسیله ده الکترون احاطه شده است. اگرچه این ترکیب از قاعده هشت تایی تبعیت نمی کند ولی می توان تشکیل آن را بر حسب تعداد الکترونهاى نیمه پر ظرفیتی توجیه کرد.

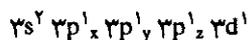
آرایش طبیعی الکترونهاى ظرفیتی در فسفر به صورت $3p^1_x 3p^1_y 3p^1_z 3s^2$ است ولی انرژی اوربیتالهای ۳d به مقدار جزیبی بیشتر از اوربیتالهای ۳p می باشد. به علت جزیبی بودن اختلاف انرژی این اوربیتالها می توان تصور کرد که تعداد اوربیتالهای نیمه پر اوربیتالهای نیمه پر ظرفیتی اتم فسفر پنج است یعنی:



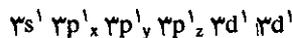
مولکولهای SF_4 و SF_6 نیز از قاعده هشت تایی تبعیت نمی کنند، ولی می توان تشکیل آنها را به صورت فوق تفسیر کرد. آرایش طبیعی گوگرد عبارتست از:



که با این آرایش ترکیبات طبیعی H_2S را تولید می نماید ولی اتم گوگرد می تواند چهار اوربیتال ظرفیتی دارا شود، که آرایش الکترونی آن به صورت زیر:



است و یا شش اوربیتال ظرفیتی به صورت زیر:



دارد. به کمک این دو آرایش می توان تشکیل SF_4 و SF_6 را توجیه نمود. به هر حال متوجه شدیم که فرمول ترکیباتی نظیر H_2O و NH_3 و HF بستگی به تعداد الکترونهاى ظرفیتی نیمه پر این عناصر داشته و در نتیجه نمودار تعداد پیوندهای کووالانسی است که عنصر می توان دارا شود. ولی برای توجیه فرمول ترکیبات CH_4 و BF_3 و PCl_5 و SF_4 و SF_6 باید گفت که، تعداد پیوندهای کووالانس میسر، بستگی دارد به تعداد اوربیتالهای نیمه پر که عنصر می تواند داشته باشد. اگر چه این قاعده اجازه می دهد که تعداد پیوندهای کووالانس ممکن یک عنصر را تفسیر کرد ولی نباید فراموش کنیم، که دلیل اصلی تشکیل پیوند رسیدن به انرژی پایین است.

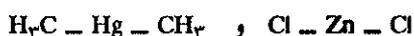
چ) آرایش هندسی مولکولها

زاویه پیوند در یک مولکول نمایش دهنده مینیمم انرژی مولکول است، برای توجیه آرایش هندسی بعضی از مولکولها باید تأثیر تغییرات زاویه پیوند را بر حسب انرژی مولکول تفسیر کرد. گفته شد که پیوند کووالانس عبارت از اشتراک دو الکترون در یک اوربیتال مولکولی پیوندی σ نزدیک و بین دو هسته است. بنابراین، زاویه پیوند فاصله بین دو اوربیتال را مشخص می نماید ولی این فاصله چگونگی انرژی مولکول را تحت تأثیر قرار می دهد. آزمایش نشان می دهد که الکترونها تا سرحد امکان از یکدیگر حذر می نمایند. دو دلیل برایین مدعا وجود دارد. دلیل اولی آن عبارت از همان دافعه دو الکترون نسبت به یکدیگر است، زیرا موقعی که دو الکترون در فاصله نسبتاً زیادی از هم قرار می گیرند انرژی

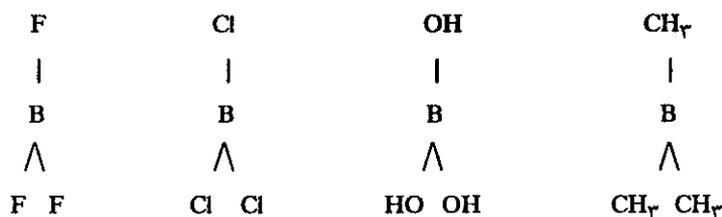
آنها نقصان می‌یابد. ولی دلیل دوم را باید در اصل طرد پاولی جستجو کرد. همان طوری که می‌دانید دو الکترون با اسپینهای موافق نمی‌توانند در یک اوربیتال مستقر شوند. بنابراین، می‌توان اصل طرد پاولی را اینطور توجیه کرد که امکان وجود دو الکترون با اسپینهای یکسان، از همدیگر دوری می‌نمایند. دلیل اخیر دیگر مربوط به بار الکترونها نیست بلکه اصل طرد پاولی است که چنین اقتضا می‌کند. این مشاهدات به ما اجازه می‌دهد که درک کنیم که در هر لحظه رابطه دو جانبه‌ای بین وضعیت الکترون در داخل اتم و مولکول وجود دارد. جیوه کلرید را در نظر بگیرید که از مولکولهای گازی مشخص ($HgCl_2$) تشکیل شده و دارای آرایش خطی $Cl-Hg-Cl$ می‌باشد. در اتم جیوه گازی شکل و منزوی، دو الکترون در اوربیتال ظرفیتی $6s^2$ وجود دارد، همین الکترونها در پیوند شرکت کرده اوربیتال مولکولی σ را در $HgCl_2$ به وجود آورده‌اند. حال می‌خواهیم بدانیم چرا آرایش این مولکول خطی است؟ مشاهده می‌کنیم که آرایش خطی به مولکول اجازه می‌دهد که جفت الکترونها موجود در اوربیتال پیوندی تا سرحد امکان از یکدیگر جدا باشند، بعلاوه الکترونهايي که اسپین مشابه دارند حتی الامکان از یکدیگر جدا هستند یعنی به صورت:



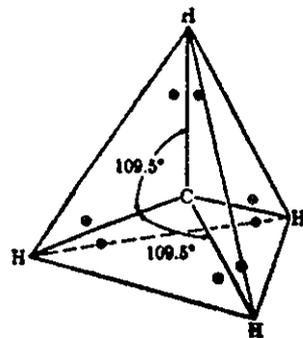
بدین ترتیب آرایش خطی برای جیوه کلرید آرایشی است با انرژی بسیار پایین. در مولکولهای دیگر که منحصراً دو الکترون ظرفیتی پیوند شده در اطراف اتم مرکزی دارند، باید مولکول آرایش خطی داشته باشد، پیوند مولکولهای زیر به این صورت است.



ولی در مورد مولکولهایی که سه پیوند کووالانس و یا سه الکترون ظرفیتی پیوند شده در اطراف اتم مرکزی دارند نظیر:

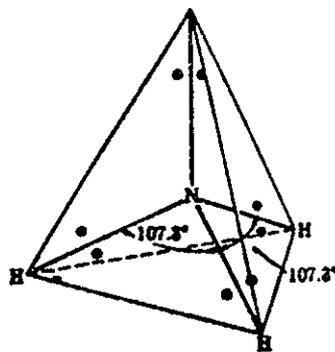


زاویه پیوند 120° درجه می‌باشد. بنابراین اتم بور (B) و سه اتم و یا مولکولی که به آن پیوند شده‌اند در صفحه قرار دارند. با قدری تفکر پی می‌برید که این تنها آرایشی است که می‌تواند سه جفت الکترون پیوند شده را تا سرحد امکان از همدیگر دور نگهدارد. در مولکول متان، چهار پیوند در اطراف اتم مرکزی کرین وجود دارد. اگر اوربیتالهای پیوندی در رئوس یک چهار وجهی منظم قرار گیرند دافعه الکترواستاتیکی الکترونها بر روی هم به مقدار مینیمم می‌رسد و نیز الکترونهايي که اسپین مشابه دارند به مقدار حداکثر از یکدیگر دور خواهند بود شکل (۱۶-۳). مولکولهای NH_4^+ و CCl_4 و SiF_4 نیز آرایش چهار وجهی دارند. آمونیاک مولکولی است پیرامیدی که زاویه پیوند در آن برای $H-N-H$ برابر با 107° بوده که تقریباً برابر با زاویه $H-C-H$ در متان است ($109/5^\circ$). آرایش مولکول آمونیاک را چگونه



شکل (۳-۱۶) آرایش مولکول CH_4

می‌توان تفسیر کرد؟ در مولکول آمونیاک چهار جفت الکترون دویله (سه جفت الکترون پیوند شده و یک جفت الکترون ظرفیتی) در اطراف اتم مرکزی قرار دارند. همانطور که از شکل (۳-۱۷) پیداست سه جفت الکترون پیوندی اتم ازت در رئوس یک چهاروجهی و یک جفت غیر پیوند (یک جفت الکترون پیوندی اتم ازت) در چهارمین رأس قرار دارد و چون چهار جفت الکترون مشابه نیستند، لذا زاویه پیوند به جای $109/5$ درجه (در متان) به مقدار جزئی متفاوت است. زاویه پیوند $H-N-H$ برابر با $107/3$ درجه می‌باشد.



شکل (۳-۱۷) آرایش مولکول NH_3

عین همین دلیل را می‌توان در مورد مولکول آب بیان نمود. چهار جفت الکترون در اطراف اتم مرکزی قرار دارند در نتیجه آرایش مولکول چهار وجهی است، زیرا در این آرایش دافعه الکترونها به مقدار حداقل و اسپینهای مخالف به مقدار حداکثر از هم دور هستند. از این چهار جفت الکترون دو جفت پیوندی و دو جفت الکترون ظرفیتی پیوند نشده اکسیژن است و چون در مولکول آب چهار جفت مشابه نیستند لذا زاویه $104/5$ درجه متناسب با زوایای یک چهار وجهی منظم نیست، با وجود این اختلاف آن بسیار ناچیز است. در شکل (۳-۱۸) وضعیت الکترون، زاویه پیوند، طول پیوند و نمایش فضایی چند مولکول مختلف داده شده است.

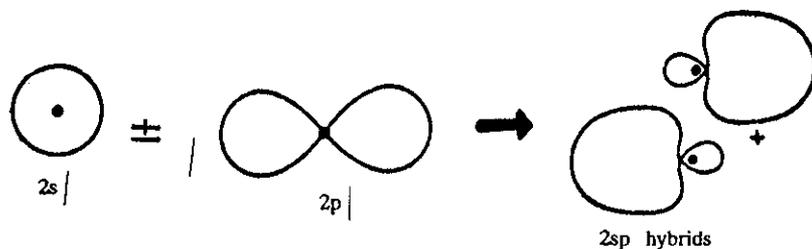
اسم	$\frac{Z_A}{Z_B}$	توزیع الکترون در قشر خارجی	فرمول هندسی	طول پیوند بر حسب 10^{-8}A° (سانتیمتر) زاویه پیوند
مولکول هیدروژن	H_2	2 $H \cdot H$ پیوند ساده	$H-H$ خطی	$d = 0,76$
مولکول کلر	Cl_2	2 $\cdot Cl \cdot Cl \cdot$ پیوند ساده	$ Cl - Cl $ خطی	$d = 1,98$
مولکول اکسیژن	O_2	2 $\cdot O \cdot \cdot O \cdot$ پیوند دوگانه	$\langle O = O \rangle$ خطی	$d = 1,21$
مولکول نیتروژن	N_2	2 $\cdot N \cdot \cdot \cdot N \cdot$ پیوند سه گانه	$ N \equiv N $ خطی	$d = 1,09$
هیدروژن کلرید	HCl	2 $H \cdot Cl \cdot$ پیوند ساده	$H-Cl$ خطی	$d = 1,27$
آب	H_2O	3 $H \cdot O \cdot H$ پیوند ساده	$\langle O \begin{matrix} \alpha \\ H \\ \alpha \\ H \end{matrix} \rangle$ زاویه دار	$d = 0,96$ $\alpha = 104,5^\circ$
آمونیاک	NH_3	4 $H \cdot N \cdot H$ پیوند ساده	$\begin{matrix} N \\ \\ H \\ \\ H \\ \\ H \end{matrix}$ هرمی (چهاروجهی) $d = 1,01$ $h = 0,38$ $\alpha = 107^\circ$	
متان	CH_4	5 $H \cdot C \cdot H$ پیوند ساده	$\begin{matrix} H \\ \\ C \\ \\ H \\ \\ H \\ \\ H \end{matrix}$ چهاروجهی کربن در مرکز $d = 1,09$ $\alpha = 109,5^\circ$	
اتان	C_2H_6	8 $H \cdot C \cdot C \cdot H$ پیوند ساده	$\begin{matrix} H & & H \\ & & \\ C & - & C \\ & & \\ H & & H \end{matrix}$ دو چهاروجهی در فضا $d = 1,03$ $d' = 1,54$ $\alpha = 109,7^\circ$	
کربن دی اکسید	CO_2	3 $\cdot O \cdot C \cdot O \cdot$ پیوند دوگانه	$\langle O = C = O \rangle$ خطی	$d = 1,16$

شکل (۱۸-۳) توزیع الکترون، زاویه پیوند، طول پیوند و نمایش فضایی چند مولکول را تشریح می نماید.

۳-۳ هیبرید شدن^۱

برای توجیه پیوندها در مولکولهای چند اتمی باید فرضیه هیبرید شدن اوربیتالهای اتمی را پذیرفت. گفتیم که آرایش جیوه کلرید $HgCl_2$ خطی بوده و در آن دو پیوند $Hg-Cl$ به انرژی و طول پیوند مساوی وجود دارد. الکترونهاى ظرفیتی اتم جیوه $6s^2$ بوده و لذا تعداد اوربیتالهای نیمه پر آن حداکثر دو می باشد. بنابراین، مطابقت بین تعداد پیوندهای ممکن و فرمول $HgCl_2$ وجود دارد. حال اگر آرایش نیمه پر اتم جیوه را در نظر بگیریم، به صورت $6p^1$ و $6s^1$ خواهد بود. در نتیجه دو پیوند جیوه با کلر، مربوط به اوربیتال $6s^1$ جیوه با $3p^1$ کلر و $6p^1$ جیوه و $3p^1$ کلر دیگر است. این توجیه کاملاً صحیح نیست، زیرا نتیجه حاصل از آن این است که، دو پیوند کلر و جیوه باید نامساوی و مشخصات متفاوتی داشته باشند. بنابراین، باید نظریه توزیع دو الکترون ظرفیتی جیوه ($6s^2$) را بین دو اوربیتال $6s$ و $6p$ قدری تغییر داد تا به نحوی که بتوان تساوی دو پیوند را توجیه نمود. این امر فقط در حالتی میسر است که اوربیتال اتمی هیبرید شده باشد.

یک اوربیتال اتمی هیبرید شده عبارت از نتیجه ترکیب ریاضی (جمع جبری) توابع (دو یا بیشتر از دو) اوربیتال اتمی است. جمع توابع که اوربیتالهای p و s را مشخص می کنند عبارتست از تابعی جدید به نام تابع هیبرید شده ولی اگر تابع p و تابع s را از یکدیگر کم نماییم تابع هیبریدی جدیدی حاصل می شود شکل (۱۹-۳). عمل هیبرید شدن و چگونگی اجزای آن را نشان می دهد. در روش جفت شدن، تابع s و تابع p دو اوربیتال هیبرید شده (sp) متساوی می دهند که چگالی ماکزیمم یکی در جهت مخالف دیگری است (۱۸۰ درجه).



اوربیتال $2sp$ هیبرید شده

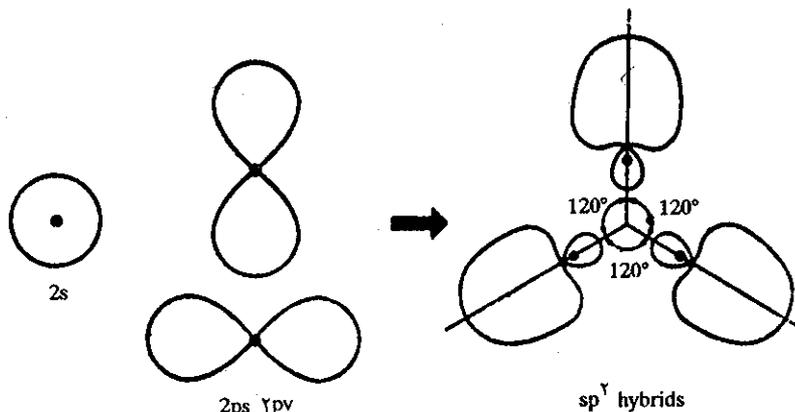
شکل (۱۹-۳) نمایش عمل هیبرید شدن اوربیتالهای $2s$ و $2p$ (برای اینکه تصویر مشخص و روشن باشد، اوربیتالها در مبدأ اولیه و مشترک خود رسم نشده اند).

با این توجیه به نظر می رسد که تجسم به وجود آمدن پیوند خطی در مولکول اوربیتال $HgCl_2$ ساده تر باشد، زیرا در این حالت هر دو پیوند مساوی و برابر هستند. در واقع اوربیتال

۱. Hybridization هیبرید شدن = کلمه هیبرید در یونانی به معنی اختلاط خون آمده است، یعنی نسلی که از دو نسل مختلف حاصل شده باشد. بنابراین می توان از کلمه هیبرید شدن مفهوم امتزاج یا اختلاط را درک کرد که در اینجا منظور اختلاط دو اوربیتال اتمی مختلف برای به وجود آوردن یک اوربیتال هیبریدی جدید است.

نیمه پر هر اتم کلر (2p) با یک اوربیتال هیبرید شده $2sp$ که از هر نظر مشابه هم هستند، پیوندهای $Hg-Cl$ را تشکیل می دهند. بنابراین، واضح است که انرژی و طول پیوند باید در هر دو پیوند مساوی و برابر باشد. در نتیجه علاوه بر اینکه اوربیتالهای sp نشان دهنده مشابهت پیوندها از نظر طول و انرژی هستند، به خوبی خطی بودن مولکول را نیز توجیه می کنند.

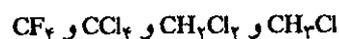
حال عمل هیبرید شدن را در حالتی که بیش از دو اوربیتال نیمه پر در اتم وجود دارد بررسی کنیم. همان طور که از شکل (۳-۲۰) نتیجه می شود دو اوربیتال p با سه روش می تواند با یک اوربیتال s جفت شوند و تولید سه اوربیتال هیبرید شده نمایند که از هر نظر این سه اوربیتال مشابه و یکسان بوده و فقط سمت چگالی ماکزیمم آنها به اندازه ۱۲۰ درجه از یکدیگر متفاوت است.



شکل (۳-۲۰) نمایش عمل هیبرید شدن دو اوربیتال p و یک اوربیتال s (برای روشن شدن تصویر، اوربیتالها در مبدأ اولیه خود رسم نشده اند).

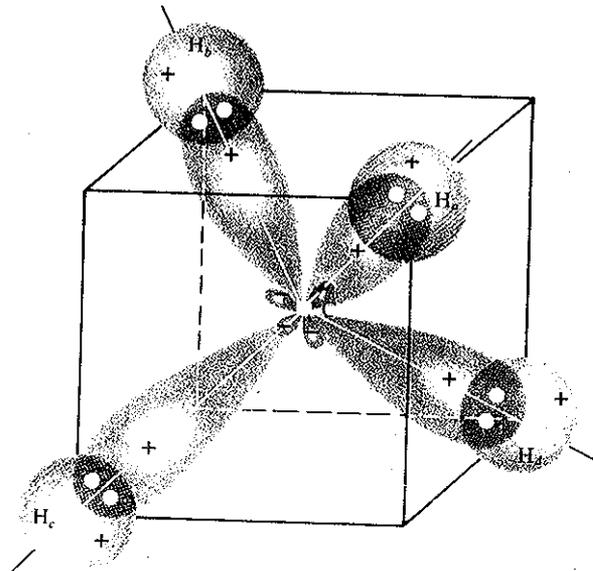
اتم بور سه الکترون ظرفیتی دارد و حقیقتاً در مورد ترکیبات BF_3 و BCl_3 و $B(CH_3)_3$ کلیه پیوندهای بور، یکسان و مشابه می باشند و همه در صفحه واقع بوده و زاویه بین هر دو پیوند (در کلیه ترکیبات) برابر با ۱۲۰ درجه می باشد.

اوربیتالهای اتمی هیبرید شده کربن به نحوی رضایت بخش پیوندهای مشابه موجود در مولکول متان را توجیه می کنند. چهار روش برای جفت شدن اوربیتال s با سه اوربیتال p کربن وجود دارد که چهار اوربیتال هیبرید شده جدید به نام اوربیتالهای sp^3 را تولید می نمایند. شکل (۳-۲۱) وضعیت هندسی اوربیتالهای هیبرید شده sp^3 را مشخص می نماید. عیناً شبیه پیوندهای موجود در متان هر اوربیتال هیبرید شده در جهت رتوس یک چهار وجهی منظم قرار می گیرد، می گوئیم که اوربیتالهای پیوندی مولکول متان از ترکیب اوربیتالهای اتمی هیبرید شده کربن با چهار اوربیتال $1s$ چهار اتم هیدروژن به وجود آمده اند. و نیز همین تفسیر در مورد مشتقات متان صادق است، مثلاً ترکیبات هالوژنه متان در اثر یک تغییر محل ساده اتم هیدروژن با یک اتم هالوژن به دست می آید، مانند:



در مورد یونهای NH_4^+ و BH_4^- که تعداد الکترونهای آنها برابر با تعداد الکترونهای متان است، آرایش آنها نیز مشابه بوده یعنی چهار وجهی می باشند، به نحوی که می توان گفت در

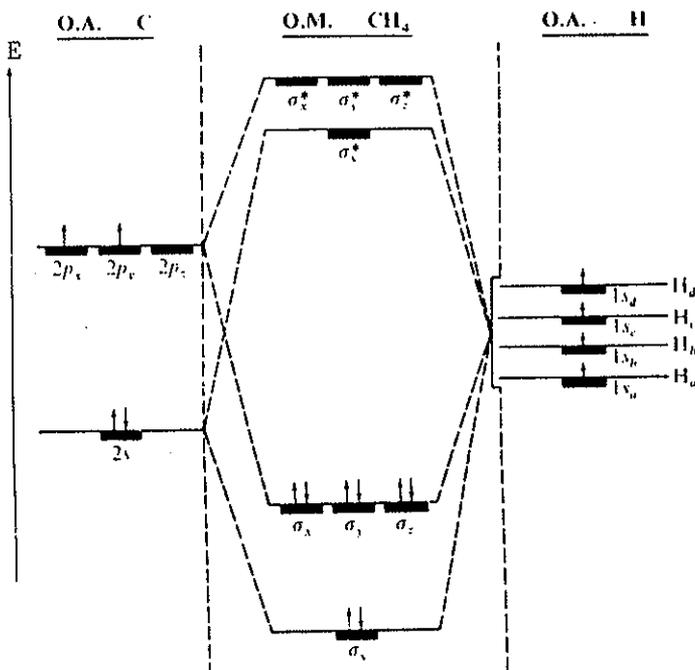
اتم ازت و اتم بور عمل هیبرید شدن sp^3 با حذف یک الکترون از اتم ازت و یا جذب یک الکترون توسط اتم بور اجرا شده است.

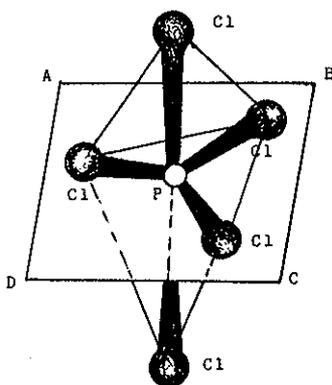


شکل (۲۱-۳) نمایش فضایی اوربیتالهای هیبرید شده کربن sp^3

تا اینجا عمل هیبرید شدن را در ترکیباتی که تقارن دارند نظیر CH_4 و BF_3 بررسی نمودیم، ولی اگر توجیه خود را به مولکول آمونیاک NH_3 معطوف داریم در آغاز می‌توانیم چهار اوربیتال هیبرید شده sp^3 اطراف اتم مرکزی ازت در نظر مجسم کنیم. سه تا از این اوربیتالها صرف تشکیل پیوندی با سه اوربیتال $1s$ اتمهای هیدروژن می‌شود. بدین ترتیب ۶ الکترون یا سه اوربیتال مولکولی پیوندی در اطراف اتم ازت و دو الکترون تکمیل کننده

۱. در شکل مقابل ترازهای انرژی اوربیتالهای اتمی (O.A) اتم کربن و اتمهای هیدروژن و اوربیتال مولکولی (O.M) مولکول CH_4 داده شده است. چهار اتم هیدروژن a,b,c,d هر کدام یک الکترون در اوربیتال $1s$ خود دارند. اتم کربن نیز چهار الکترون ظرفیتی در اوربیتالهای $2s^2$ و $2p^2$ دارد. و حال آنکه بعد از هیبرید شدن اوربیتالهای پیوندی $2s^2$ و $2p^2$ و $2p^2$ هر یک ۲ الکترون دارند و اوربیتالهای غیر پیوندی σ^* فاقد الکترون هستند. درجه پیوند بر حسب تعریف عبارتست از حاصل تفریق تعداد الکترونها پیوندی در اوربیتالهای O.M و تعداد الکترونها موجود در اوربیتالهای O.M ضد پیوندی بخش بر دو. در مورد مولکول متان خواهیم داشت $\frac{4-0}{2} = 4$ یعنی درجه پیوند ۴ می‌باشد. یعنی در مولکول CH_4 چهار پیوند وجود دارد زیرا اوربیتالهای ضد پیوندی خالی هستند.

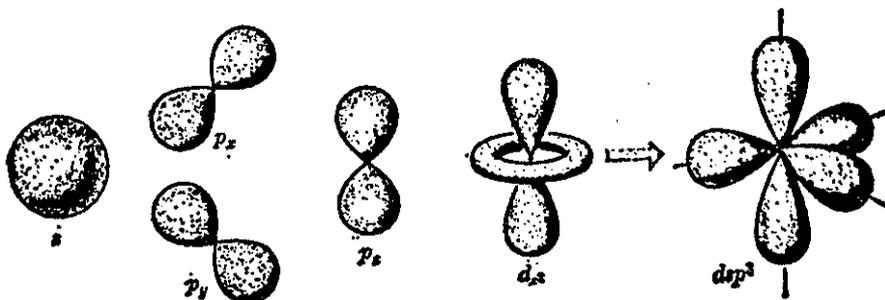




آرایش فضایی مولکول PCl_5 همانطور که مشاهده می شود سه اتم کلر متصل به فسفر در صفحه ABCD واقع شده و حال آنکه دو اتم کلر دیگر در فضا و در بالا و پایین صفحه ABCD قرار دارند.

دیگر در یکی از اوربیتالهای هیبرید شده sp^3 قرار می گیرند. اگرچه زاویه پیوند در مورد این مولکول نیز باید $109/5$ درجه باشد یعنی چهار وجهی ولی درحقیقت مقدار آن برابر با 107 درجه می باشد. قبلاً گفته شد که دلیل این اختلاف به علت مساوی نبودن چهار اوربیتال است، در واقع هم همین طور هست زیرا سه اوربیتال هیبرید شده اول با الکترونهای $1s$ اتم هیدروژن اوربیتال پیوندی را تشکیل می دهند و حال آنکه چهارمین اوربیتال sp^3 با الکترونهای اتم ازت دوبله الکترونی آزاد را تشکیل می دهد و در نتیجه، اوربیتال چهارم متفاوت از سه اوربیتال اولی است و از آنجا اختلاف در زاویه پیوند $H-N-H$ با اتم کربن ظاهر می شود. عمل هیبرید شدن را در مورد مولکول آب به همین نحو می توان توجیه کرد. هشت الکترون ظرفیتی مولکول H_2O در چهار اوربیتال هیبرید شده sp^3 اتم اکسیژن قرار می گیرند. دو تا از این اوربیتالهای sp^3 جفت شده، اوربیتال مولکولی پیوندی هیدروژن را تشکیل می دهند و حال آنکه دو تای دیگر اوربیتال اتمی هیبرید شده بوده که محتوی دو جفت الکترون ظرفیتی اکسیژن هستند، با وجود این به نظر می رسد که بایستی زاویه بین این چهار اوربیتال $109/5$ درجه باشد. پس چرا در مولکول آب زاویه برابر با $104/5$ درجه است؟ دلیل آن واضح و همانطور که قبلاً گفته شد به علت عدم تساوی این اوربیتالهاست که زاویه به مقدار جزئی تفاوت پیدا می کند، زیرا دو تا از چهار اوربیتال هیبریدی با اتم هیدروژن تشکیل اوربیتال مولکولی پیوندی را داده اند و حال آنکه دو تای دیگر با الکترونهایی که قبلاً هم متعلق به اکسیژن بوده تکمیل شده اند.

برای توجیه پیوندهای جفت الکترونی مولکول PCl_5 و SF_6 باید هیبرید شدن اوربیتالهای d را نیز در نظر گرفت. ترکیب یک اوربیتال d با یک اوربیتال s و سه اوربیتال پنج اوربیتال هیبرید شده متساوی نمی دهد شکل (۲۲-۳). بلکه دو اوربیتال هیبرید شده متساوی که درست در جهت عکس سه اوربیتال هیبرید شده و متساوی دیگر قرار گرفته است به وجود می آید.



شکل (۲۲-۳) عمل هیبرید شدن در فسفر (در مولکول PCl_5)

دو اوربیتال هیبرید شده اول در روی محور OZ عمود بر سه اوربیتال هیبرید شده دیگر است، بنابراین، زاویه بین این دو دسته اوربیتال 90 درجه و حال آنکه زاویه بین سه اوربیتال متساوی دیگر 120 درجه و در صفحه قرار دارند. به کمک کلر رادیواکتیو ثابت نموده اند که دو کلر در مولکول PCl_5 وضعیت مشابه و سه کلر دیگر نیز وضعیت مشابه به هم دارند. ولی در مورد SF_6 امتزاج دو اوربیتال d و یک اوربیتال s و سه اوربیتال p و شش اوربیتال هیبریدی d^2sp^3 ایجاد می نمایند که هر شش اوربیتال با هم متساوی و این اوربیتالها در جهت رئوس یک هشت وجهی منظم قرار دارند.

نتیجه: از مطالبی که شرح آن گذشت، نتیجه می شود که اوربیتالهای هیبرید شده قادرند مفهوم و علت زاویه پیوند را در مولکولهای مختلف توجیه نمایند. جدول (۳-۱۱) وضعیت هندسی اوربیتالهای هیبریدی مختلف را نشان می دهد. چون انرژی اوربیتالهای d بیشتر از اوربیتالهای s و p می باشد، لذا بعد از این اوربیتالها در جدول قرار می گیرند.

تعداد زوج الکترون روی A	اندیس کوردیناسیون	ساختار هیبریدی	L پیوندی NL غیر پیوندی	فرمول	شکل مولکول	شکل هندسی مولکول	نمونه
2	خطی sp	2	2 L	AX_2	خطی		$HgCl_2, Cdl_2, Ag(CN)_2^-$
3 (+ 1 electron برای NO_2)	مثلثی واقع در صفحه sp^2	3	3 L	AX_3	مثلث متساوی الاضلاع		$BF_3, CO_3^{2-}, ClO_3^{2-}, NO_3^-$
		2	2 L-1 NL	AX_2	شکل V		$SnCl_2, PbCl_2, SO_2$ et NO_2 : (cf. 2.7 h)
4 (+ 1 electron برای ClO_2)	چهاروجهی منظم sp^3	4	4 L	AX_4	چهاروجهی		$P_4, CH_4, NH_4^+, Ni(CO)_4$
		3	3 L-1 NL	AX_3	هرمی مثلثی		NH_3, H_3O^+, PH_3
		2	2 L-2 NL	AX_2	شکل V		H_2O, H_2S, ClO_2, SCl_2
5	دوهرمی مثلثی منظم sp^3d ou dsp^3	5	5 L	AX_5	دوهرمی مثلثی		$PCl_5, SbCl_5, Fe(CO)_5$
		4	4 L-1 NL	AX_4	چهاروجهی نامنظم		$SF_4, TeCl_4$
		3	3 L-2 NL	AX_3	شکل T		ClF_3, BrF_3
		2	2 L-3 NL	AX_2	خطی		ICl_2^-, I_3^-
6	هشت وجهی منظم sp^3d^2 ou d^2sp^3	6	6 L	AX_6	هشت وجهی		$SF_6, PtCl_6^{2-}, FeF_6^{3-}$ SiF_6^{4-}, AlF_6^{3-} $Fe(CN)_6^{4-}, Cr(CO)_6$
		5	5 L-1 NL	AX_5	هرمی به قاعده مربع		ClF_5, BrF_5, IF_5
		4	4 L-2 NL	AX_4	مربع در سطح		ICl_4^-, BrF_4^-

جدول (۳-۱۱) شکل هندسی و تعداد اوربیتالهای هیبرید شده. به کمک این جدول می توان عملاً ساختار مولکولی اغلب مولکولها را پیش بینی کرد به خصوص اوربیتالهای پیوندی و غیر پیوندی یعنی L و NL که مشخص کننده ترازهای انرژی اوربیتالها می باشند.

شکل اوربیتالهای هیبریدی sp خطی و sp^2 مثلثی واقع در صفحه و بالاخره sp^3 چهار وجهی منظم می‌باشد. مادامی که یک اوربیتال d در پیوند شرکت می‌کند عمل هیبرید شدن سبب به وجود آمدن پنج اوربیتال هیبریدی می‌شود و آرایش محتمل آنها یک دو هرمی به قاعده مثلثی است که اوربیتالها در سمت رئوس آن قرار می‌گیرند. بنابراین نظریه Linnett و Mellish^۱ اگر منحصراً یک اوربیتال اتمی d در پیوند شرکت کند، این اوربیتال حتماً باید d^2z باشد (sp^2d^2) ولی اگر دو اوربیتال اتمی d در پیوند شرکت جویند، این اوربیتالها باید حتماً dy باشند و در این حال آرایش هندسی محتمل تر آن، شامل ۶ اوربیتال هیبریدی، متساوی sp^3d^2y است که در سمت رئوس یک هشت وجهی منظم قرار می‌گیرند. بالاخره آخرین نوع اوربیتالهای هیبریدی قابل توجه sp^3d^2ydz است که در جهت رئوس یک دو هرمی پنج ضلعی قرار می‌گیرند. منظور از اوربیتال dz^2 این است که منحصراً بستگی به چرخش مولکول در فضا دارد.

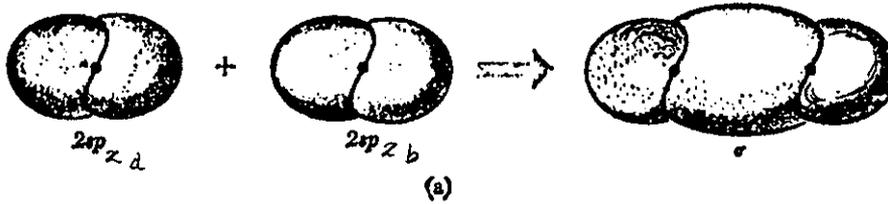
الف) پیوندهای چندتایی یا Multiple Bonds

در بعضی از مولکولها دو یا چند پیوند اشتراکی دو الکترونی، دو اتم را به هم متصل می‌دارند. به عنوان مثال در مولکول ازت انرژی تفکیک مولکول برابر با ۲۲۶ کیلوکالری بر مول است و حال آنکه در اغلب پیوندهای کووالانس ساده انرژی تفکیک تقریباً $\frac{1}{3}$ این مقدار می‌باشد. چون ازت با فلزات قلیایی می‌تواند سه پیوند ساده به وجود آورد، بنابراین به سهولت می‌توان تصور کرد که دو اتم ازت با سه پیوند به هم متصل شده‌اند: $N:::N$: و بدین جهت دو اتم ازت با سه پیوند لایه هشت تایی (اکتت) را تأمین کرده‌اند.

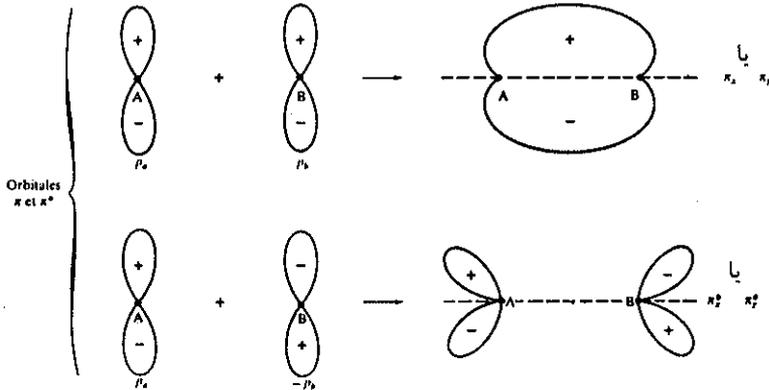
برای اینکه تصویر واضحی از پیوند سه گانه مولکول ازت داشته باشیم دو اتم ازت را که فاقد الکترونهای ظرفیتی هستند در نظر می‌گیریم و ده الکترون در اوربیتالهای مولکولی قابل دسترس آنها وارد می‌نماییم^۲. برای تشکیل این اوربیتالها بهتر است که بر روی هر اتم ازت یک جفت اوربیتال هیبرید شده sp قرار دهیم شکل (۲۳-۳). دو تا از این اوربیتالهای هیبرید شده بر روی یکدیگر قرار گرفته و اوربیتال مولکولی σ را تشکیل می‌دهند، که می‌تواند دو الکترون ظرفیتی را در خود جای دهد و حال آنکه دو اوربیتال هیبریدی sp دیگر در طرفین این اوربیتال مولکولی قرار می‌گیرند. بنابراین، دو اوربیتال اخیر در تشکیل پیوند دخالت نمی‌کنند. هرکدام از این اوربیتالها نیز دو الکترون را در خود جای می‌دهند و بدین ترتیب ۶ الکترون از ده الکترون ظرفیتی دو اتم بکار رفته و دو الکترون از چهار الکترون باقیمانده در یک اوربیتال مولکولی پیوندی جدید قرار می‌گیرند و این اوربیتال پیوندی جدید که از امتزاج دو اوربیتال p_x دو اتم ازت تشکیل می‌شود اوربیتال مولکولی پیوندی π نامیده می‌شود و دو الکترونی که این اوربیتال را اشغال می‌کنند تشکیل پیوندی به نام π می‌دهند شکل (۲۴-۳) پیوند π دیگر از منطبق شدن دو اوربیتال p_y دو اتم حاصل می‌شود

۱. Mellish Linnett (شیمی فیزیک معدنی تألیف Harvey و Porter)

۲. هر اتم ازت ۷ الکترون دارد که دو الکترون در اوربیتال $1s^2$ لایه k و ۵ الکترون دیگر در لایه L و در اوربیتالهای $2s^2$ و $2p^3$ قرار دارند. این الکترونها، الکترونهای ظرفیتی اتم ازت هستند پس تعداد الکترونهای ظرفیتی در مولکول ازت ۱۰ می‌باشد.

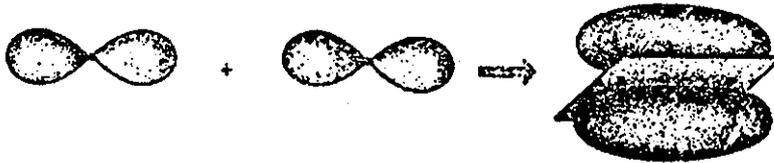


شکل (۳-۲۳) طرز تشکیل اوربیتال مولکولی پیوندی σ در مولکول N_2



شکل (۳-۲۴) طرز تشکیل اوربیتال مولکولی پیوندی π در مولکول N_2

و این اوربیتال دو الکترون باقیمانده را در خود جای می‌دهد. بدین ترتیب از شش الکترونی که دو اتم ازت را به هم پیوند می‌دهند، یک جفت در اوربیتال مولکولی پیوندی σ و جفت دوم در اوربیتال پیوندی π_x با چگالی الکترونی ماکزیمم در جهت محور Xها در زیر و بالای محور بین هسته‌ای قرار دارند. و بالاخره جفت سوم در یک اوربیتال پیوندی π_y به چگالی الکترونی ماکزیمم در جهت محور Yها واقع شده‌اند شکل (۳-۲۵).

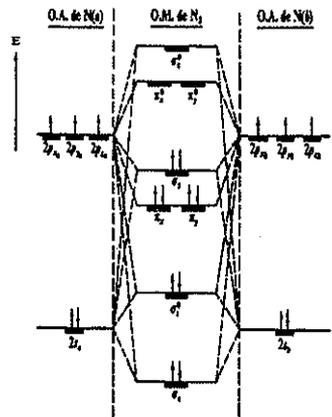


شکل (۳-۲۵)

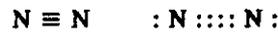
۱. در شکل مقابل ترازهای انرژی مولکول N_2 با ده الکترون ظرفیتی‌اش داده شده است. اتمهای ازت (a) و (b) هرکدام دو الکترون در اوربیتالهای 2s و یک الکترون در هر کدام از اوربیتالهای اتمی p دارند. در اوربیتالهای مولکولی σ_g دو الکترون و در σ_g^* نیز دو الکترون وجود دارند. اوربیتالهای π_x و π_y هر یک دو الکترون و π_x^* و π_y^* فاقد الکترون هستند. اوربیتالهای P_{2z} و P_{2z} نیز باهم هیبرید شده و اوربیتالهای پیوندی σ_z را با دو الکترون می‌سازند و حال آنکه اوربیتال ضد پیوندی σ_z^* فاقد الکترون است. آرایش اوربیتال مولکولی N_2 را به صورت:

$$(\sigma_g)^2 (\sigma_g^*)^2 (\pi_{xy})^4 (\sigma_z)^2$$

نمایش می‌دهند، ملاحظه می‌شود که: دو پیوند (π_{xy}) با چهار الکترون و یک پیوند σ_z با دو الکترون دو اتم ازت را به هم پیوند داده‌اند. درجه پیوند عبارتست از $\Delta - \gamma = 3 - 0 = 3$ یعنی مولکول ازت همانطور که گفته شد دارای سه پیوند است. ۳ پیوند π_x ، π_y و یک پیوند σ_z که آن را به صورت $N \equiv N$ نمایش می‌دهند. و اوربیتال ضد پیوندی σ_g^* دو الکترون دارد.



یک پیوند سه گانه در واقع از دو پیوند π و یک پیوند σ تشکیل شده است و این پیوند سه گانه در فرمول نقطه‌ای یا خطی به شکل ساده زیر بیان می‌گردد.

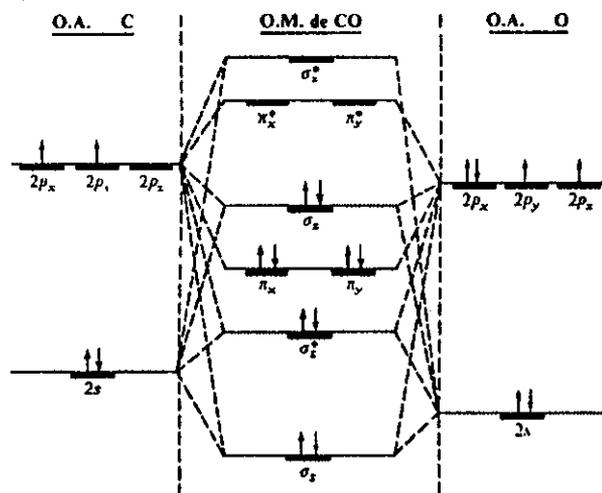


در مولکولهای دو اتمی دیگر که ده الکترون ظرفیتی دارند، پیوندهای آنها شبیه پیوند مولکول ازت می‌باشد. مثلاً در مورد کربن دی‌اکسید چهار الکترون ظرفیتی از کربن و شش الکترون ظرفیتی از طرف اکسیژن ($2s^2 2p^4$) در پیوند شرکت می‌کنند. در این مولکول نیز ده الکترون ظرفیتی در پنج اوربیتال قرار می‌گیرند و پیوند آنها عیناً شبیه پیوندهای مولکول ازت است^۱. ضمناً زیاد بودن انرژی تفکیک مولکول CO که برابر با ۲۵۶ کیلوکالری بر مول است، بدین دلیل می‌باشد مقایسه انرژی مولکول دو اتمی ازت و مولکول CO وجود پیوند سه گانه را در این دو مولکول محرز می‌سازد. مولکول یون NO^+ که به وسیله تخلیه الکترونیکی در هوا به وجود می‌آید و یا در نمکهای بلوری ازت دار یافت می‌شود، ده الکترون ظرفیتی داشته و انرژی تفکیک اش در حدود ۲۴۴ کیلوکالری بر مول است. این مولکول نیز پیوند سه گانه دارد. در مورد یون CN^- که ده الکترون ظرفیتی دارد انرژی تفکیک در حدود ۲۰۰ کیلوکالری تخمین زده شده است^۲. در مولکول اتیلین پیوند دو گانه‌ای وجود دارد که آرایش اوربیتالی آن در شکل (۲۶-۳) مشخص شده است.

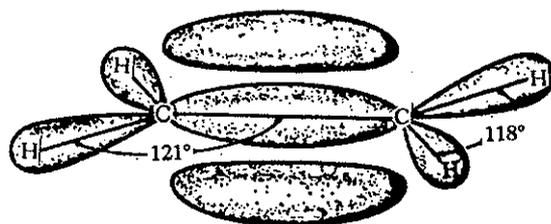
۱. ترازهای انرژی در مولکول CO، همانطور که مشاهده می‌شود ترازهای انرژی این مولکول کاملاً مشابه مولکول N_2 است یعنی:

$$(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_{xy})^4 (\sigma_z)^2$$

ساختار الکترونی مولکولهای NO^+ و CN^- نیز چنین است. در اینجا نیز درجه پیوند عبارتست از $\frac{\Delta E}{\epsilon} = 3$ یعنی در این مولکول ۲ پیوند π و یک پیوند σ وجود دارد.



۲. آرایش مولکول اکسیژن قاعدتاً بایستی به صورت $(\pi^*_{xy})^4 (\pi^*_{xz})^1 (\pi^*_{yz})^1 (\sigma_z)^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_s)^2$ باشد یعنی در اوربیتالهای ضد پیوندی π^*_{xz} و π^*_{yz} هرکدام یک الکترون فرد وجود دارند و از آنجا خاصیت پارامغناطیسی مولکول O_2 تفسیر می‌شود. درجه پیوند برای این مولکول عبارتست از $\frac{\Delta E}{\epsilon} = 2$ یعنی دو پیوند در مولکول اکسیژن وجود دارد ($O=O$) یک پیوند π و یک پیوند σ . طول پیوند $1/21$ آنگسترم و انرژی پیوند $D=118$ کیلوکالری بر مول است. تغییرات درجه، طول و انرژی پیوند در موقع تغییرات در اوربیتال مولکولی مفهوم بخصوص دارد و رابطه بسیار نزدیک این سه پارامتر را باهم مشخص می‌کند. موقعی که از مولکول اکسیژن یک الکترون بر می‌داریم یعنی مولکول تبدیل به یون O^+ می‌شود طول پیوند از $1/21$ به $1/12$ آنگسترم تنزل کرده و درجه پیوند بر عکس به اندازه نیم درجه افزایش می‌یابد $\frac{\Delta E}{\epsilon} = 2/5$. ولی

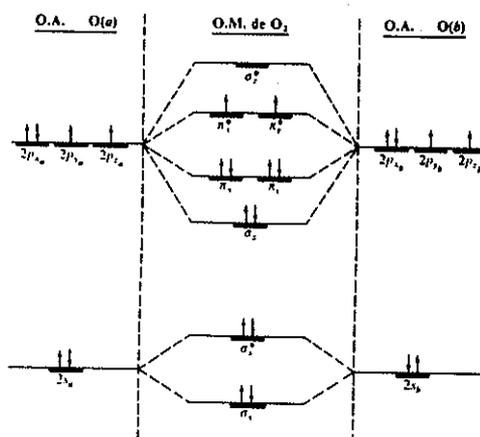


شکل (۲۶-۳) آرایش الکترونی اتیلن، اوربیتالهای σ در جهت محور پیوند و ماکزیمم چگالی اوربیتال π در بالا و پایین صفحه‌ای که در آن اتمها قرار دارند وجود دارد.

برای توجیه آرایش الکترونی مولکول اتیلن، از اوربیتالهای هیبرید شده sp^2 اتم کربن شروع می‌کنیم. دو تا از این اوربیتالها با هم آمیخته شده و پیوند σ را به وجود می‌آورند که درست در بین دو اتم کربن قرار می‌گیرد و حال آنکه چهار پیوند σ دیگر که از امتزاج چهار اوربیتال هیبرید شده sp^2 دو اتم کربن با ۴ اوربیتال ۱s اتمهای هیدروژن به وجود می‌آید، چهار اتم هیدروژن را به مولکول پیوند می‌دهند. بدین ترتیب پیوندهای σ ده الکترون از ۱۲ الکترون ظرفیتی مولکول را مصرف می‌کنند. دو الکترون باقیمانده الکترونها اوربیتال P_x هر اتم کربن بوده که از تداخل آنها اوربیتال مولکولی π به وجود می‌آید. بنابراین، در مولکول اتیلن پیوند دو گانه عبارتست از یک پیوند σ و یک پیوند π و به علت وجود این دو پیوند است که انرژی تفکیک $C=C$ برابر با ۱۴۵ کیلوکالری بر مول است. اختلاف انرژی تفکیک $C=C$ با $C-C$ $[D(C-C) = 82/6 = 13.7$ کیلوکالری بر مول] به علت وجود همین پیوند دو گانه در $C=C$ است. پیوند اوربیتالهای sp^2 اتم کربن با اوربیتال اتمی هیدروژن زاویه ۱۲۰ درجه را به وجود می‌آورد که در شکل (۲۶-۳) مشخص شده است. برای به وجود آمدن پیوند π بایستی دو اوربیتال P_x اتمهای کربن در صفحه باشند. بنابراین، گردش گروه CH_3 در جهت

برعکس موقعیکه یک الکترون به مولکول O_2 اضافه می‌گردد یعنی تبدیل به یون O_2^- می‌شود طول پیوند ۱/۲۶ آنگسترم شده و درجه پیوند نیز به مقدار نیم واحد تنزل می‌کند $\Delta \rho = 1/5$ و نیز اگر باز یک الکترون دیگر به مولکول اضافه کنیم یعنی O_2^{2-} شود، طول پیوند برابر با ۱/۴۹ آنگسترم و درجه پیوند معادل با یک

خواهد شد و بدیهی است که انرژی پیوند نیز در این دو حالت اخیر نقصان خواهد یافت. به طور خلاصه از O_2^+ به O_2 و O_2^- و O_2^{2-} درجه پیوند به ترتیب ۲/۵ و ۲ و ۱/۵ خواهد بود و طول پیوند نیز به ترتیب افزایش خواهد یافت ولی برعکس انرژی پیوند نزول خواهد کرد. نتیجه اینکه هرچه درجه پیوند بالاتر باشد انرژی تفکیک یا نیروی اتصال دو مولکول به هم بیشتر و طول پیوند کوتاهتر خواهد بود. در شکل مقابل ترازهای انرژی و اوربیتالهای هیبریدی مولکول اکسیژن و اوربیتالهای اتمی اکسیژن‌ها داده شده است. مشاهده می‌کنید افزایش الکترون به مولکول اکسیژن در اوربیتالهای فرد π^* و π^* وارد می‌شود و این باعث ضعیف شدن پیوند می‌گردد. ولی برعکس برداشتن الکترون از این اوربیتالها مولکول را مستحکم‌تر خواهد ساخت.



مخالف، باعث پاره شدن پیوند π می شود. حقیقتی که کاملاً به وسیله تجزیه روشن شده این است که، مولکول اتیلن در صفحه قرار دارد و در مقابل چرخش اطراف پیوند $C=C$ مقاومت می کند.^۱

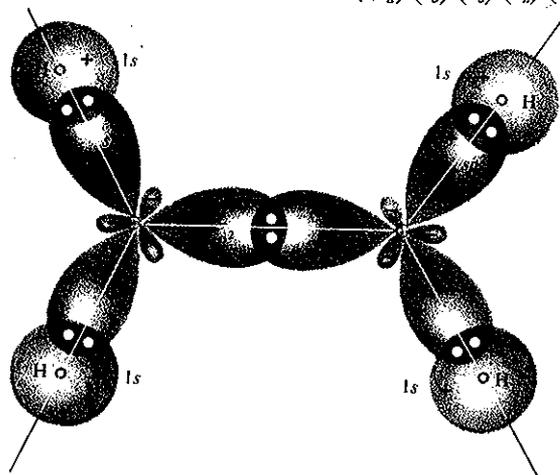
۱. مولکول اتیلن را می توان به صورت شکل ساده $H_2C=CH_2$ نمایش داد. پیوند دوگانه که متشکل از یک پیوند σ و یک پیوند π بین دو اتم کربن است را می توان به وسیله پیوند منحنی هم ارزش جانشین کرد. (Linear Combination of Molecular Orbitals)

یعنی پیوندی حاصل از ترکیب خطی اوربیتالهای مولکولی σ و π در مولکول C_2H_4 که آنرا با علامت اختصاری (L. C. M. O) مشخص می کنند و عبارتست از جمع جبری تابع موج این اوربیتالها یعنی:

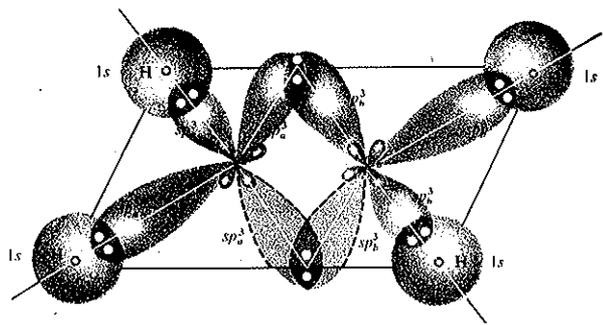
$$\begin{cases} \Psi_1 = \frac{\sqrt{2}}{2} [\Psi(\sigma) + \Psi(\pi)] \\ \Psi_2 = \frac{\sqrt{2}}{2} [\Psi(\sigma) - \Psi(\pi)] \end{cases}$$

اشکال زیر، صفحه ای بودن پیوند σ و π را در مولکول اتیلن بنابر پیوند (L. C. M. O) مشخص می کند. ولی بر عکس مولکول CO_2 مولکولی است خطی و آرایش ممکن آن عبارتست از:

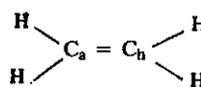
$$(2s_a)^2 (s_b)^2 (\sigma_s)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_{xy})^2 (\bar{w}_{xy})^2$$



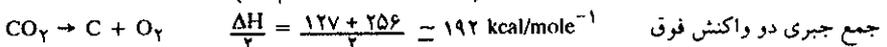
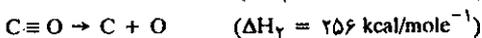
پیوند σ در مولکول C_2H_4 بنابر نظریه پیوندهای ظرفیتی و نظریه هیبرید شدن اوربیتالها



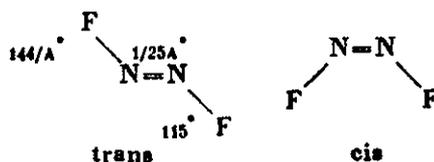
نمایش پیوند دوگانه به وسیله اتصال منحنی حاصل از اوربیتالهای هیبرید شده sp^2 بنابر نظر (L.C.M.O) فرمول اتیلن



طول پیوند در اتصال $C \equiv O$ مولکول CO_2 حدود $1/162$ آنگسترم یعنی بیشتر از طول پیوند در اتصال $C \equiv O$ است. و انرژی تفکیک پیوند (یا نیروی اتصال) آن نیز ضعیف تر از انرژی تفکیک پیوند سه گانه $C \equiv O$ است. انرژی تفکیک $D(O=C=O)$ حدود 192 کیلوکالری بر مول است و حال آنکه $D(C \equiv O)$ معادل با 256 کیلو کالری است. در عمل، محاسبه ΔH تفکیک این مولکولها نیز عدد 192 کیلو کالری بر مول را برای مولکول CO_2 به دست می دهد:



استحکام پیوند دو گانه نتیجه بسیار جالبی دربر دارد و چگونگی آن در N_2F_2 ظاهر می شود. دو اتم ازت که با پیوند دو گانه σ و π به هم پیوند شده و نیز هر اتم دارای دو اوربیتال هیبرید شده sp^2 می باشد، که یکی از آنها پیوند ازت و فلوئور را تشکیل می دهد و دیگری جفت غیر پیوندی را تشکیل می دهد.



همانطور که ملاحظه می گردد، اتمهای فلوئور می توانند در دو جهت متشابه و یا در دو جهت غیر متشابه نسبت به اتمهای ازت قرار گیرند، در این حالت دو آرایش ایزومری به وجود می آید، که می توان به کمک روشهای فیزیکی این دو نوع مولکول را از هم جدا نمود، و چون علت به وجود آمدن این ایزومری آرایش الکترونی است نه تقدم و تأخر اتمها، لذا

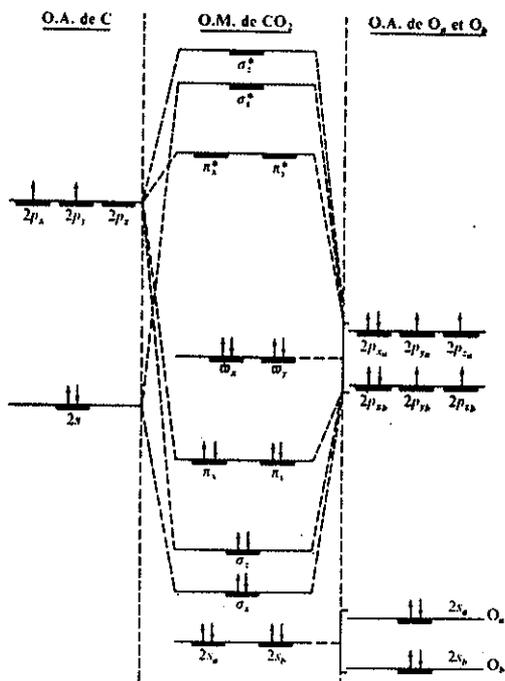
→

دلیل ضعیف بودن پیوند را در مولکول CO_2 باید به علت ترکیب خطی اوربیتالهای اتمی (L.C.A.O) دو اتم اکسیژن در مولکول CO_2 دریافت زیرا:

$$\Psi(\bar{\omega}_x) = \frac{\sqrt{2}}{2} (\Psi_{2px} \rightarrow \Psi_{2px})$$

$$\Psi(\bar{\omega}_y) = \frac{\sqrt{2}}{2} (\Psi_{2py} \rightarrow \Psi_{2py})$$

این دو اوربیتال $(\bar{\omega}_x)$ و $(\bar{\omega}_y)$ غیر پیوندی می باشند. تراز انرژی آنها بالاتر از اوربیتال ۱s اتم کربن است. در شکل زیر ترازهای انرژی مولکول CO_2 و محل این دو اوربیتال غیر پیوندی مشخص شده است.

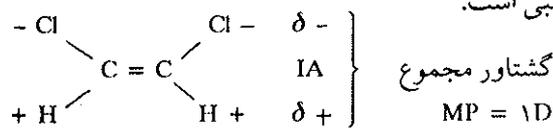


این نوع ایزومر را ایزومر هندسی گویند. ترکیبی که در آن اتمهای فلوئور در یک جهت مشابه قرار دارند ایزومر نامیده شده و ترکیبی که در آن اتمهای فلوئور در جهت مخالف هم قرار دارند ایزومر ترانس نامیده می‌شوند. این دو ایزومر به سهولت به یکدیگر تبدیل شوند، چون هم جدا می‌شوند، زیرا این دو ایزومر نمی‌توانند به سهولت به یکدیگر تبدیل شوند، چون برای تبدیل این دو ایزومر مولکول باید کاملاً تفکیک شود و چون پیوند دو گانه ازت محکم است لذا مولکول به سهولت تجزیه نشده و در نتیجه می‌توان به آسانی این دو ایزومر را از هم مجزا نمود. در مورد ترکیبات اتیلن وضعیت مشابهی مشاهده می‌شود. در مورد کلرور اتیلن ایزومرهای سیس و ترانس وجود دارد.



اتیلن دی‌کلرید

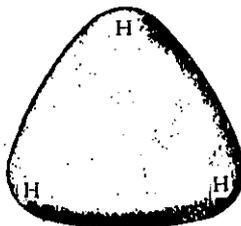
ایزومر ترانس مولکول دی‌کلرور اتیلن، آرایش ساختمانی قرینه دارد که برای آن گشتاور قطبی مولکول در جهت مخالف هم است و در نتیجه تأثیر هم را خنثی می‌نمایند. یعنی گشتاور قطبی مولکول برابر با صفر است. (MP=0) ولی در مورد ایزومر سیس مولکول دی‌کلرور اتیلن، گشتاور قطبی دو پیوند C-Cl و دو پیوند C-H در دو جهت متفاوت بوده و در نتیجه مولکول دارای گشتاور قطبی است.



(ب) پیوندهای چند مرکزی (Multicenter Bonds)

تا اینجا مولکولهایی مطالعه شد که در آنها یک یا دو و یا سه پیوند، دو اتم را به هم متصل می‌کرد، با وجود این در اغلب حالات اینطور نیست، بلکه یک پیوند چند اتم را به هم متصل می‌سازد و در این حال گوئیم که پیوند چند مرکزی است.

ساده‌ترین مولکولها که در آن چنین پیوندی وجود دارد مولکول یون H_3^+ است (یونی که تحت تأثیر خلاء الکتریکی در گاز هیدروژن به وجود می‌آید) تاکنون آرایش H_3^+ به صورت تجربی مشخص نشده ولی به علت سادگی مولکول، پیش‌بینیهای نظری راجع به آرایش این مولکول یون، احتمالاً درست است. به کمک نظریه می‌توان گفت که اوربیتال مولکولی پیوندی H_3^+ شکل مثلث متساوی الاضلاع را دارد. دو الکترون این مولکول یون، در اوربیتال مولکولی پیوندی که سه هسته را دربر دارد، قرار می‌گیرند (شکل ۲۷-۳).

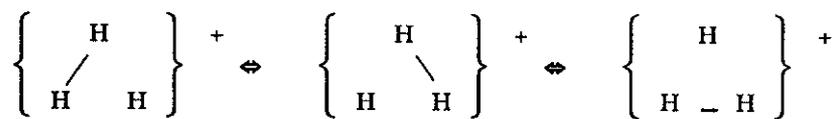


شکل (۳-۲۷) کم انرژی‌ترین اوربیتال مولکولی H_3^+ هسته‌ها در سه رأس یک مثلث متساوی الاضلاع قرار دارند و چگالی الکترونی به‌طور قرینه اطراف سه هسته توزیع شده است.

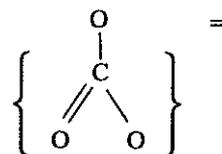
بنابراین در H_3^+ دو الکترون سه هسته را به هم پیوند می دهند. اگرچه نمایش هندسی اوربیتال مولکولی مطابق شکل (۲۷-۳) وسیله ای دقیق برای توجیه ساختار این مولکول است ولی کاملاً قانع کننده نیست. با وجود این روشهای معمولی نمایش یک جفت پیوند شده به کمک دو نقطه و یا یک خط نمی توانند مشخصات اصلی مولکول را توجیه کنند،



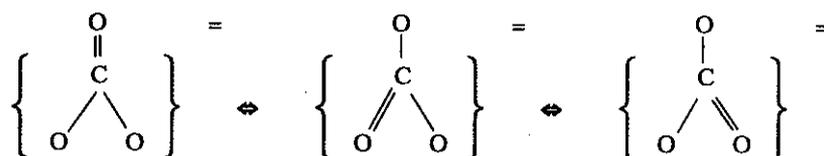
زیرا دو الکترون با نیروی متشابه سه هسته را به هم مربوط کرده و بنابراین با دو نقطه و یا خط نمی توان این خاصیت را به سادگی جلوه داد. با وجود این برای اینکه سادگی توجیه حفظ شود، پیوند H_3^+ را به کمک رزونانس تفسیر می نماییم و این وسیله ای است برای معرفی توزیع الکترونی حقیقی مولکول، مثلاً در مورد مولکول H_3^+ می توان آن را به کمک خط و یا نقطه با فرمول رزونانس به صورت زیر بیان نمود.



فلشهای دو طرفه نشان می دهند که هیچ کدام از این فرمولها به تنهایی آرایش حقیقی مولکول را نشان نمی دهند ولی هر سه فرمول نحوه ارتباط دو الکترون را با سه هسته در آن واحد توجیه می کنند. در این حالت می گویند که H_3^+ هیبرید رزونانسی resonance hybrid

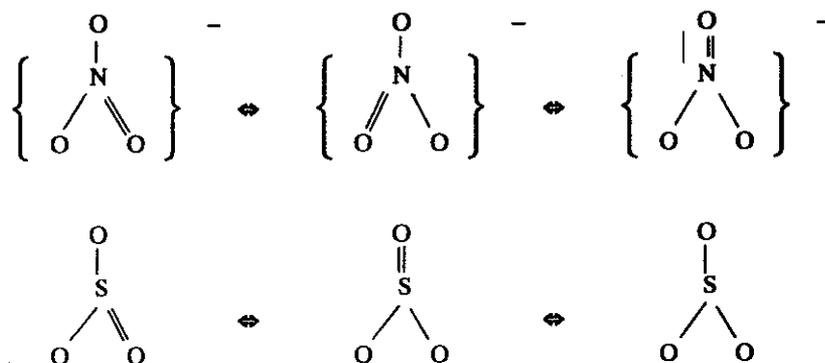


سه فرمول فوق است. یون کربنات مثالی برای اثبات این موضوع است و چون فقط الکترونها تراز دوم اتمهاست که در پیوند شرکت کرده اند باید انتظار داشت که قاعده هشت تایی کاملاً اجرا شود. بنابراین برای تشریح آرایش الکترونی این یون باید نوشت:



در هر کدام از این فرمولهای ساختاری، یک پیوند کربن و اکسیژن دوبله یا دو گانه است و حال آنکه دو تایی دیگر پیوندهای ساده می باشند. مجموعه این سه آرایش نشان می دهد که پیوند اکسیژن - کربن در همه حالات مساوی و متشابه می باشد. یک پیوند σ بین هر اتم

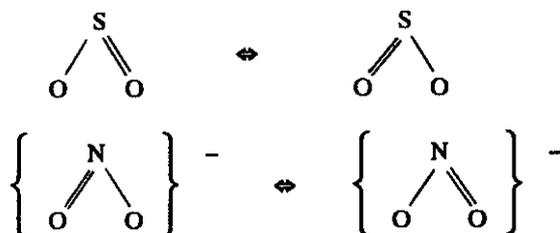
اکسیژن و کربن وجود دارد، به علاوه یک جفت الکترون به نحوی در یک اوربیتال مولکولی قرار می‌گیرند که کلیه اتمهای اکسیژن را به اتم کربن مرکزی مربوط می‌دارند به طوری که هر پیوند C=O حد واسط پیوند ساده و پیوند دو گانه می‌باشد، یا به عبارت دیگر پیوند (C=O) تشکیل شده از $\frac{1}{3}$ پیوند (پ و ۱)، مثالهای دیگر نظیر CO_3^- که دارای آرایش صفحه‌ای قرینه با ۲۴ الکترون ظرفیتی است وجود دارد مثلاً NO_3^- و SO_3 . هرکدام از این مولکولها ۲۴ الکترون ظرفیتی دارند، بنابراین عیناً آرایش CO_3^- را داشته و پیوند آنها نیز شبیه پیوند کربن با اکسیژن است، یعنی به صورت:



NO_3^- و SO_3 و O_3 مثالهای دیگری از مولکولهای با آرایش رزونانس می‌باشند که هرکدام از آنها ۱۸ الکترون دارند و کلیه مولکولها آرایش مثلثی داشته و در هریک از آنها دو پیوند متشابه وجود دارد. آرایش رزونانس اوزون که از قاعده هشت تایی تبعیت می‌کند به صورت زیر است:

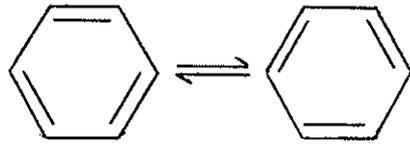


آرایش SO_3 و NO_3^- نیز کاملاً مشابه آرایش اوزون است.



ایده رزونانس بخصوص در مورد ترکیبات آلی لازم است، به عنوان مثالی بخصوص آرایش بنزن (C_6H_6) را در نظر می‌گیریم. آزمایشهای متعدد فیزیکی و شیمیایی نشان می‌دهند که مولکولهای این ترکیب، شکل شش ضلعی منظم واقع در صفحه را دارند، که متشکل از شش اتم کربن بوده و هرکدام از آنها با یک اتم هیدروژن پیوند شده است. آرایش

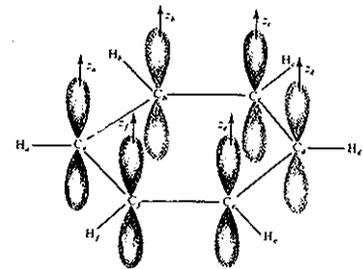
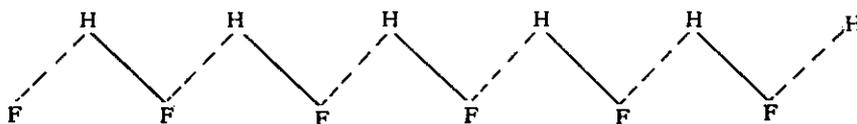
الکترونی بنزن نوعی از هیبرید رزونانس می باشد که در آن واحد نمی توان گفت یکی از دو آرایش مشخص کننده ساختار پیوندی مولکول است بلکه هر دو آرایش در آن واحد توجیه کننده ساختار الکترونی مولکول می باشد.



نتیجه: پیوند شیمیایی مطلوبی است جالب و پیچیده. در این بخش اصول اساسی و مهم پیوندها را مطالعه و قواعدی که ارتباط پیوند شیمیایی و خواص شیمیایی را به هم مربوط می دارد توجیه نمودیم، با وجود این این قواعد هر چند هم ساده و مطمئن باشند شامل استثنای متعددی بوده که در اغلب اوقات نمی توان آنها را به طور کامل و قطعی در مورد هر پیوندی بیان داشت. مدت مدیدی دانشمندان فکر می کردند که، گازهای نادر هرگز نمی توانند ترکیبی تولید کنند، زیرا لایه ظرفیتی آنها کامل (هشت تایی) است ولی در سال ۱۹۶۲ با سنتز گزنون فلورید (XeF_4 و XeF_6) قطعی نبودن قاعده هشت تایی محرز شد.

پ) پیوند هیدروژن: (Hydrogen bond)

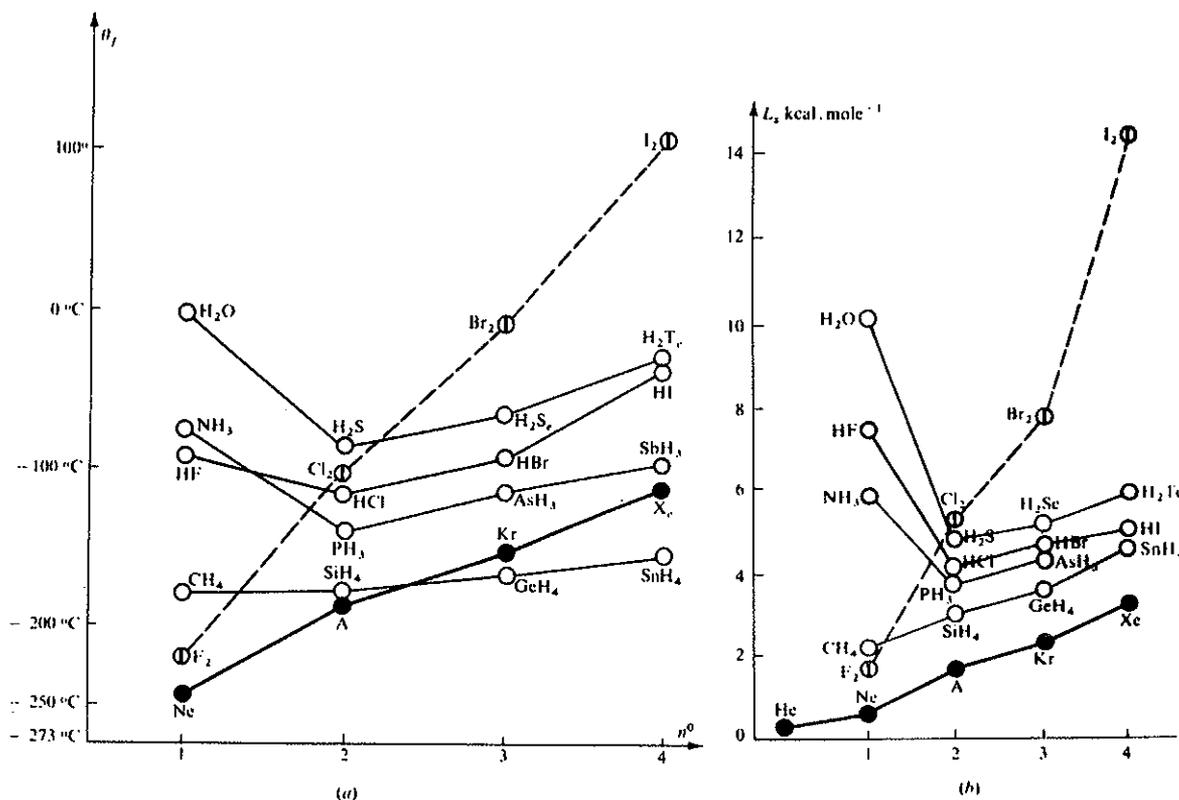
موقعی که هیدروژن به یک عنصر الکترون گاتیو نظیر O و F و N پیوند شده است، می تواند پیوند ثانوی دیگری با یکی از عناصر فوق داشته باشد. پیوند اخیر را پیوند هیدروژنی گویند، که از نوع پیوندهای الکترواستاتیکی بوده و پیوستگی آن از پیوندهای یونی کمتر ولی به مراتب بیشتر از نیروی بین مولکولی یا نیروی واندروالس است. انرژی تفکیک پیوند هیدروژنی تقریباً در حدود ۷ کیلوکالری بر مول برآورده شده. دو مولکول HF و KF به علت پیوند هیدروژن به هم پیوسته شده و مولکول واحد KHF_4 را به وجود می آورند. همانطوری که می دانیم حجم اتم هیدروژن نسبت به سایر عناصر، بسیار کوچک بوده و نیز در موقع پیوند با عنصری الکترون گاتیو نظیر فلوئور، مولکولی قطبی تشکیل می دهد. چگالی بار الکتریکی مثبت در اطراف اتم هیدروژن بسیار زیاد بوده (کمتر از یک واحد بار الکتریکی در حجم هیدروژن) و بدین علت قطب مثبت این مولکول تمایل دارد که جذب قطب منفی مولکول دیگر گردد، بدین ترتیب عمل جذب مولکولها به یکدیگر سبب پلی مر شدن کلیه مولکولها شده و در نتیجه زنجیرهای خطی حاصل می گردد که جرم مولکولی ظاهری هر زنجیر برابر با مضرب صحیح از جرم مولکولی HF اولیه خواهد بود. در نتیجه این پلی مریزاسیون نقطه جوش اسید فلوئوریدریک به طور غیر طبیعی بالا می رود. در مولکولهای آب و آمونیاک شبیه این جذب دو جانبه (عمل پلی مر شدن) دیده می شود. و دلیل خواص فوق العاده این مولکولها، به علت همین پلی مر شدن می باشد.



در مولکول بنزن اتصالهای کربن با یکدیگر یک ۶ وجهی منظم را به وجود می آورند. زاویه پیوند (C-H) نسبت به اتصال (C-C) زاویه ۱۲۰ درجه دارند. تمام اوربیتالهای $2p_z$ اتمهای کربن در صفحه مولکول واقع شده اند. بنابر قاعده هیبرید شدن، اوربیتالهای هیبریدی sp^2 که از امتزاج اوربیتالهای اتمی $2s$ ، $2s_x$ ، $2p_y$ و $2p_z$ کربن به وجود آمده اند پوشش این اوربیتالها با کربن های مجاور پیوندهای (C-C) و با اوربیتالهای $1s$ اتمهای هیدروژن پیوندهای (C-H) را تشکیل می دهند و بدین ترتیب پیوندهای σ انجام می گیرند. اوربیتالهای اتمی $2p_z$ با ترکیب خطی (L.C.A.O) خود اوربیتالهای مولکولی π را تشکیل می دهند که می توان آنها را به صورت (π_1) ، (π_2) ، (π_3) ، (π_4) ، (π_5) مشخص نمود و این معادل با سه پیوند کامل π است و از آنجا می توان نتیجه گرفت که هر پیوند C-C سه شامل یک پیوند σ و $\frac{1}{3}$ پیوند π است که به صورت خطوط منقطع نمایش داده می شود.



این موضوع در عناصر ستون ۵ و ۶ و ۷ جدول تناوبی فقط دربارهٔ عناصر سرستون که خیلی الکترونگاتیو هستند صادق است، ولی برای بقیه که حالت طبیعی دارند نقطهٔ ذوب و نقطهٔ جوش با افزایش جرم مولکولی اضافه می‌شود. منحنیهای شکل (۲۸-۳) این موضوع را روشن می‌کنند.

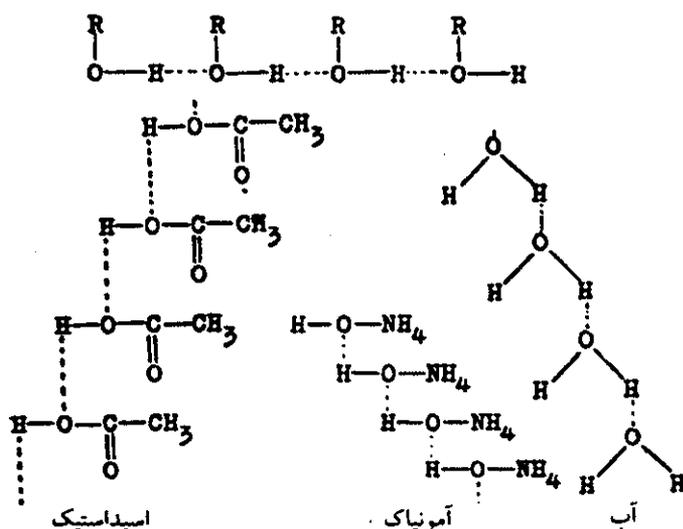


شکل (۲۸-۳) نمودار افزایش درجه حرارت ذوب O_f و آنالهی تصعید. عناصر ستونهای VI_A ، V_A ، IV_A ، VII_A و بالاخره گازهای نادر، برحسب افزایش عدد اتمی.

چنین پیوندهایی در مولکولهای الکل، اسید استیک، آمونیاک و آب نیز وجود دارد. همین پیوند هیدروژنی است که علاوه بر بالا بردن نقطه ذوب و نقطه جوش درجه تفکیک را تقلیل می‌دهد. می‌دانیم در موقع خنثی شدن اسیدها با بازها مقدار $۱۳/۷$ کیلوکالری حرارت ایجاد می‌شود، که عبارتست از حرارت به وجود آمده از ترکیب یک مول یون H_3O^+ با یک مول یون OH^- و حرارت خنثی شدن نامیده می‌شود.



ولی در موقع خنثی شدن اسیدهای ضعیف با بازهای قوی یا ضعیف مقدار حرارت به دست آمده کمتر است، زیرا مقداری از این حرارت صرف تفکیک اسید می‌شود. در واقع



شکل (۲۹-۳) پیوند هیدروژن در مولکولهای: الکل، آب، آمونیاک، اسید استیک

پیوندهای فرعی مولکول اسید ضعیف بایستی پاره شود و این عمل مقداری انرژی لازم دارد که از انرژی خنثی شدن جبران می شود.

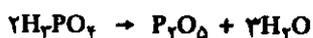


از جمع جبری این دو رابطه داریم:



ت) اکسید اسیدی - اکسید بازی

اکسیدها عبارتند از ترکیبات اکسیژن و یک عنصر دیگر، مثل Na_2O اکسید سدیم و یا SO_3 اکسید گوگرد. اکسیدها به علت خواص شیمیایی متفاوت، به دو دسته تقسیم می شوند. ۱- اکسید اسیدی یا انیدرید: می توان فرض کرد که این اکسیدها با کم کردن یک یا چند مولکول آب از اسیدهای مربوط به دست آمده اند و به این دلیل آنها را انیدرید گویند.



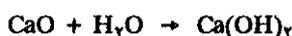
انیدریدها با آب تولید اسید می کنند.



اکسیدهای اسیدی (انیدریدها) اغلب اکسید شبه فلزات هستند، با وجود این گاهی فلزات

نیز اکسید اسید دارند. مثل Mn_2O_7 انیدرید پرمنگانیک و CrO_3 انیدرید کرمیک که عبارتند از، انیدرید اسیدهای فرضی H_2CrO_4 و H_2MnO_4 که تولید نمکهای K_2CrO_4 «پتاسیم کرومات» و K_2MnO_4 «پتاسیم پرمنگنات» می‌کنند.

۲ - اکسید بازی: اکسیدهای بازی عبارتند از اکسید اغلب فلزات که با آب تولید باز می‌کنند.



به طور کلی عناصری که الکترونگاتیوی آنها بیشتر از $1/7$ باشد با اکسیژن تولید اکسید اسیدی، و عناصری که الکترونگاتیوی آنها کمتر از $1/7$ باشد با اکسیژن تولید اکسید بازی می‌کنند.

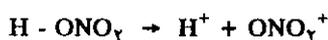
می‌توان گفت، عناصری که الکترونگاتیوی آنها بیش از $1/7$ است در موقع ترکیب اکسیدشان با آب، تولید جسمی به فرمول ROH می‌نمایند لذا پیوند RO-H مشخصات یونی بیشتر از پیوند R-OH داشته و مولکول ROH در اثر خاصیت دی‌الکتریک آب به صورت زیر تفکیک می‌شود.



بنابراین، مولکول ROH اسید است. برعکس عناصری که الکترونگاتیوی آنها کمتر از $1/7$ می‌باشد، از ترکیب اکسید آنها با آب جسمی به فرمول ROH ایجاد شده که مشخصات یونی پیوند R-OH بیشتر از پیوند RO-H خواهد بود، لذا مولکول ROH در اثر خاصیت دی‌الکتریک آب به صورت زیر تفکیک می‌گردد:



یعنی مولکول خاصیت قلیایی دارد. به عبارت ساده‌تر اگر اتم یا بنیان R مشخصات فلزی قوی داشته باشد، پیوندش با اکسیژن مشخصات یونی خواهد داشت، و برعکس پیوند اکسیژن و هیدروژن مشخصات کووالانسی بیشتر دارد. ولیکن اگر بنیان R مشخصات غیر فلزی قوی داشته باشد، پیوند آن با اکسیژن مشخصات کووالانسی و در عوض پیوند هیدروژن با اکسیژن مشخصات یونی دارا خواهد بود. در دو حالت فوق مولکول در اثر خاصیت دی‌الکتریک آب از ناحیه پیوند یونی تفکیک می‌شود. به عنوان مثال در مولکول $HONO_2$ بنیان NO_2 مشخصات غیرفلزی قوی دارد، لذا پیوند NO_2 با اکسیژن غیر یونی (کووالانس) بوده و برعکس پیوند هیدروژن و اکسیژن (H-O) به صورت یونی خواهد بود، زیرا صفات غیرفلزی NO_2 قویتر از هیدروژن است در نتیجه مولکول $HONO_2$ به صورت زیر تفکیک می‌شود:



در مولکول NaOH مشخصات فلزی Na خیلی زیاد، لذا با اکسیژن پیوند یونی تقریباً مطلق داشته و تفکیک آن فقط به صورت زیر ممکن است:



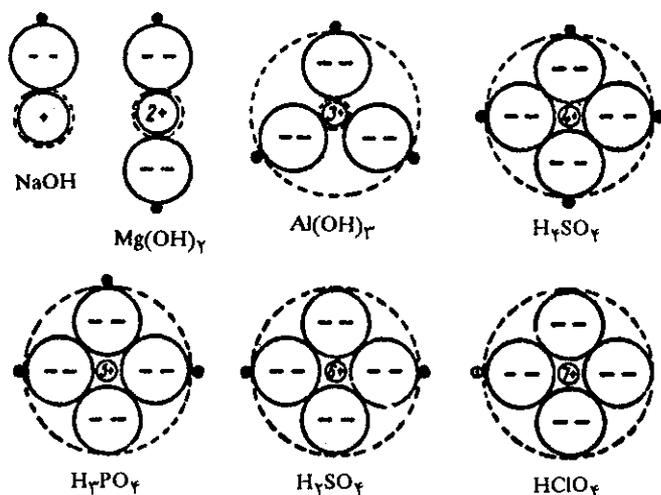
در این حالت پیوند O-H کووالانس است.

حال اگر مشخصات فلزی بنیان یا عنصر R اختلاف زیادی با هیدروژن نداشته باشد چه رخ می‌دهد؟ در این صورت پیوند RO-H و R-OH تقریباً مشابه بوده و نسبت درصد پیوند یونی در هر دو اتصال زیاد و مولکول ممکن است به هر دو صورت تفکیک شود.



یعنی امکان دارد مولکول ROH در آن واحد تولید یونهای H^+ و OH^- نماید به این دلیل مولکول فوق را آمفوتر یا بی تفاوت می‌گویند:

به هر حال، نوع و درجه تفکیک بستگی به محل و به ضعف یا قدرت پیوند یونی در مولکول ROH دارد. می‌توان به سادگی روابط بین مشخصات تفکیک مولکول ROH را با، بار یون حاصله و شعاع اتمهای متشکله تشریح کرد. شکل (۳-۳۰) مشتقات اکسیژنه عناصر تناوب سوم جدول تناوبی، یعنی سدیم، منیزیم، آلومینیم، فسفر، گوگرد و کلر را نشان می‌دهد. می‌دانیم که در هر تناوب از جدول تناوبی با افزایش عدد اتمی (Z) شعاع اتمی عناصر کاهش می‌یابد.



شکل (۳-۳۰) مشخصات تفکیک مولکولهای اکسیژنه عناصر تناوب سوم بر حسب بار و شعاع یونی.

در این تصویرها خطوط مقطع محل تفکیک ممکن مولکول را نشان می‌دهد نیروی جذب بین ذرات نسبت مستقیم با بار ذره و نسبت عکس با شعاع اتمی دارد. به علت کوچکی شعاع اتمی هیدروژن در مولکول NaOH و حتی Mg(OH)_2 نیروی بین اکسیژن و هیدروژن زیاد و مولکول NaOH و Mg(OH)_2 خاصیت بازی دارند، یعنی پیوند Na و O و یا Mg و O پیوند یونی است و مولکولها به صورت زیر تفکیک می‌شوند:

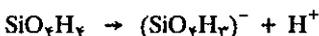


در منیزیم (Mg) با وجود آنکه Mg دو بار مثبت دارد، با وجود این کوچکی حجم

هیدروژنهای متصل به اکسیژنها تأثیر زیاد داشته و در نتیجه نیروی جذب بین اکسیژن و هیدروژن بیشتر از نیروی جذب بین اکسیژن و منیزیم است. ولی در مولکول $Al(OH)_3$ به علت کوچک شدن شعاع اتمی آلومینیم و افزایش بار آن (سه بار مثبت) نیروی جذب بین اکسیژن و آلومینیم به اندازه نیروی جذب بین اکسیژن و هیدروژن است، لذا مشخصات دو پیوند $Al-OH$ و $AlO-H$ شبیه هم بوده و مولکول آموتر است، یعنی امکان دارد به دو صورت زیر تفکیک شود:



و بالاخره با اضافه شدن بار سیلیسیم (Si) و کوچک شدن شعاع اتمی آن نیروی جذب بین اکسیژن و سیلیسیم بیشتر از نیروی جذب بین اکسیژن و هیدروژن است، لذا مشخصات پیوند اکسیژن و هیدروژن یونی است و مولکول به صورت اسید تفکیک می شود.



به همین ترتیب در سه مولکول دیگر یعنی H_2PO_4 و H_2SO_4 و $HClO_4$ پیوند اکسیژن و هیدروژن کاملاً یونی بوده و این مولکولها به صورت مولکولهای اسید تفکیک شده و پروتن تولید می کنند.

رسم منحنی نتیجه گیری کرده و بگوید کدامیک از ترکیبات فوق یونی تر می باشند و دلیل آن چیست؟

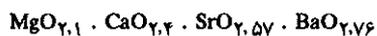
انرژی شبکه ای (برحسب $kcal/mole$) r_0 (برحسب آنگسترم) (A°)

LiF	۲/۰۱ A	۲۴۶/۷
LiCl	۲/۵۷ A	۲۰۲/۳
LiBr	۲/۷۵ A	۱۹۳/۰
LiI	۳/۰۲ A	۱۸۰/۰

انرژی شبکه ای (برحسب $kcal/mole$) r_0 (برحسب آنگسترم) (A°)

KF	۲/۶۶ A	۱۹۴/۳
KBr	۳/۲۹ A	۱۶۱/۸
KI	۳/۵۳ A	۱۵۳/۳

تمرین (۳-۶) اکسید کلیه فلزات قلیایی خاکی آرایش بلوری شبیه به آرایش سدیم کلرید دارند. با دانستن این موضوع، سهمیه انرژی حاصل از نیروی کولنی بین یونها را حساب کنید. فاصله بین هسته ها بر حسب آنگسترم عبارتست از:

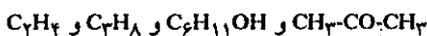
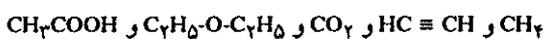


تمرین (۳-۷) چرا زاویه پیوند در متان $109/5$ درجه و در آمونیاک 107 درجه و در آب $104/5$ درجه می باشد؟

تمرین (۳-۸) آرایش خطی $HgCl_2$ اجازه می دهد تصور کنیم که اتم مرکزی جیوه دارای دو اوربیتال هیبرید شده sp می باشد. موقمی که

تمرین (۳-۱) حرارت سوخت بوتان نرمال C_4H_{10} را حساب کرده و سپس انرژی حاصل از سوختن 100 کیلوگرم C_4H_{10} را برحسب ارگ و کمبود جرم را برحسب گرم محاسبه نمایید.

تمرین (۳-۲) حرارت تشکیل ترکیبات زیر را به کمک انرژی متوسط پیوند از عناصر اولیه (گرافیت، مولکول هیدروژن، مولکول اکسیژن) حساب کنید.



تمرین (۳-۳) مولکول $N \equiv N$ ازت و $HC \equiv CH$ استیلن هم الکترون می باشند و نیز هر دو دارای یک اتصال سه گانه هستند، به کمک آرایش الکترونی ازت آرایش استیلن را توجیه نمایید و بخصوص توضیح دهید که هیبرید شدن اطراف کربن و اوربیتالهای مولکولی اشغال شده به وسیله الکترون کدامها هستند؟

تمرین (۳-۴) در کدامیک از ترکیبات زیر طول پیوند یا فاصله دو هسته از هم کوچکتر است؟ آرایش تمام آنها مشابه شبکه سدیم کلرید است. NaI و KCl و LiF و نیز بگوید کدامیک از آنها شبکه بلوری پایدارتر دارند؟

تمرین (۳-۵) اگر بلور هالوژنور فلزات قلیایی صد درصد یونی باشد انرژی شبکه ای آنها باید متناسب با $1/r_0$ باشد، که در آن r_0 عبارتست از فاصله بین دو یون مجاور به هم. با استفاده از جدول زیر نشان دهید که انرژی شبکه بلوری نسبت به $1/r_0$ خطی است. بعد از

اتمهای وابسته به اتم مرکزی:

الف) در رئوس یک مثلث متساوی الاضلاع،

ب) در رئوس یک چهار وجهی منظم،

ج) در یک هشت وجهی،

د) در دو هرمی به قاعده مثلثی،

وجود داشته باشند نوع اوربیتال هیبرید شده هر کدام چگونه است و از هر کدام یک مثال بزنید.

تمرین (۳-۹) انرژی شبکه‌ای کلرید، یدید و برمید In^{3+} و Ga^{3+} و In^{3+} را حساب کنید. شعاع یونی بر حسب آنگسترم و انرژی یونشهای پی در پی و الکترون خواهی بر حسب کیلوکالری در جدول زیر داده شده است، ثابت مادلونگ برای ترکیبات ذیل برابر با $1/65$ است و ارزش n برابر با ۱۲ می‌باشد.

انرژی یونش	انرژی یونش	انرژی یونش	شعاع یونی
۳	۲	۱	
۶۵۵/۹	۲۳۴	۱۳۸	Al^{3+} ۰/۴۵ Å
۷۰۸	۲۷۳	۱۳۸	Ga^{3+} ۰/۶۰ Å
۶۴۶/۵	۲۳۵	۱۳۳/۴	In^{3+} ۰/۸۱ Å
۶۸۷	۲۷۰/۹	۱۴۸/۸	Tl^{3+} ۰/۹۱ Å
	الکترون خواهی		
	-۸۳/۴	۱/۸۱ Å	Cl^-
	-۷۰/۵	۲/۱۹ Å	I^-
	-۷۷/۳	۱/۹۹ Å	Br^-

پس نسبت درصد یونی آن چقدر است؟

تمرین (۳-۱۲) در مولکول نیتریل کلرید O_2NCl اتم کلر و اتم اکسیژن به اتم ازت مرکزی پیوسته است و نیز کلیه اتمها در صفحه واقعند. آرایش زنونانس مولکول را به کمک نقطه برای تأمین قاعده هشت تایی نمایش دهید.

تمرین (۳-۱۳) در ترکیبات سه اتمی زیر، کدامیک آرایش خطی و کدامیک آرایش زاویه‌ای داشته و دلیل داشتن چنین آرایشی چیست؟

CS_2 . ClO_2 . C_3 . CsTe . OCl_2 . CdCl_2 . SnCl_2 . ONCl . CN_2^{2-} . S_3^{2-}

تمرین (۳-۱۴) در ترکیبات چهار اتمی زیر، کدامیک در صفحه واقع بوده و کدامیک هرمی می‌باشند و چرا؟

PCl_3 . BrO_3^- . AsH_3 . OH_3^+ . SeO_3^{2-} . SbF_3

تمرین (۳-۱۵) آرایش ساختمانی مولکولهای زیر را رسم نموده و زاویه پیوند هر ترکیب را (برای کلیه اتصالات) مشخص نمایید.

BeCl₂ BCl₃ SiCl₄ PCl₅ (گازی)
PF₃ F₂O SF₆ SO₂

تمرین (۳-۱۶) فسفر در یکی از آلوتروپهایش به صورت مولکول P₄ می‌باشد. در این مولکول اتمهای فسفر در رئوس یک چهار وجهی منظم قرار گرفته‌اند، هر اتم به سه اتم دیگر با سه پیوند مساوی وصل شده است. مولکول P₄ را رسم نموده و آرایش الکترونی آن را به کمک نقطه مشخص نمایید؛ زاویه P-P-P چقدر است و چگونه می‌توان این زاویه را با زاویه پیوند در مولکول PH₃ مقایسه نمود و نیز آیا آرایش چهار وجهی P₄ به نظر شما طبیعی یا تعجب‌آور است؟

تمرین (۳-۱۷) هیبرید شدن الکترونیهای ظرفیتی بور را در ترکیب B₂H₆ (دی بوران) مشخص نموده و سپس آرایش ساختاری مولکول را رسم نمایید.

تمرین (۳-۱۸) آمونیوم کلرید در حالت گازی به صورت Al₃Cl₆ می‌باشد دلیل داشتن چنین فرمولی را بیان نموده و آرایش ساختاری آن را رسم نمایید.

تمرین (۳-۱۰) مولکول PF₃ قطبی بوده و گشتاور قطبی آن ۱/۰۲ D می‌باشد، می‌دانیم در جدول تناوبی سیلیسیم قبل از فسفر قرار دارد، پس چرا مولکول SiF₃ قطبی نیست؟ آیا پیوندهای P-F و Si-F قطبی هستند؟

تمرین (۳-۱۱) گشتاور دو قطبی مولکول پتاسیم کلرید گازی ۱۰ D می‌باشد. فاصله بین دو هسته در مولکول ۲/۶۷ آنگسترم است. آیا می‌توان قبول کرد که پتاسیم کلرید گازی کاملاً یونی است؟ اگر نه

شیمی عمومی

دکتر علی افضل صمدی

نشر نی

بخش چهارم

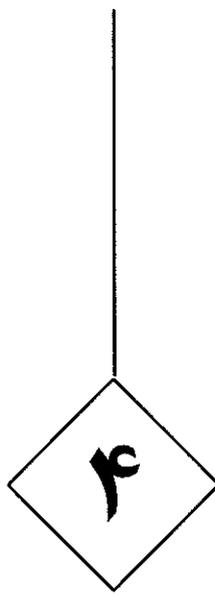
گازها

چاپ دوم به صورت اینترنتی و رایگان

بهمن ماه ۱۳۸۸

گازها

۱۵۹	۴-۱ صفات گازها
۱۵۹	الف) قوانین گازها
۱۶۶	ب) معادلات گازهای کامل
۱۷۲	۴-۲ نظریه جنبشی گازها
۱۷۲	الف) سرعت متوسط مولکولها
۱۷۹	ب) نفوذ گازها
۱۸۱	پ) توزیع سرعت مولکولی
۱۸۲	ت) بررسی تجربی توزیع سرعت مولکولی
۱۸۶	ث) گاز حقیقی یا غیر کامل
۱۸۸	ج) تعیین اوزان مولکولی دقیق به کمک رابطه گازها
۱۹۲	معلومات عمومی

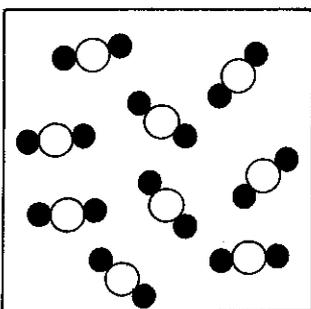
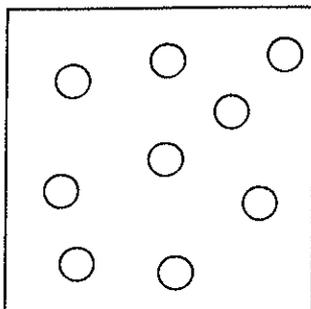


گازها

۴-۱ صفات گازها

۴-۲ نظریه جنبشی گازها

۱-۴ صفات گازها



بنابر اصل آووگادرو تعداد مولکولها در حجمهای مساوی و در دمای مشابه یکسان می‌باشد و بستگی به ابعاد مولکولها ندارد. البته این اطلاع صد در صد کمی نیست. جدول زیر حجم مولی چند گاز را در صفر درجه سانتیگراد می‌دهد.

نوع گاز	حجم مولی $\frac{L}{mol}$
(NH ₃) آمونیاک	۲۲/۴
(Ar) آرگون	۲۲/۳۹
(CO ₂) کربن دی‌اکسید	۲۲/۲۶
(N ₂) نیتروژن	۲۲/۴۰
(O ₂) اکسیژن	۲۲/۴۰
(H ₂) هیدروژن	۲۲/۲۳
(He) هلیم	۲۲/۴۱
گاز ایده‌آل	۲۲/۴۱۴

مقدمه: در بخش اول متوجه اهمیت مطالعه گازها در پیدایش نظریه اتمی ماده شدیم. در واقع بخش اساسی و مهم علم شیمی جدید، فهم وضعیت و خواص مولکولهای منفرد گازها می‌باشد، زیرا ماده در حالت گازی ساده‌ترین آرایش را داشته و می‌توان در این حالت صفات انفرادی مولکولها را با صفات مولکولهای به هم پیوسته و مجتمع مقایسه نمود و اطلاعاتی راجع به حالات میکروسکوپی و ماکروسکوپی^۱ ماده به دست آورد.

بر طبق فرضیه آووگادرو، اندازه‌گیری حجم مشخصی از گاز اطلاعاتی درباره تعداد مولکولهای موجود در این حجم به دست می‌دهد، که البته این اطلاع صد درصد کمی نیست، زیرا به دلیل کامل نبودن گازها تعداد مولکولهای موجود در حجم مشخصی از گاز ممکن است بر حسب درجه حرارت و فشار تغییرات قابل ملاحظه‌ای داشته باشد. اغلب مواد مورد استفاده در صنعت، در حالت گازی می‌باشند زیرا در این حالت واکنشهای شیمیایی سریع و ساده‌تر انجام می‌پذیرند. نظریه جنبشی گازها رابطه موجود بین خواص میکروسکوپی و ماکروسکوپی ماده را به بهترین وجه تفسیر می‌کند. از طرف دیگر با مشاهده انحراف گازها نسبت به قانون بویل ماریوت، می‌توان اطلاعاتی راجع به ابعاد مولکولهای گاز و نیروی بین مولکولی به دست آورد.

الف) قوانین گازها

به‌طور کلی حجم یک جسم جامد یا مایع و یا گاز بستگی به شرایط محیط یعنی درجه حرارت و فشار دارد. در حقیقت حجم ماده تابعی از درجه حرارت و فشار و تعداد مولکولهاست. اصطلاح ریاضی که این تابعیت را توجیه می‌کند، رابطه یا معادله حالت نام داشته، که به صورت زیر نشان داده می‌شود.

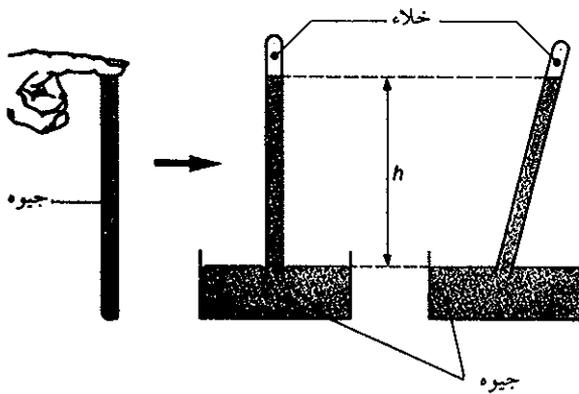
$$V = f(T \text{ و } P \text{ و } n)$$

این معادله خاطر نشان می‌سازد که V تابع درجه حرارت و فشار و تعداد مولکولهاست. در حالت جامد یا مایع، معادله حالت به صورت یک معادله جبری پیچیده است و بر حسب ماده یا جسم مورد نظر، معادله حالت، شکلی مخصوص و منحصر به خود دارد، ولی در حالت گازی که ساده‌ترین حالت ماده است انرژی جنبشی مولکولهای گازها خیلی بیشتر از

۱. منظور از حالت میکروسکوپی، بیان خصوصیات فرد فرد مولکولها و برعکس هدف از حالات ماکروسکوپی، توجیه وضعیت مجموعه مولکولها می‌باشد.

نیروی جاذبه بین مولکولی بوده و در نتیجه می توان مولکولها را آزاد پنداشت، لذا در این مورد معادله حالت تقریباً شکل ثابت و عمومی دارد، یعنی در واقع معادله حالت برای کلیه گازها عملاً یکی است. بعداً خواهیم دید که تسهیل در معادله حالت در صورتی حاصل می شود که فرض کنیم نیروی بین مولکولی و حجم مولکولی صفر و در نتیجه مولکولها مستقل از یکدیگر می باشند.

بنابراین، معادله حالت مستقل از نوع و طبیعت گازها خواهد بود و منحصرأ مربوط به تغییرات انرژی جنبشی فرد فرد مولکولها و یا تغییرات مقدار حرکت آنها می شود. با وجود این در اغلب موارد تغییرات مقدار حرکت و یا انرژی جنبشی مولکولها صد درصد مستقل از طبیعت گاز نیست. علت اصلی این امر در واقع صفر نبودن نیروی بین مولکولی و یا حجم مولکولهاست. تعیین معادله حالت برای گازها به ناچار مستلزم اندازه گیری فشاری است (نیروی وارد بر واحد سطح) که گازها بر جدار ظرف خود وارد می کنند. واحد فشار معمولاً بر حسب فشار آتمسفر یا میلیمتر جیوه بیان می شود که مسلماً از واحدهای دیگر مناسب تر بوده و مستقیماً مربوط به فشار مولکول بر جدار ظرف می شود. غالباً نیروی وارده از طرف جو زمین بر واحد سطح را به کمک فشار سنج اندازه می گیرند شکل (۱-۴). فشارسنج تشکیل شده از استوانه ای مدرج مملو از جیوه که به طور معکوس در طشتکی از جیوه قرار دارد، به نحوی که در استوانه گازی به غیر از بخارات جیوه وجود نداشته باشد. ارتفاع جیوه (h) در داخل استوانه مدرج، تعیین کننده نیروی وارده بر واحد سطح، یعنی نیروی وارد از طرف جو زمین بر سطح جیوه موجود در طشتک است.

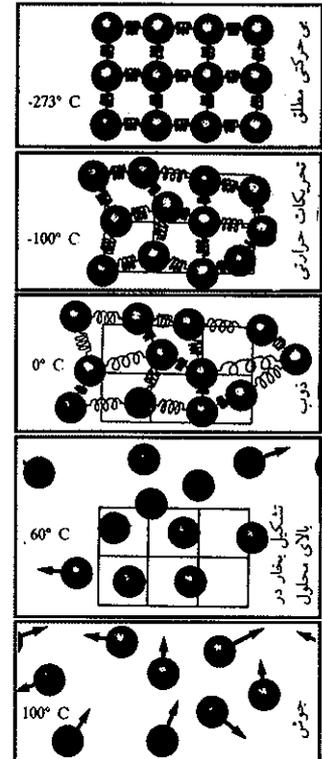


شکل (۱-۴) دماسنج جیوه ای

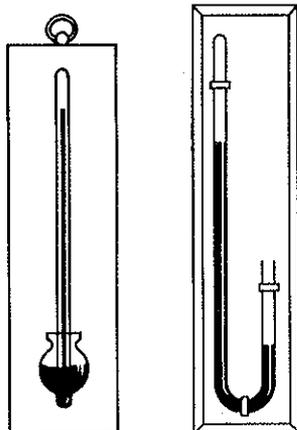
در شرایط جوی نرمال و در کنار دریا، ارتفاع جیوه در داخل استوانه مدرج برابر با ۷۶۰ میلیمتر است، لذا به همین دلیل ۷۶۰ میلیمتر جیوه در صفر درجه حرارت، واحد فشار جوی بوده و یک آتمسفر فشار نام دارد. ارزش عددی یک آتمسفر (یعنی نیروی وارد بر واحد سطح) را به طریق زیر محاسبه می کنند.

فشار سنجی به سطح مقطع یک سانتی متر مربع در نظر بگیرید، نیروی وارده از طرف جیوه موجود در فشار سنج بر واحد سطح، برابر با نیروی وارده از طرف جو بر سطح جیوه موجود در طشتک می باشد. لذا این نیرو برابر با وزن جیوه ضربدر شتاب ثقل زمین است. و یا برابر با حجم جیوه ضربدر چگالی آن (در صفر درجه) ضربدر شتاب ثقل می باشد. بنابراین داریم:

$$\text{نیرو} = \text{وزن جیوه} \times \text{شتاب ثقل} = \text{چگالی جیوه} \times \text{ارتفاع} \times \text{سطح} \times \text{شتاب ثقل}$$



تغییر حالت ماده بر حسب درجه حرارت، در -273°C درجه حرارت سانتیگراد یا صفر مطلق تمام مولکولهای آب با نیروی بین مولکولی به هم چسبیده و کوچکترین حرکتی ندارند. در -100°C درجه حرارت سانتیگراد نیروی بین مولکولی برخی از مولکولها ضعیف می شود و تحریراتی در درون مولکولها به وجود می آید. در 0°C ذوب یخ شروع و نیروی بین مولکولی ضعیف تر شده و برخی از مولکولها به فاز مایع منتقل می شوند. در 60°C مولکولها بدون نظم با نیروی بین مولکولی بسیار ضعیف و حتی برخی به صورت مولکولهای بخار در فضا پراکنده می شوند. در 100°C تمام مولکولها به صورت گاز و بی نظم در تمام فضا پراکنده شده و عملاً مولکولها آزاد از یکدیگرند.



دو نوع فشارسنج جیوه‌ای نمونه سمت راست لوله موئین سر بسته‌ایست که در محفظه‌ای از جیوه به حالت آزاد قرار دارد، نمونه سمت چپ لوله خمیده‌ایست مملو از جیوه طرف کوتاه لوله باز است.

واحد	پاسکال	بار	آتمسفر	جیوه mm	آب mm
پاسکال	۱	10^{-5}	0.9869×10^{-5}	0.7501×10^{-2}	1.0197×10^{-1}
بار	۱.۰۵	۱	۰.۹۸۶۹	$7/501 \times 10^2$	$1/0.197 \times 10^4$
آتمسفر	۱.۰۱۳۲۵	۱/۰.۱۳۲۵	۱	۷۶۰/۰۰	$10/3322 \times 10^3$
جیوه	۱۳۳/۳۲	$1/3322 \times 10^{-3}$	$1/3158 \times 10^{-3}$	۱	۱۳/۵۹۵
آب	۹/۸۰۷	$9/807 \times 10^{-5}$	$9/6782 \times 10^{-5}$	۰.۷۳۵	۱

جدول (۱-۴) واحدهای فشار جو در مقیاسهای مختلف واحد معمولی ۷۶ سانتیمتر یا ۷۶۰ میلیمتر جیوه است. یعنی $h = 76 \text{ cm}$

$$\begin{aligned} \text{شتاب ثقل} &= 13/59 \text{ gm/cm}^2 \times 76/00 \text{ cm} \times 1/00 \text{ cm}^2 \times 980/7 \text{ cm/sec}^2 \\ &= 1/013 \times 10^6 \text{ gm/cm/sec}^2 \\ &= 1/013 \times 10^6 \text{ dynes} \end{aligned}$$

بنابراین نیروی وارده از ستونی جیوه به ارتفاع ۷۶ سانتیمتر و سطح مقطع یک سانتیمتر مربع مساوی با $1/013 \times 10^6$ دین بوده که عیناً برابر با نیروی وارده از طرف جو بر هر سانتیمتر مربع سطح زمین است که یک آتمسفر فشار نامیده می‌شود.

$$\text{یک آتمسفر فشار} = \frac{\text{دین}}{\text{سانتیمتر مربع}} = 1/013 \times 10^6 \text{ (dynes/cm}^2\text{)}$$

یک آتمسفر = $1/013$ بار

در آزمایشگاه معمولاً فشار را بر حسب میلیمتر جیوه اندازه می‌گیرند، ولی در محاسبات راحت‌تر است که آن را بر حسب آتمسفر بیان نماییم.

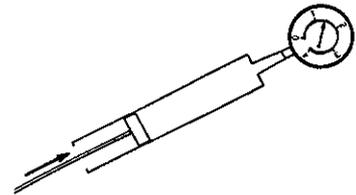
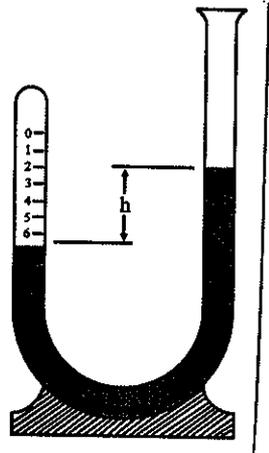
(a) قانون بویل Boyle's Law

در سال ۱۶۶۲ برای اولین بار روبرت بویل^۱ فیزیکی‌دان ایرلندی به کمک تجربه، رابطه ریاضی موجود بین فشار و حجم گازها را در درجه حرارت ثابت کشف کرد. بویل در لوله‌ای به شکل U که شاخه طرف چپ آن مسدود بود مقداری هوا وارد نمود، سپس بتدریج آنقدر جیوه اضافه کرد تا سطح جیوه در هر دو لوله یکسان شد. در این حالت فشار وارد بر هوای داخل لوله برابر با فشار جو است. با اضافه کردن مقدار جدیدی جیوه، ارتفاع دیگر ثابت باقی نمانده بلکه ارتفاع جیوه در شاخه راست بیشتر و از طرف دیگر حجم هوای محبوس کمتر می‌گردد. با اندازه‌گیری اختلاف ارتفاع جیوه به سهولت فشار اضافی وارده بر هوای لوله محاسبه می‌شود.

بویل با تغییر مقدار جیوه در هر آزمایش متوجه شد که حاصلضرب فشار در حجم مقدار مشخصی از هوا تقریباً ثابت است و در ضمن مشاهده نمود که در فشار ثابت در اثر گرم کردن هوای موجود در لوله حجم اضافه می‌شود. ولی تحقیق بیشتری در مورد این اثر طبیعی

1. Robert Boyle (1627-1691) ایرلند.

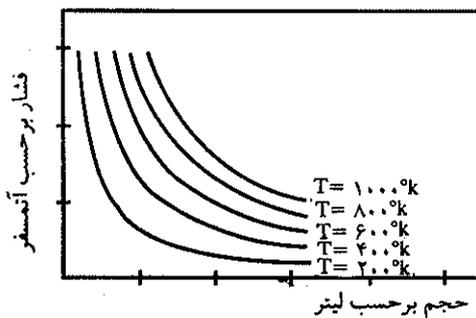
نمود، شاید به این علت که در عهد بویل تعریف مشخصی برای درجه حرارت بیان نشده بود، با وجود این بویل خاطر نشان کرد که اثر درجه حرارت بر روی فشار و حجم گاز حائز اهمیت می باشد و بخصوص در مورد تعیین رابطه موجود بین فشار و حجم اظهار داشت که باید درجه حرارت محیط عمل ثابت باشد.



مطالعه قابلیت تراکم گازها در درجه حرارت ثابت به وسیله یک فشارسنج مدرن.

شکل (۲-۴) آزمایش بویل

در اغلب آزمایشهای انجام شده ارزشهای عددی به دست آمده برای فشار و حجم مستقل از یکدیگر نبوده و با رابطه ای مشخص به یکدیگر مربوط می گردند. بهترین روش برای تعیین رابطه موجود بین فشار و حجم یک گاز این است که به کمک آزمایشهای متعدد حجم گاز را به ازای فشارهای وارد بر آن اندازه گرفته و مقادیرهای به دست آمده را بر روی محور عرضها و طولها نقل نماییم، البته باید دقت نمود که درجه حرارت ثابت باشد. بدین ترتیب رابطه ریاضی موجود میان دو متغیر به وسیله یک منحنی پیوسته به دست خواهد آمد. شکل (۳-۴) منحنیهای به دست آمده برای چند درجه حرارت مختلف را نشان می دهند.



شکل (۳-۴) هم دماهای فشار حجم برای یک گاز حقیقی

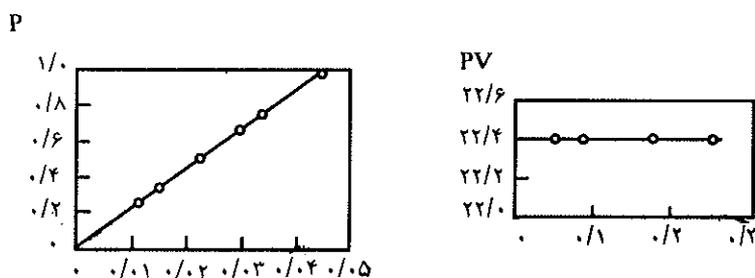
هر یک از منحنیهای حاصل یک هذلولی متساوی الاضلاع است که محورهای مختصات مجانبهای آن می باشند. معادله جبری هر هذلولی به صورت $xy = \text{const}$ است. از این منحنی می توان نتیجه گرفت که برای یک گاز مشخص در درجه حرارت ثابت حاصلضرب فشار در حجم مقدار ثابتی است. با تکرار آزمایش در درجه حرارتهای مختلف منحنیهای دیگری حاصل می شوند که هر کدام مشخص کننده درجه حرارت مربوط می باشند و چون درجه

حرارت برای هر منحنی ثابت است لذا منحنیهای حاصل هم دما (isotherms) نامیده می‌شوند.

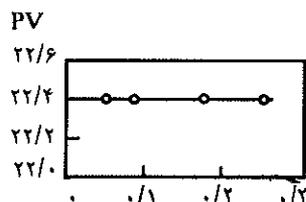
ترسیم منحنی تغییرات حجم بر حسب تغییرات فشار طریقه مفیدی برای نشان دادن وضعیت گازها می‌باشد ولی به‌سادگی نمی‌توان دریافت که تا چه اندازه منحنی‌های حاصل هذلولی کامل هستند، یا به عبارت دیگر دشوار است که با یک نظر به منحنی نتیجه بگیریم که آیا گاز مورد مطالعه کاملاً از قانون بویل تبعیت می‌کند یا نه؟ لذا برای رفع این اشکال بدین صورت عمل می‌نمایند، ابتدا رابطه بویل به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$P = \frac{k(m.t)}{V}$$

یعنی فشار تابعی از عکس حجم است که در آن $K(m$ و $t)$ مقدار ثابت مربوط به درجه حرارت t و مقدار m می‌باشد. بنابراین اگر منحنی حاصل از تغییرات فشار نسبت به تغییرات عکس حجم $(\frac{1}{V})$ یک خط مستقیم باشد مفهوم آن این است که گاز مورد مطالعه از قانون بویل تبعیت می‌کند و چون تشخیص خط مستقیم به وسیله چشم به سهولت میسر است، لذا به‌سادگی می‌توان فهمید که گاز تا چه اندازه از قانون بویل پیروی می‌کند شکل (۴-۴). طریقه‌ای ساده‌تر برای نشان دادن مطلب فوق ترسیم منحنی حاصلضرب فشار در حجم (PV) نسبت به تغییرات فشار یا تغییرات حجم می‌باشد.



شکل (۴-۴)



شکل (۴-۵)

شکل (۴-۵) نشان می‌دهد، که نمودار گازهایی که از قانون بویل تبعیت می‌کنند بایستی یک خط کاملاً مستقیم و موازی محور طولها باشد.

آزمایشهای متعدد نشان می‌دهند که در فشارهای محدود (پایین‌تر از فشار جو) گازها حقیقتاً از قانون بویل تبعیت می‌کنند. انحراف گازها از قانون بویل به علت نیروهای بین مولکولی است که مولکولها نسبت به یکدیگر اعمال می‌کنند و این نیرو با کم شدن فشار، یا نزول چگالی گاز کم می‌شود و بنابراین، در فشارهای پایین و یا در حجم زیاد با فشار کم، گازها کاملاً از قانون بویل پیروی می‌کنند.

(b) قانون شارل و گیلوساک The law of Charles and Gay-lussac

رابطه ریاضی موجود میان حجم و درجه حرارت یک گاز در فشار ثابت به نام قانون شارل گیلوساک مشهور است و به صورت زیر نمایش داده می‌شود.

$$V = V_0 (1 + \alpha t)$$

که در آن V عبارتست از حجم مقدار مشخصی از گاز در فشار ثابت و درجه حرارت

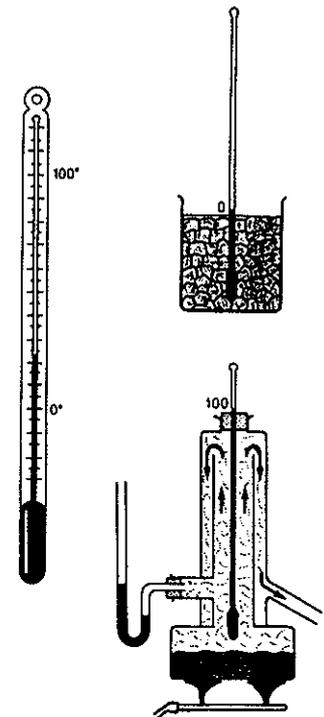
۱، ۷. حجم همان مقدار گاز در صفر درجه و α ثابتی است که ارزش تقریبی آن برای کلیه گازها برابر $\frac{1}{273}$ می باشد. این عبارت نشان می دهد که حجم گاز در اثر ازدیاد درجه حرارت به طور خطی افزایش می یابد.

تجارب روزمره اجازه می دهد ایده ای کیفی از درجه حرارت داشته باشیم ولی برای به دست آوردن اطلاعات کمی در این مورد باید تغییر حجم ماده را نسبت به تغییرات گرما اندازه گرفت. خاصیت حرارتی جالب جیوه اجازه می دهد تغییرات حجم آن را در اثر حرارت مطالعه نموده و بدین وسیله واحدی برای تعیین درجه حرارت مشخص نمود. چنانچه لوله موئین مسدود و متصل به مخزنی از جیوه را در مخلوطی از آب و یخ در فشار جو قرار داده و بعد از مدتی ارتفاع جیوه را در داخل لوله یادداشت نمایید و سپس مجموعه را حرارت دهید تا آب بجوش آید، مشاهده خواهید کرد که بتدریج جیوه در داخل لوله موئین صعود می نماید. موقعی که آب می جوشد سطح جیوه در ارتفاع مشخصی در داخل لوله ثابت می ماند در این حالت محل جیوه را یادداشت نمایید، حال اگر اختلاف ارتفاع را به صد قسمت تقسیم نمایید، بدین ترتیب یک دماسنج تهیه نموده اید که از درجه صفر تا صد مدرج شده است و این خود مفهوم جالبی دارد زیرا بدین وسیله تعریف درجه حرارت مشخص می شود، یعنی درجه حرارت باعث افزایش خطی ارتفاع جیوه در لوله شده، به نحوی که می توان اختلاف ارتفاع را به قسمتهای مساوی تقسیم کرد. همین عمل را نیز می توان با مایعات دیگر از قبیل الکل تکرار کرد. گرچه دماسنجی که با الکل تهیه شده باشد، در مخلوط آب و یخ درجه صفر و در آب جوش درجه ۱۰۰ را نشان می دهد با وجود این اختلافی بین این دو دماسنج وجود دارد. بدین ترتیب اگر هر دو را در محیطی قرار دهیم که مثلاً دما سنج جیوه ای ۲۵ درجه را نشان بدهد، دماسنج الکی با قدری اختلاف همین درجه را نشان می دهد (مثلاً ۲۵/۲ درجه) و این اختلاف در کلیه درجات حرارت بجز صد و صفر درجه مشاهده می شود، علت اصلی این امر این است که معادله حالت برای الکل و جیوه متفاوت می باشد و یا واضح تر آرایش ساختاری این دو مایع متفاوت از هم و هر دو به یک نسبت در اثر درجه حرارت انبساط حاصل نمی کنند. ولی در مورد گازها این امر به مراتب ساده تر و کاملاً در مقابل اختلافات درجه حرارت یکسان عمل می کنند، به نحوی که می توان بدون داشتن واحد مشخصی برای درجه حرارت گفت که حجم یک گاز در درجه حرارت جوش آب $\frac{1}{366}$ مرتبه بیشتر از حجم آن گاز در درجه حرارت ذوب یا انجماد آب است، و یا به عبارت دیگر کلیه گازها با نسبت ثابت و همگانی در اثر درجه حرارت افزایش حجم پیدا می کنند. چون ثابت نسبت برای کلیه گازها یکسان است، می توان نسبت حجم گاز را در نقطه جوش آب به حجم آن در نقطه انجماد آب محاسبه کرد، در این حالت نسبت حجمها برابر با $\frac{1}{366}$ برای کلیه گازهاست، چون کلیه گازها در اثر تغییر درجه حرارت به یک نسبت انبساط حاصل می کنند، بنابراین به خوبی می توان از خواص گازها برای تعیین مبدأ حرارت یا مقیاس درجه حرارت استفاده کرد و دقت این مقیاس، بخصوص در فشارهای کم بسیار زیاد می باشد. در واقع با استفاده از رابطه شارل و گیلوساک می توان نوشت:

$$V = V_0 (1 + \alpha t)$$

$$t = \frac{V - V_0}{V_0 \alpha} = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{V}{V_0} - 1 \right)$$

تفسیر این تساوی این است که مقدار t که همان درجه حرارت باشد با اضافه شدن حجم



طرز تعیین درجه حرارت به کمک لوله موئین. جیوه در ظرفی مملو از یخ درجه حرارت صفر را نشان می دهد سپس در ظرف محتوی آب موقعی که آب به جوش آمد درجه حرارت ۱۰۰ درجه سانتیگراد می باشد. و چون افزایش درجه حرارت باعث افزایش خطی ارتفاع جیوه در لوله می شود لذا می توان بین صفر تا صد را به ۱۰۰ قسمت مساوی تقسیم نمود و بدین ترتیب دماسنجی به دست آورد.

به صورت خطی افزایش می‌یابد. البته تبعیت کلیه گازها به علت مساوی نبودن نیروی بین مولکولی، صددرصد نیست، با وجود این به مراتب بهتر از تبعیت مایعات و یا جامدات در مقابل انبساط از یکدیگر است. علاوه بر دما سنجهایی که در آنها از خاصیت انبساط و تراکم و مایع و یا گاز در مقابل تغییرات درجه حرارت استفاده می‌شود، دماسنجهایی نیز وجود دارند که در آنها خواص دیگر ماده مورد نظر قرار می‌گیرد (مثلاً تغییرات مقاومت در اثر تغییر درجه حرارت) مانند دماسنج مقاومتی که از سیمی از پلاتین به مقاومت ثابت و مشخصی تهیه شده که در اثر تغییرات درجه حرارت مقاومت سیم تغییر می‌نماید و یا دماسنج ترموکوپل^۱ که از تغییرات نیروی الکتروموتوری در مقابل تغییرات درجه حرارت استفاده می‌شود. جدول (۴-۱) این دما سنجه را از نظر مقایسه‌ای نشان می‌دهد. مبدأ انتخاب شده، دماسنجی از هیدروژن به حجم ثابت است که در محیطهایی با درجه حرارت متفاوت قرار داده شده و همانطور که مشاهده می‌شود دماسنجهای دیگر همان درجات را با قدری اختلاف نشان می‌دهند (البته بغیر از صفر و صد) و این در حقیقت بدان علت است که مقاومت و اختلاف پتانسیل و یا چگالی مایع صددرد صد و یا به‌طور خطی با تغییرات درجه حرارت تغییر نمی‌نماید.

دماسنج جیوه‌ای (I)	ترموکوپل نیروی‌الکترو موتوری i(emf)	دماسنج مقاومتی مقاومت پلاتینی i(R)	دماسنج هوا با حجم ثابت i(P)	دماسنج هیدروژنی حجم ثابت i(P)
۰	۰	۰	۰	۰
۲۰/۰۹۱	۲۰/۱۵۰	۲۰/۲۴۰	۲۰/۰۰۸	۲۰
۴۰/۱۱۱	۴۰/۲۹۷	۴۰/۳۶۰	۴۰/۰۰۱	۴۰
۶۰/۰۸۶	۶۰/۲۹۳	۶۰/۳۶۰	۵۹/۹۹۰	۶۰
۸۰/۰۴۱	۸۰/۱۴۷	۸۰/۲۴۰	۷۹/۹۸۷	۸۰
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰

جدول (۴-۱)

(c) درجه حرارت مطلق

رابطه گیلوساک را می‌توان به صورت زیر ساده نمود:

$$V = V_0 (1 + \alpha t) = V_0 \frac{1/\alpha + t_1}{1/\alpha}$$

برای نسبت $\frac{V_1}{V_2}$ از یک گاز مشخص، در درجه حرارت‌های t_1 و t_2 می‌توان نوشت:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{1/\alpha + t_1}{1/\alpha + t_2}$$

و چون مقدار α بنابر آزمایشهای متعدد برابر است با $\frac{1}{273/15}$ و از آنجا $\frac{1}{\alpha} = 273/15$ بنا براین:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{273/15 + t_1}{273/15 + t_2}$$

۱. Thermocouple: عبارتست از مدار مسدودی متشکل از دو فلز مختلف، که اگر محل اتصال آنها را گرم کنند نیروی الکتروموتوری متناسب با درجه حرارت در مدار ظاهر می‌شود.

شکل این رابطه اجازه می‌دهد که مبدأ جدیدی برای تعیین درجه حرارت در نظر بگیریم.

$$T = 273/15 + t \quad (4-1)$$

درجه حرارت T به نام درجه حرارت مطلق و یا درجه حرارت Kelvin معروف بوده و به صورت K° بیان می‌شود. بنابراین، در مبدأ جدید رابطه بین حجم و درجه حرارت مقدار معینی از گاز در فشار ثابت، به صورت زیر مشخص می‌شود:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

و از آنجا:

$$\frac{V}{T} = \text{constant} \quad (4-2)$$

این رابطه نشان می‌دهد که حجم یک گاز با کم شدن درجه حرارت مطلق کم می‌شود و بنابراین، حجم گاز باید به ازای $T = 0$ برابر با صفر شود. از آنجا نتیجه می‌گیریم که صفر درجه مطلق $[T = 0^\circ K]$ و یا بنا به رابطه (4-1) $[t = -273/15^\circ C]$ پایین‌ترین درجه حرارت ممکن است. چون درجه حرارت پایین‌تر از این مقدار متناسب با حجمهای منفی می‌شود، در حقیقت در درجات نزدیک به صفر مطلق، رابطه (4-2) قابل مطالعه نیست زیرا در این درجات اغلب گازها تبدیل به مایع می‌شوند، با وجود این دلایل عمیق دیگر نشان می‌دهند که $-273/15$ درجه سانتیگراد پایین‌ترین درجه حرارت میسر و قابل تصور ولی غیر قابل تصرف است. پایین‌ترین درجه حرارتی که بشر تاکنون توانسته است برسد $0/0014^\circ K$ و یا $-273/1496$ درجه سانتیگراد می‌باشد. با وجود این، در بعضی از تجارب به $0/0001$ درجه مطلق رسیده‌اند ولی قابل کنترل نبوده است.

ب) معادلات گازهای کامل The ideal gas equation

بنابر رابطه تجربی گیلوساک و شارل تغییرات حجم یک گاز در فشار ثابت عبارت است از:

$$V_t = V_0 (1 + \alpha t)$$

و نیز تغییرات فشار در حجم ثابت برابر با $P_t = P_0 (1 + \beta t)$ می‌باشد. آزمایشهای متعدد نشان می‌دهند که α و β باهم برابرند. حال اگر تغییرات فشار و حجم را باهم در نظر بگیریم معادله عمومی گازهای کامل به صورت زیر خواهد بود:

$$P_t V_t = P_0 V_0 (1 + \alpha t)$$

اگر از α فاکتور گرفته $P_t V_t = P_0 V_0 \alpha (1/\alpha + t)$ بنا به رابطه (4-1) یعنی

$$P_t V_t = P_0 V_0 \alpha T \quad T = 273/15 + t$$

معادله گازهای کامل به صورت:

خواهد شد. که در آن $P_0 V_0 \alpha$ مقدار ثابتی است و به R نمایش می‌دهند بنابراین، برای یک مول گاز، معادله گازهای کامل عبارتست از: $P_t V_t = RT$ که برای n مول گاز، فرمول عمومی به صورت زیر است:

$$P_t V_t = nRT$$

در این مورد یک سؤال مطرح می‌گردد و آن اینکه چگونه تغییرات فشار و حجم توأم در نظر گرفته و به فرمول $P_t V_t = P_0 V_0 (1 + \alpha t)$ رسیده‌ایم؟ جواب به این سؤال مستلزم اندکی تأمل و استدلال است. در اینجا برای کسانی که علاقه‌مند به بحث و دلایل می‌باشند فرمول گازهای کامل را با روشی دیگر استدلال می‌نماییم.

بنابر قانون بویل، متوجه شدید که در درجه حرارت ثابت حاصلضرب P.V ثابت است و نیز در فشار ثابت، V متناسب با T می باشد. حال می خواهیم این دو رابطه را با هم در نظر گرفته و وضعیت گاز را مطالعه نماییم.

بنابر قانون بویل ماریوت $PV = C(T,n)$ که در آن C(T,n) ثابتی است که منحصراً تابع درجه حرارت و تعداد مولهای گاز می باشد و چون بنابر قانون شارل گیلوساک $V = C'(P,n)T$ که در آن C'(P,n) ثابتی است که تابع فشار و تعداد مولهای گاز می باشد لذا می توان نوشت:

$PV = C(n)T$ که در آن C(n) ثابتی است که منحصراً تابع تعداد مولهای گاز می باشد. یا به عبارت دیگر، چون در فشار ثابت حجم گاز متناسب با درجه حرارت است لذا ثابت $C(T,n)$ باید متناسب با درجه حرارت T باشد یعنی:

$$PV = C(T,n) = C(n)T$$

$$PV = C(n)T$$

در این رابطه C(n) مقدار ثابتی است که فقط تابع مقدار یا تعداد مولهای گاز می باشد. قبلاً گفته شد که در فشار و درجه حرارت ثابت حجم گاز نسبت مستقیم با تعداد مولهای گاز دارد. بنابراین می توان نوشت $C(n)n = Rn$ که در آن R ثابت جدیدی است که تابع متغیری نیست. در نتیجه معادله گازهای کامل به صورت $PV = nRT$ خواهد بود که در آن R ثابت عمومی مولی گازهای کامل نامیده می شود.

مقدار عددی R را به صورت زیر می توان محاسبه نمود. چون هر مول گاز حجمی برابر با ۲۲/۴۱ لیتر در فشار یک اتمسفر و ۲۷۳/۱۵۰°K دارد لذا:

$$PV = nRT$$

$$R = \frac{P.V}{nT} = \frac{(1 \text{ atm})(22/41 \text{ liters})}{(1 \text{ mole})(273/15 \text{ deg})}$$

$$R = 0.08205 \frac{\text{liter.atm}}{\text{mole.deg}}$$

$$R = 82/05 \frac{\text{m.liter.atm}}{\text{mole.deg}}$$

باید یادآور شد که مقدار عددی R تابع واحدهای انتخاب شده است مثلاً اگر در سیستم CGS در نظر بگیریم مقدار آن برابر است با:

$$R = \frac{(13/59 \text{ g/cm}^3)(76 \text{ cm})(980/7 \text{ cm/sec}^2)(22410 \text{ cm}^3)}{(1 \text{ mole})(273/15 \text{ deg})}$$

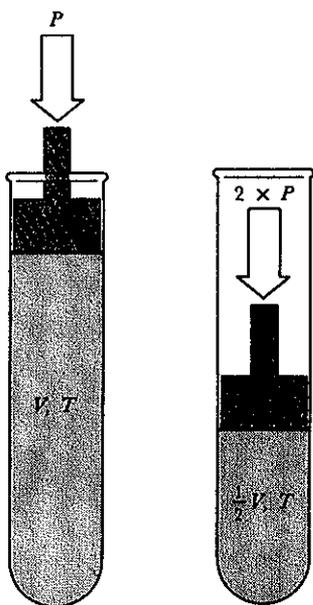
$$R = 8/31 \times 10^7 \frac{\text{ارگ}}{\text{مول درجه}} \text{ یا } \frac{\text{erg}}{\text{deg.mole}}$$

و چون 10^7 ارگ یک ژول می باشد لذا:

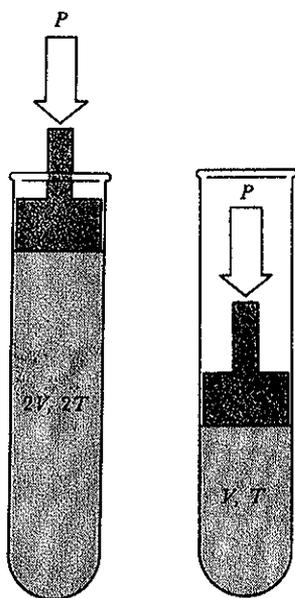
$$R = \frac{8/31 \times 10^7}{10^7} = 8/31 \frac{\text{ژول}}{\text{مول درجه}} \text{ یا } \frac{\text{Joules}}{\text{deg.mole}}$$

و نیز چون ۴/۱۸ ژول برابر با یک کالری حرارت است بنابراین مقدار R بر حسب کالری

$$R = \frac{8/31}{4/18} = 1/988 \frac{\text{کالری}}{\text{مول درجه}} \text{ عبارتست از:}$$



فشار وارده بر گاز در دمای ثابت همراه با تقلیل حجم است. اگر در دمای ثابت فشار ۲ برابر شود حجم گاز نصف خواهد شد.



موقعی که گازی در فشار ثابت گرم شود منبسط می شود. اگر دما دو برابر شود، حجم دو برابر می شود.

باید یادآور شد که تساوی $PV = nRT$ در مورد کلیه گازها در فشارهای پایین و درجه حرارت‌های بالاتر از صفر درجه سانتیگراد یعنی در شرایط ایده‌آل (شرایطی که در آن نیروی بین مولکولی ناچیز است) قابل اجرا می‌باشد.

مقدار گاز مشخصی را که حجم و فشار آن به ترتیب V_1 و P_1 می‌باشد، اگر گرم نماییم به طوری که از درجه حرارت T_1 و T_2 برسد مشخصات حجم و فشار آن به ترتیب V_2 و P_2 خواهد شد. بنابراین رابطه $PV = nRT$ می‌توان نوشت:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = nR$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{0.62 \times 0.452}{0.82 \times 273} = 0.0948 \text{ mole}$$

روش دوم کاربرد اصل آوگادرو:

در تمرین (۴-۱) حجم گاز را در شرایط متعارفی یعنی فشار یک جو و دمای صفر درجه سانتیگراد [یا به اصطلاح در شرایط S.T.P (Standard Temperature and Pressure)] حساب نمودیم که حجم برابر با ۰/۲۱۲ لیتر شد و چون طبق قانون آوگادرو یک مول از هر گاز ۲۲/۴۱ لیتر حجم دارد پس تعداد مولهای موجود در ۰/۲۱۲ لیتر گاز چقدر است؟

$$n = \frac{V(S.T.P)}{22.41} = \frac{0.212}{22.41} = 0.0948 \text{ mole}$$

تمرین (۴-۱) حجم گازی در ۸۷ درجه سانتیگراد و فشار ۰/۶۲ اتمسفر ۰/۴۵۲ لیتر است. در فشار یک جو و در صفر درجه سانتیگراد حجم گاز چقدر است؟

$$V_2 = \frac{P_1 V_1 T_2}{P_2 T_1} = \frac{0.62 \times 0.452 \times 273}{1 \times 330} = 273 + 87 = 360^\circ \text{ K}$$

$$V_2 = \frac{0.452}{1} \times \frac{273}{330} \times 0.62 = 0.212 \quad T_2 = 273^\circ \text{ K}$$

$$V_2 = 0.212 \text{ لیتر}$$

تمرین (۴-۲) تعداد مولهای گاز فوق را حساب کنید:

حل: به دو روش می‌توان تعداد مولهای گاز را محاسبه نمود. روش اول کاربرد فرمول گازهای کامل

(a) قانون دالتون Dalton's Law

مخلوطی از گازهای کامل A و B را که در ظرفی به حجم V، در درجه حرارت T قرار دارد در نظر گرفته و چون گازها کامل می‌باشند، لذا می‌توان نوشت:

$$P_A = n_A \frac{RT}{V} \quad P_B = n_B \frac{RT}{V}$$

مفهوم این دو تساوی این است که، در مخلوط، هر گاز مستقلاً فشاری به جدار ظرف وارد می‌سازد که برابر با فشار همان گاز در حالتی است که به تنهایی مخلوط را تشکیل می‌دهد. فشار مذکور متناسب با تعداد مولهای گاز است. P_A و P_B را به ترتیب فشارهای جزئی A و B گویند. بنابراین قانون فشارهای جزئی دالتون، فشار مجموع P_t وارد شده از طرف دو گاز بر جدار ظرف عبارتست از مجموع فشار اجزاء به نحوی که:

$$P_t = P_A + P_B = (n_A + n_B) \left(\frac{RT}{V} \right)$$

این عبارت را می‌توان عمومیت داده و برای مخلوط چندین گاز در نظر گرفت:

$$P_t = \sum_i P_i = \frac{RT}{V} \sum_i n_i$$

که در این رابطه زیروند مشخص کننده وضعیت مخلوط است و مفهوم \sum_i این است که باید تمام مقادیری که زیروند دارند، باهم جمع شوند. از قانون فشارهای جزئی می‌توان عبارت دیگری به دست آورد.

$$P_A = n_A \frac{RT}{V}$$

$$P_t = \frac{RT}{V} \sum_i n_i$$

$$\frac{P_A}{P_t} = \frac{n_A}{\sum_i n_i}$$

$$P_A = P_t \left(\frac{n_A}{\sum_i n_i} \right)$$

مقدار $\frac{n_A}{\sum_i n_i}$ را کسر مولی گاز A گویند. تساوی فوق این معنی را می دهد که فشار جزئی هر کدام از تشکیل دهندگان مخلوط (مثلاً جزء A) عبارتست از فشار مجموع ضریبدر $\frac{n_A}{\sum_i n_i}$ (کسر مولی جزء A)

(b) کاربرد قانون گازها Use of the gas Laws

گویند که عالم بی عمل مانند درخت بی ثمر است. در واقع، کاربرد قوانین و اطلاعاتی که فرامی گیریم عمل ما را تشکیل می دهد، لذا مثالهایی چند برای کاربرد قانون گازهای کامل به صورت مسائل مربوط داده شده تا به کمک آنها طرز استفاده از این قوانین را فراگیریم.

می تواند جرم ۴۴ را تشکیل بدهد عبارتست از:
 $14 \times 2 + 16 = 44$
 لذا ترکیب فوق N_2O است.

تمرین (۴-۵) مخزنی از گاز به گنجایش ۵ لیتر فشاری برابر با ۹ اتمسفر دارد، این مخزن را به مخزن دیگر که گنجایش آن ده لیتر و فشار درونی آن ۶ اتمسفر است مربوط می کنیم. در درجه حرارت ثابت و در حال تعادل فشار مجموع دو مخزن چقدر است؟

$$P_t = P_A + P_B$$

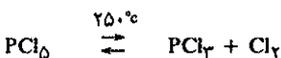
$$P_A V_A = P'_A + V'_A$$

$$P'_A = \frac{9 \times 5}{(5+10)} = \frac{45}{15} = 3 \text{ atm}$$

$$P'_B = \frac{P_B V_B}{V'_B} = \frac{6 \times 10}{5+10} = 4 \text{ atm}$$

$$P_t = 3+4 = 7 \text{ atm}$$

تمرین (۴-۶) در بالنی به گنجایش یک لیتر مقدار $2/69$ گرم PCl_5 قرار دادیم. در 250° درجه سانتیگراد کلیه PCl_5 تبخیر شده و در این درجه حرارت فشار بالن برابر با یک اتمسفر می شود. امکان دارد که قدری از PCl_5 طبق رابطه زیر تجزیه شده باشد.



اگر PCl_5 تجزیه شده باشد فشار جزئی هرکدام از اجزاء (Cl_2 و PCl_3) چیست؟

حل: حل این مسأله دو مرحله دارد: ابتدا باید دید که آیا PCl_5 تجزیه

تمرین (۳-۴) گاز کاملی که فشار آن یک اتمسفر است در بالنی به حجم نامشخص V وجود دارد. شیر بالن را باز نمودیم و مقداری از گاز در بالن خالی دیگر که حجمش ۰/۵ لیتر است وارد می شود. موقعی که گاز دو بالن به حال تعادل می رسد فشار گاز برابر با ۵۳۰ میلیمتر جیوه است. در صورتی که درجه حرارت در ضمن عمل ثابت باشد حجم بالن نامشخص را محاسب کنید.

چون درجه حرارت ثابت است لذا از قانون بویل ماریوت استفاده می نماییم یعنی:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$760 \cdot V_1 = 530 \cdot (0/5 + V_1)$$

$$V_1 = 1/15 \text{ liter}$$

از معادله گازهای کامل برای محاسبه جرم مولکولی و فرمول مولکولی به صورت زیر می توان استفاده نمود.

تمرین (۴-۴) $0/896$ گرم از ترکیبی که منحصرأ متشکل از اکسیژن و ازت است حجمی برابر با 524 سانتیمتر مکعب در فشار 730 میلیمتر جیوه و در 28 درجه سانتیگراد دارد. جرم مولکولی و فرمول مولکولی گاز چیست؟

$$n = \frac{P \cdot V}{RT} = \frac{(730) \cdot (524)}{760 \cdot (301)} = 0/0204 \text{ mole}$$

چون R برابر با $0/820$ لیتر × جو / درجه × مول است لذا باید فشار و حجم بر حسب لیتر و اتمسفر باشند. جرم مولکولی گاز عبارت از: $0/896 = 44 \cdot 0/0205$ می باشد. و چون تنها ترکیب میسر از ازت و اکسیژن که

$$n_t = 0/9 + 0/1 + 0/1 = 1/1 \text{ mole}$$

$$P_t V = n_t R T$$

$$P_t = \frac{1/1 \times 0/82 \times 400}{40} = 0/902 \text{ atm}$$

$$P_A = P_t \left(\frac{n_A}{\sum n_i} \right) = 0/902 \left(\frac{0/1}{0/1 + 0/1 + 0/9} \right) = 0/082 \text{ atm}$$

$$P_B = P_A = 0/082 \text{ atm}$$

$$P_{AB} = 0/902 \left(\frac{0/9}{1/1} \right) = 0/738 \text{ atm}$$

تمرین (۹-۴) گاز کاملی به فشار ۶۵۰ میلیمتر جیوه بالنی به حجم نامشخص را اشغال کرده، مقداری از گاز داخل بالن را خارج می‌کنیم. حجم این مقدار گاز در فشار یک جو ۱/۵۲ سانتیمتر مکعب می‌باشد و نیز فشار داخل بالن به ۶۰۰ میلیمتر جیوه تقلیل می‌یابد. درجه حرارت محیط همواره ثابت است، حجم بالن را حساب کنید.

$$650 - 600 = 50 \text{ mmHg} \quad \text{فشار گاز خارج شده از بالن}$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$50 \times V_1 = 760 \times 1/52$$

$$V_1 = \frac{760 \times 1/52}{50} = 23/1 \quad \text{سانتیمتر مکعب حجم بالن}$$

تمرین (۱۰-۴) مقداری گاز ازت را بعد از عبور از داخل ظرفی که در آن آب ۲۵ درجه سانتیگراد وجود دارد داخل ظرفی به گنجایش ۷۵۰ سانتیمتر مکعب جمع نمودیم. فشار داخل ظرفی که از بخار آب اشباع شده برابر با ۷۴۰ میلیمتر جیوه می‌باشد. اگر بدانیم که فشار بخار آب در ۲۵ درجه سانتیگراد برابر با ۲۴ میلیمتر جیوه است تعداد مولهای ازت را حساب کنید.

$$PV = nRT$$

$$\frac{(740-24) \times 750}{760 \times 1000} = n \times 0/82 \times (273+25)$$

$$n = \frac{740-24}{760} \times \frac{750}{1000} \times \frac{1}{0/82(273+25)}$$

$$n = 0/288$$

تعداد مولهای ازت

تمرین (۱۱-۴) اگر ۲/۹۶ گرم کلرور مرکوریک را در یک بالن یک لیتری در ۶۸۰ درجه مطلق وارد کنیم فشار داخل ظرف برابر با ۴۵۸ میلیمتر جیوه می‌شود جرم مولکولی و فرمول مولکولی بخارات کلرور مرکوریک چیست؟

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{458 \times 1}{760 \times 0/82 \times 680} = 0/1085$$

تعداد مولها

$$n = \frac{W}{M}$$

شده است یا نه؟ لذا برای این کار باید فشار را در حالتی که فرض می‌کنیم PCl_5 تجزیه نشده حساب کنیم. جرم مولکولی PCl_5 برابر با ۲۰۸ است، لذا تعداد مولهای موجود در ۲/۶۹ گرم آن برابر است با:

$$n = \frac{2/69}{208} = 0/0129$$

$$T = 273+250 = 523$$

فشار مربوط به این تعداد مول عبارتست از:

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{(0/0129)(0/82)(523)}{1} = 0/553 \text{ atm}$$

به این ترتیب متوجه شدیم که PCl_5 تجزیه شده است زیرا فشار داخل بالن یک اتمسفر است نه ۰/۵۵۳ با استفاده از قانون دالتون می‌توانیم بنویسیم:

$$P_{PCl_5} + P_{Cl_2} + P_{PCl_3} = 1 \text{ atm}$$

و چون به ازای هر PCl_5 که تجزیه می‌شود یک مول Cl_2 و یک مول PCl_3 حاصل می‌شود لذا می‌توان نوشت:

$$P_{Cl_2} = P_{PCl_3}$$

و نیز فشار PCl_5 عبارتست از:

$$P_{PCl_5} = 0/553 - P_{PCl_3}$$

بنابراین:

$$P_t = 1 = 0/553 - P_{PCl_3} + P_{PCl_3} + P_{Cl_2}$$

$$P_{PCl_3} = 0/447 = P_{Cl_2}$$

$$P_{PCl_5} = 0/553 - 0/447 = 0/106 \text{ atm}$$

تمرین (۷-۴) یک مولکول گرم از گاز کاملی را که در شرایط S.T.P. بوده ده درجه سرد کرده‌ایم حجم آن چقدر می‌شود؟

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$\frac{22/4}{V_2} = \frac{273}{273-10}$$

$$V_2 = \frac{22/4 \times 263}{273} = 21/58 \text{ لیتر}$$

تمرین (۸-۴) یک مول از گاز کامل AB حجمی برابر با ۴۰ لیتر در ۴۰۰ K اشغال می‌کند. گاز مذکور طبق رابطه $A+B \rightleftharpoons AB$ تجزیه می‌شود. اگر بدانیم که در این درجه حرارت فقط ده درصد از مولکول AB تجزیه می‌شود فشار کل گاز و فشار جزئی هر یک از اجزاء را حساب کنید:

حل: چون از هر مول مولکول AB ده درصد آن تجزیه می‌شود لذا تعداد مولهای باقیمانده ۰/۹ و تعداد مولهای A و B به وجود آمده با هم برابر و هریک برابر با ۰/۱ مول است، لذا تعداد مولهای مجموع عبارتست از:

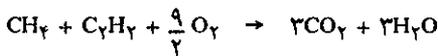


$$\frac{a}{a + a + \frac{12}{20}a} = \frac{a}{\frac{52a}{20}} = \frac{20a}{52a} = \frac{20}{52}$$

$$\frac{2000}{52} \approx 38/46 \% C_2H_4$$

تمرین (۱۳-۴) مخلوطی از متان (CH₄) و استیلن (C₂H₂) در ظرفی به حجم V قرار دارند فشار مجموع برابر ۶۳ میلیمتر جیوه می باشد این مخلوط را کاملاً سوزانده CO₂ و H₂O حاصل می شود سپس گاز CO₂ را در همان ظرف V و در همان درجه حرارت قرار دادیم فشار آن ۹۶ میلیمتر جیوه شد متان چه کسری از مخلوط را تشکیل می دهد.

$$P_t = P_{CH_4} + P_{C_2H_2} = 63$$



$$P_{CH_4} + P_{C_2H_2} = 96$$

$$P_{C_2H_2} = \frac{96 - P_{CH_4}}{2}$$

$$P_{CH_4} + \frac{96}{2} - \frac{1}{2} P_{CH_4} = 63$$

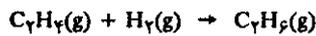
$$\frac{1}{2} P_{CH_4} = 63 - \frac{96}{2} = \frac{126 - 96}{2} = \frac{30}{2}$$

$$P_{CH_4} = 30 \cdot \frac{P_{CH_4}}{P_t} = \frac{n_{CH_4}}{n_t} = \frac{30}{63} = 0/475$$

$$M = \frac{W}{n} = \frac{2/96}{0/1085} = 273$$

و چون تنها ترکیب ممکن از کلرو جیوه HgCl₂ است که جرم ۲۷۳ را دارد لذا فرمول جسم فوق باید HgCl₂ باشد.

تمرین (۱۲-۴) اتیلین در مجاورت کاتالیزور با هیدروژن طبق فرمول زیر ترکیب می شود:



مخلوطی از C₂H₄ و گاز هیدروژن (به مقدار زیادتر از احتیاج) با فشاری برابر با ۵۲ میلیمتر جیوه در ظرفی به گنجایش نامعلوم وجود دارند. بعد از عبور از روی کاتالیزور پلاتین فشار گاز در همان ظرف برابر با ۳۲ میلیمتر جیوه می شود اگر درجه حرارت قبل و بعد از عمل ثابت باقی مانده باشد نسبت درصد مولکولی اتیلین را در مخلوط اولیه حساب کنید.

حل: اگر a تعداد مولهای C₂H₄ و a+x تعداد مولهای H₂ باشد.

$$\frac{52 \times V}{32 \times V} = \frac{(2a+x)RT}{(a+x)RT}$$

$$52a + 52x = 62a + 32x$$

$$52x - 32x = 62a - 52a$$

$$20x = 12a$$

$$x = \frac{12a}{20}$$

۲-۲ نظریه جنبشی گازها

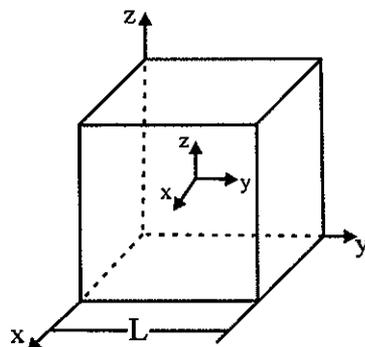
The Kinetic theory of gases

الف) سرعت متوسط مولکولها

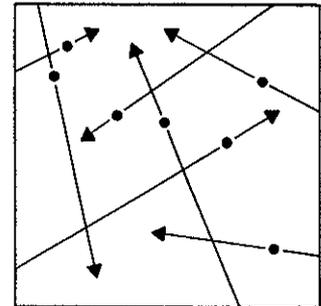
در فصل اول خاطر نشان ساختیم که وظیفه اصلی و اساسی شیمیست عبارت از ارتباط خواص ماکروسکوپی اتم به خواص اتمهای منفرد می باشد. در این بخش ملاحظه خواهیم کرد که با در نظر گرفتن چند فرضیه ساده راجع به آرایش و وضعیت اتمها در فاز گازی به نظریه مولکولی گازها می رسیم که مطابقت کامل با وضعیت ماکروسکوپی قابل رؤیت ماده دارد.

برای اینکه نظریه مولکولی گازها را تحلیل کنیم، باید ابتدا برای گاز مدل و یا شکل ساده ای در نظر بگیریم. مدلی که مجسم می کنیم واقعاً حقیقی نیست، با وجود این می تواند مطلب مورد مطالعه ما را ساده نماید و بعد که منظور ما برآورده شد، اصلاحات لازم را انجام می دهیم، یا در حقیقت مدل تجسمی را اصلاح کرده و از آن مدلی حقیقی می سازیم. مدلی که در مورد گازها در نظر می گیریم این است که اتمها یا مولکولهای گاز مورد نظر نقاط هندسی هستند، به علاوه این نقاط هندسی نیرویی بر یکدیگر وارد نمی کنند. فرضیه اول زیاد هم از حقیقت دور نیست زیرا با اندازه گیری چگالی جامدات مشاهده شده که در واقع حجم یک مولکول در حدود 10^{-23} سانتیمتر مکعب ولی حجم همین مولکول در حالت گازی و در فشار یک جو در حدود $3/7 \times 10^{-21} \text{ cm}^3$ است. نتیجه اینکه حجم حقیقی یک مولکول خیلی کوچکتر از حجم اشغال شده به وسیله همان مولکول در حالت گازی است (تقریباً حجم مولکول یک هزارم حجم فضایی است که اشغال کرده). بنابراین جا دارد که حجم مولکول را در مقابل فضای اشغال شده قابل صرف نظر بدانیم و فرض کنیم که مولکولها به طور انفرادی بوده و با یکدیگر تماس نداشته مگر در موقع برخورد و نیز نیرویی با یکدیگر رد و بدل نمی کنند مگر در لحظات بسیار کوتاهی که با یکدیگر برخورد دارند. پس کلیه خواص ماکروسکوپی آشکار گازها مطمئناً نتیجه تحرک آزاد مولکولهای گاز است، بدین برای نظریه ای را که می خواهیم تحلیل کنیم، نظریه جنبشی گازها می نامیم.

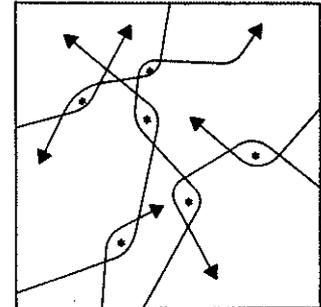
N مولکول به جرمهای مساوی m را که در یک محفظه مکعبی شکل به حجم $V = L^3$ وجود دارند در نظر می گیریم شکل (۴-۶) به کمک مختصات x و y و z بخوبی می توان



شکل (۴-۶)



گاز ایده آل (الف)

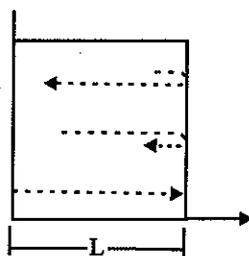


گاز واقعی (ب)

در گاز ایده آل مولکولها مسیر خطی داشته و بر روی یکدیگر نیرویی وارد نمی کنند. و حال آنکه گاز واقعی مسیر خطی نداشته و نیروی بین مولکولی آنها را از مسیر خود منحرف می کند ستاره ها محل تلاقی مولکولها را مشخص می کنند.

تحرك مولكولها را مطالعه و استدلال نمود، زیرا سرعت مولكولها را می توان با تصوير بر روی هرکدام از محورها به دست آورد. مولكولی که در برای مثبت محور X ها در حرکت است دارای سرعتی در جهت مثبت X ها است که تصوير آن را به صورت \dot{x} مشخص می نماییم و همین طور برای محور Y ها تصوير سرعت مولكول در جهت مثبت این محور \dot{y} و برای محور Z تصوير سرعت را به \dot{z} نشان می دهیم. حال یک مولكول را در نظر گرفته و آن را با زیروند i مشخص نماییم. این مولكول می تواند در هر جهت دلخواهی حرکت کند ولی تصوير سرعتش در امتداد محور X مقدار بخصوصی دارد که آن را به \dot{x}_i نشان می دهیم و چون فرض کردیم که مولكول نقطه هندسی است بنابراین مولكول i با مولكولهای دیگر برخوردی نداشته تا به جدار محفظه می خورد. در لحظه برخورد به جدار برای تحرك مولكول نسبت به محور X بر عکس شده ولی ارزش عددی \dot{x}_i تصوير سرعت مولكول بر روی محور X بدون تغییر می ماند.

بنابر شکل (۴-۷) متوجه می شوید که مولكول i پس از طی طول L به یکی از جدارها برخورد می نماید، در این حالت سرعت مولكول عبارتست از L در \dot{x}_i ثانیه به نحوی که مولكول به اندازه \dot{x}_i/L برخورد با یکی از جدارهای عمود بر محور X محفظه در ثانیه دارد. حال نیروی وارده بر این جدار را محاسبه می کنیم. بنابر قانون دوم نیوتن نیروی



شکل (۴-۷)

حاصله از برخورد مولكول به جدار برابر است با $f = m.a$ که در آن a عبارتست از شتاب مولكول و چون شتاب عبارتست از تغییرات سرعت در واحد زمان بنابراین: $a = \frac{\Delta \dot{x}_i}{\Delta t}$ که از آنجا:

$$f_i = m \frac{\Delta \dot{x}_i}{\Delta t}$$

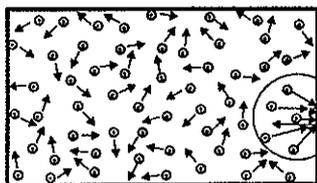
$$f_i = \frac{\Delta (m\dot{x}_i)}{\Delta t}$$

تغییرات مقدار حرکت در واحد زمان = نیرو

به جای اینکه تغییرات مقدار حرکت را در واحد زمان در نظر بگیریم بهتر است تغییرات مقدار حرکت را به ازای هر برخورد در نظر گرفته و سپس در تعداد برخورد در واحد زمان ضرب نماییم، بنابراین:

تعداد برخورد در واحد زمان \times تغییرات مقدار حرکت در هر برخورد = نیرو

مولكول i که با سرعت \dot{x}_i در جهت مثبت محور X ها در حرکت است مقدار حرکتی برابر با $m\dot{x}_i$ دارد. بعد از برخورد سرعتش تغییر نکرده ولی جهت آن فرق خواهد کرد. بنابراین در



حجم گاز هرچه می خواهد باشد تعداد ضربه های وارد شده بر هر قسمت از جدار در زمان معین یکی است، بدین سبب گوییم فشار وارده بر جدار جهت مشخصی ندارد.

موقع برگشت مقدار حرکت مولکول $-m\dot{x}_i$ می باشد و چون تغییرات مقدار حرکت عبارتست از مقدار حرکت نهایی منهای مقدار حرکت اولیه، بنابراین تغییرات مقدار حرکت عبارتست از:

$$\Delta(m\dot{x}_i) = -m\dot{x}_i - m\dot{x}_i = -2m\dot{x}_i$$

$-2m\dot{x}_i$ عبارتست از تغییرات مقدار حرکت مولکول و حال آنکه مقدار حرکت منتقل شده به جدار محفظه برابر است با $2m\dot{x}_i$ و چون بقای حرکت را در هر برخورد در نظر بگیریم می توان نوشت:

$$f_i = 2m\dot{x}_i \left(\frac{\dot{x}_i}{L} \right)$$

این مقدار عبارتست از نیروی وارده بر دو جدار محفظه که عمودند بر محور X ها، اگر n_i مولکول را با سرعت متوسط \dot{x}_i در نظر بگیریم نیروی وارد از طرف این مولکولها برابر است با $n_i \frac{2m\dot{x}_i^2}{L}$ یعنی نیروی مجموع (F_x) وارد بر دو جدار محفظه عمود بر محور X عبارتست از:

$$F_x = \frac{2m}{L} \sum_i n_i \dot{x}_i^2$$

اگر رابطه فوق را در $\frac{N}{N}$ ضرب نماییم نتیجه می شود:

$$F_x = \frac{2m}{L} N \left(\frac{\sum_i n_i \dot{x}_i^2}{N} \right)$$

عبارت داخل پرانتز عبارتست از مقدار متوسط مجذور سرعت یک مولکول، زیرا برای محاسبه ارزش متوسط هر مقدار مثلاً \dot{x}^2 ، باید هرکدام از مقادیر آن را (مثلاً \dot{x}_i) را به دفعات نوشت (مثلاً N_i مرتبه) به نحوی که مجموع آن \sum شود و سپس بر تعداد کل (N) تقسیم نمود تا مقدار متوسط حاصل شود یعنی:

$$\bar{\dot{x}^2} = \frac{\sum_i n_i \dot{x}_i^2}{N}$$

و از آنجا:

$$F_x = \frac{2m}{L} N \bar{\dot{x}^2}$$

ولی مولکولها در جدارهای عمود بر محورهای y و z نیز برخورد دارند و اگر مطالب فوق را برای محورهای y و z در نظر بگیریم و نیز اگر مقدار سرعت متوسط را در جهات z و y به صورت $\bar{\dot{y}^2}$ ، $\bar{\dot{z}^2}$ نشان دهیم، نیروی مجموع وارد بر کلیه جدار محفظه عبارتست از:

$$F_x + F_y + F_z = \frac{2mN}{L} (\bar{\dot{x}^2} + \bar{\dot{y}^2} + \bar{\dot{z}^2})$$

با مراجعه به شکل (۸-۴) می توان تساوی فوق را ساده نمود زیرا بنا به قضیه فیثاغورث^۱ مربع وتر (سرعت C) برابر است با مجموع مربع ارزش تصاویر آن بر روی محورهای دکارتی یعنی:

$$C^2 = \bar{\dot{x}^2} + \bar{\dot{y}^2} + \bar{\dot{z}^2}$$

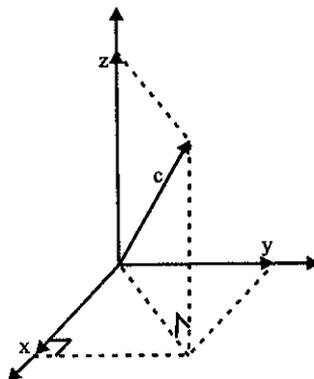
که از آنجا:

$$F_x + F_y + F_z = \frac{2mN}{L} C^2$$

ولی می دانیم که فشار گاز عبارتست از نیروی وارده بر واحد سطح، بنابراین برای این محفظه نیروی مجموع به شش سطح وارد شده است و از آنجا:

$$P = \frac{F_x + F_y + F_z}{6L^2} = \frac{2mN}{L} \cdot \frac{C^2}{6L^2} \times \frac{1}{6L^2}$$

۱. Pythagore (فیثاغورث) دانشمند یونانی سه قرن قبل از میلاد مسیح.



شکل (۸-۴)

$$P = \frac{1}{3} \times \frac{mN\bar{C}^2}{L^3}$$

و چون $V = L^3$ بنابراین:

$$PV = \frac{1}{3} Nm \cdot \bar{C}^2 = \frac{2}{3} N \frac{m\bar{C}^2}{2}$$

در هر حالت مجذور سرعت متوسط حتی در شرایط بخصوص مقداری است ثابت، بنابراین، تساوی فوق مطابقت کامل با قانون بویل ماریوت دارد زیرا حاصل ضرب حجم در فشار برابر با مقدار ثابتی است که تابع تعداد مولکولها و درجه حرارت می باشد. در رابطه فوق N تعداد مولکولها و $\frac{m \cdot \bar{C}^2}{2}$ انرژی جنبشی متوسط مولکولهاست که نسبت مستقیم با درجه حرارت دارد.

محاسبات فوق ظاهراً مطابقت کامل با تجربه دارد ولی اعتبار آنها مسأله ای است که باید مطرح شود. بنا به مدلی که در نظر گرفتیم، مولکولها را نقاط جرم داری که هرگز با یکدیگر برخورد ندارند فرض نمودیم و حال آنکه این فرضیه درست نیست و نیز مولکولها در خط مستقیم حرکت نمی کنند، بنابراین نتیجه ظاهری حاصل نباید درست باشد. ولی باید گفت که قانون بویل ماریوت نیز به طور مطلق برای کلیه گازها قابل اجرا نیست و فقط در شرایط بخصوصی به کار برده می شود و آن شرایط همان طور که قبلاً ذکر شد، حد چگالی یا به عبارت دیگر فشارهای کم است و این حقیقت دارد که در چگالی کم و یا فشار کم مولکولها

نوع گاز	سرعت متوسط ($m \cdot s^{-1}$) در $25^\circ C$
H_2	۱۷۷۰
He	۱۲۶۰
N_2	۴۷۰
O_2	۴۴۰
CO_2	۳۸۰
Cl_2	۳۰۰
Hg	۱۸۰

جدول (۳-۴) سرعت متوسط مولکولهای مختلف در 25° درجه سانتیگراد. با توجه به این جدول متوجه می شوید که طبیعت گاز به چه حد در ارزش سرعت متوسط مولکولها دخالت دارد.

خیلی کمتر با یکدیگر برخورد دارند. بنابراین، محاسبات فوق در مورد گازهایی که چگالی آنها ضعیف است نزدیک به حقیقت می باشد.

(a) تعداد برخوردها یا مسافت متوسط طی شده

مسیر حرکت یک مولکول بین دو برخورد خطی و یکنواخت می باشد. مسافت طی شده به وسیله مولکول بین دو برخورد را به T نمایش می دهند و آنرا مسافت آزاد و متوسط طی شده گویند. بنا به جدول (۴-۴) مقدار T برای مولکول ازت ۶۰۰ آنگسترم می باشد و بنا به جدول (۴-۳) سرعت متوسط همین مولکول در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد معادل ۴۷۰ متر در ثانیه است. از آنجا زمان متوسط بین دو برخورد را می توان حساب کرد.

$$\tau = \frac{T}{\bar{C}} = \frac{600 \times 10^{-8}}{470 \times 100}$$

نوع گاز	مسافت آزاد متوسط متوسط $T(A^\circ)$
H ₂	۱۱۰۰
He	۱۷۰۰
N ₂	۶۰۰
O ₂	۶۵۰
CO ₂	۴۰۰

جدول (۴-۴) مسافت آزاد و متوسط طی شده برای چند مولکول گازی در ۲۵ درجه سانتیگراد.

زمان بین دو برخورد ثانیه $\tau \approx 1/3 \times 10^{-10}$ با دانستن τ تعداد برخوردها را در هر ثانیه می توان حساب کرد.

$$\eta = \frac{1}{1/3 \times 10^{-10}} = 3 \times 10^{10}$$

یعنی برای گازی مانند ازت در فشار یک جو و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد در هر ثانیه ۳۰ میلیارد برخورد انجام می گیرد. افزایش درجه حرارت سرعت متوسط مولکولها را بالا برده و در نتیجه تعداد برخوردها بیشتر می شود. در یک واکنش شیمیایی در فاز گازی بنا بر مطالب فوق افزایش دما، احتمال برخورد مولکولها و در نتیجه احتمال انجام واکنش را بالا می برد.

(b) درجه حرارت، انرژی و ثابت عمومی گازها

نظریه جنبشی گازها به تنهایی نمی تواند ارزش $\frac{1}{2}m\bar{C}^2$ را ارزیابی کند. باید نتیجه حاصل از نظریه را با نتایج حاصل از تجربه توأم کرد. بنا بر نظریه جنبشی گازها داریم:

$$PV = \frac{2}{3} N \frac{m\bar{C}^2}{2}$$

اگر در تساوی فوق به جای N (تعداد مولکولها) حاصلضرب عدد آووگادرو (N_0) را در n تعداد مولهای گاز قرار دهیم:

$$N = N_0 n$$

$$PV = \frac{2}{3} N_0 n \frac{m\bar{C}^2}{2}$$

بنابر تجربه می‌دانیم که $PV = nRT$ بنابراین:

$$nRT = \frac{2}{3} N_0 n \frac{m\bar{C}^2}{2}$$

مشاهده می‌شود که مقدار $\frac{m\bar{C}^2}{2}$ انرژی جنبشی متوسط یک مولکول است و $N_0 \left(\frac{m\bar{C}^2}{2}\right)$ عبارتست از انرژی جنبشی متوسط مجموع یک مول گاز. این ایده نتیجه جالبی می‌دهد و آن اینکه:

$$N_0 \frac{m\bar{C}^2}{2} = \frac{2}{3} RT$$

(۳-۴)

$$\frac{2}{3} RT = \text{انرژی جنبشی متوسط یک مول گاز}$$

نتیجه می‌گیریم که درجه حرارت پارامتری است که مربوط می‌شود به مجموع انرژی جنبشی انتقالی ذرات گاز. اگر تساوی فوق را بر عدد آووگادرو تقسیم کنیم رابطه به صورت زیر در می‌آید:

$$\frac{m\bar{C}^2}{2} = \frac{2}{3} \frac{RT}{N_0} = \frac{2}{3} KT \quad (۴-۴)$$

که در آن $K = \frac{R}{N_0}$ یا به عبارت دیگر ثابت گازها برای هر مولکول و ثابت Boltzman^۱ نامیده می‌شود. این رابطه به ما نشان می‌دهد که درجه حرارت پیمانهای از انرژی جنبشی متوسط یک مولکول است و بنابر رابطه (۴-۴) باید گفت که حاصلضرب PV باید بر حسب واحد انرژی بیان شود. قبلاً ما حاصلضرب PV را به صورت لیتر - اتمسفر بیان داشتیم، واحدی که چندان مشترک با انرژی نبوده و طبیعت آن را آشکار نمی‌کند. برای اینکه مطمئن شویم که حاصلضرب فشار در حجم واقعاً می‌تواند به صورت انرژی بیان شود کافی است بنویسیم:

$$PV = \text{طول} \times \text{نیرو} = \text{طول} \times \text{سطح} \times \frac{\text{نیرو}}{\text{سطح}} = \text{حجم} \times \text{فشار}$$

و چون می‌دانیم که تعریف کار یا انرژی عبارتست از نیرو ضربدر فاصله، بنابراین بعد یا واحد PV بر حسب انرژی است و یا به نحو دیگر چون می‌دانیم یک اتمسفر فشار برابر با $1/0.13 \times 10^6$ دین بر سانتیمتر مربع می‌باشد و حجم یک لیتر برابر با 10^3 سانتیمتر مکعب است لذا:

$$1 \text{ (liter)} \times 1 \text{ (atm)} = 1/0.13 \times 10^6 \text{ (dynes/cm}^2) \times 10^3 \text{ (cm}^3) = 1/0.13 \times 10^9 \text{ (dynes/cm)}$$

$$1 \text{ (liter)} \times 1 \text{ (atm)} = 1/0.13 \times 10^9 \text{ (erg)}$$

با دانستن اینکه یک ژول برابر با 10^7 ارگ می‌باشد لذا یک لیتر - اتمسفر برابر با $1/0.13 \times 10^2$ ژول و چون $4/18$ ژول برابر با یک کالری است، لذا یک لیتر - اتمسفر برابر با $24/4$ کالری می‌باشد.

محاسبه R: چون یک لیتر - اتمسفر برابر با $1/0.13 \times 10^9$ ارگ است لذا:

$$R = 0.08205 \times 1/0.13 \times 10^9 = 8/314 \times 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{mole-deg}}$$

محاسبه ثابت Boltzmann (K):

چون $K=R/N_0$ بنابراین، ارزش آن عبارتست از:

$$K = \frac{8/314 \times 10^7}{6/0.3 \times 10^{23}} = 1/38 \times 10^{-16} \frac{\text{ارگ}}{\text{مولکول - درجه}}$$

1. Boltzman (1844-1906) اطریش

حال سرعت متوسط مولکولها را می توان بر حسب سانتیمتر بر ثانیه محاسبه کرد. مثلاً در مورد سرعت متوسط یک مولکول ازت در ۲۵ درجه سانتیگراد می توانیم بنویسیم:

$$\frac{1}{2} m \bar{C}^2 = \frac{3}{2} KT$$

$$\sqrt{\bar{C}^2} = \sqrt{\frac{3KT}{m}}$$

$$T = 273 + 25 = 298$$

$$\sqrt{\bar{C}^2} = \left(\frac{3 \times 1.38 \times 10^{-16} \times 298}{4/63 \times 20^{-22}} \right)^{1/2}$$

$$\sqrt{\bar{C}^2} \cong 5/1 \times 10^4 \text{ cm/sec}$$

مقدار $\sqrt{\bar{C}^2}$ یا سرعت مؤثر عبارتست از جذر مربع سرعت متوسط (\bar{C}) مولکول، که آن را به صورت $C_{rms} = \sqrt{\bar{C}^2}$ (یعنی: Root Mean-Square Speed) نشان می دهند که متفاوت از سرعت (\bar{C}) است، با وجود این تفاوت بین این دو سرعت خیلی جزئی است و در عمل این دو را برابر می گیرند. رابطه:

$$C_{rms} = \sqrt{\bar{C}^2} = \sqrt{\frac{3KT}{m}}$$

نشان می دهد که سرعت مؤثر تابع جرم مولکول است. محاسباتی مشابه فوق برای مولکولهای هیدروژن در 25°C سرعت مؤثر هر مولکول هیدروژن را برابر با $19/3 \times 10^4$ به دست می دهد.

اگر دو گاز در درجه حرارت مشابهی باشند مولکولهای آنها انرژی جنبشی متوسط مشابهی دارند.

$$\frac{1}{2} m_1 \bar{C}_1^2 = \frac{1}{2} m_2 \bar{C}_2^2$$

$$\frac{C_1^2}{C_2^2} = \frac{m_2}{m_1} \quad \frac{\bar{C}_1}{\bar{C}_2} \cong \left(\frac{m_2}{m_1} \right)^{1/2}$$

بنابراین در درجه حرارت مشخص و مساوی، مولکولهای سبک به طور متوسط تحرک بیشتری از مولکولهای سنگین دارند زیرا نسبت سرعت متوسط مولکولها به هم تقریباً برابر یا جذر نسبت عکس جرمهای آنها به هم است. بنابراین، در درجه حرارت مشابه مولکولهای سبکتر بیشتر به جدار محفظه خود برخورد می نمایند تا مولکولهای سنگینتر. باید یادآور شد که فشار گاز مستقل از طبیعت گازهاست، زیرا مولکول سبکتر که دفعات بیشتری به جدار محفظه خود می خورد تغییرات مقدار حرکتش در هر برخورد ($\Delta m\bar{C}$) کمتر از تغییرات مقدار حرکت مولکولهای سنگینتر است (اگرچه سرعت مولکولهای سنگین کمتر است ولی در عوض جرم بیشتری دارند و در نتیجه تغییرات مقدار حرکت آنها در هر برخورد زیادتر است).

$$\sqrt{\bar{c}^2} \cong \sqrt{\frac{3 \times 1/38 \times 10^{-16} \times 298}{9/1 \times 10^{-28}}} \cong 1/18 \times 10^7 \text{ cm/sec}$$

$$\sqrt{\bar{c}^2} \cong \sqrt{\frac{3 \times 1/38 \times 10^{-16} \times 298}{352 \times 1/66 \times 10^{-22}}} \cong 4/5 \times 10^7 \text{ cm/sec}$$

تسمیرین (۴-۱۴) سرعت مؤثر یک الکترون آزاد و یک مولکول UF_6^{238} را در ۲۰ درجه سانتیگراد حساب کنید:

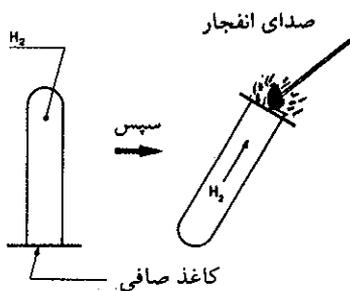
$$\sqrt{\bar{c}^2} = \sqrt{\frac{3KT}{m}}$$

ب) نفوذ گازها Gaseous Diffusion

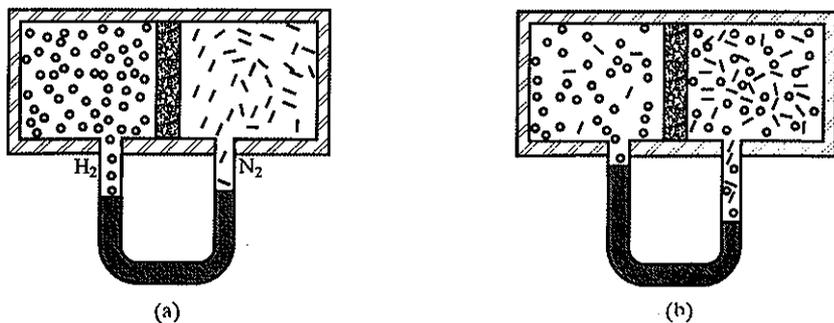
به کمک یک آزمایش ساده می‌توان نشان داد که چگونه سرعت متوسط مولکول تابع جرم مولکول است. محفظه‌ای مطابق شکل (۴-۹) انتخاب کرده، در قسمت A مقداری گاز هیدروژن و در قسمت B گاز ازت با فشارهای مساوی قرار دارد، فصل مشترک دو محفظه از جسم خلل و فرج‌داری تهیه شده که از نفوذ سریع مولکولها جلوگیری می‌نماید و نیز درجه حرارت دو محفظه باهم برابر است. به علت اینکه سرعت متوسط مولکولهای هیدروژن زیادتر از سرعت متوسط مولکولهای ازت می‌باشد، لذا برخورد مولکولهای هیدروژن با جسم خلل و فرج‌دار بیشتر از برخورد مولکولهای ازت است. به علت این اختلاف سرعت، احتمال عبور مولکولهای هیدروژن از جسم خلل و فرج‌دار بیشتر از احتمال عبور مولکولهای ازت است. بنابراین، بعد از لحظه‌ای فشار محفظه B بیشتر از فشار محفظه A می‌شود. این عمل عبور گاز را نفوذ (Diffusion) گویند. با استفاده از استدلال نظری می‌توان گفت که نسبت سرعت نفوذ دو گاز به هم مثل نسبت سرعت مولکولهای آنهاست. آزمایش فوق این حقیقت را به خوبی نشان می‌دهد. بنابراین می‌توان نوشت:

$$\frac{\text{سرعت نفوذ هیدروژن } H_2}{\text{سرعت نفوذ ازت } N_2} = \frac{\bar{c}_{H_2}}{\bar{c}_{N_2}} \cong \sqrt{\frac{m_{N_2}}{m_{H_2}}} = \sqrt{\frac{28}{2}}$$

$$\frac{\text{سرعت نفوذ } H_2}{\text{سرعت نفوذ } N_2} = 3/7$$



آزمایش بسیار ساده‌ای برای اثبات قابلیت نفوذ گازها. لوله آزمایش پر از آبی را انتخاب کرده و تکه‌ای فلز سس‌دیم را درون لوله قرار داده و بلافاصله لوله را به‌طور معکوس در تشتک آبی قرار دهید. سدیم با آب ترکیب شده و گاز هیدروژن تولید می‌کند که در لوله جمع می‌شود. انتهای لوله را با کاغذ صافی مسدود کنید. حال اگر کبریتی مشتعل را به انتهای این لوله نزدیک کنید صدای انفجار مشخص‌کننده ترکیب هیدروژن با اکسیژن هوا بگوش می‌رسد. بدین وسیله قابلیت نفوذ هیدروژن در جدار خلل و فرج‌دار کاغذ صافی به اثبات می‌رسد.

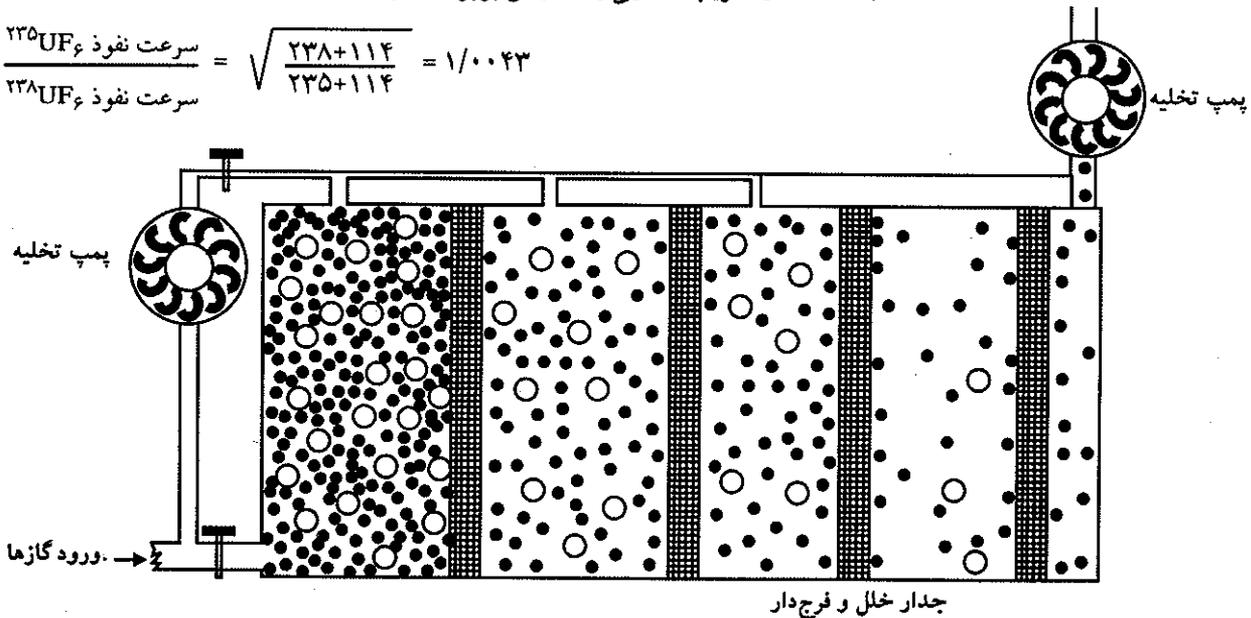


شکل (۴-۹) اختلاط ازت و هیدروژن به کمک نفوذ (diffusion)، a حالت ابتدایی و b لحظه‌ای بعد.

به علت تفاوت سرعت نفوذ دو مولکول به هم، می‌توان برای تخلیص گازها روشی در نظر گرفت، مثلاً اگر مخلوط مساوی از هیدروژن و ازت در محفظه‌ای مطابق شکل

(۱۰-۴) وجود داشته باشد، به علت سرعت نفوذ زیاد مولکولهای هیدروژن، مقدار زیادتری از گاز هیدروژن در محفظه‌ای که در آن خلاء ایجاد کرده‌اند نفوذ می‌نماید. لذا نسبت درصد هیدروژن در این قسمت زیاد و حال آنکه در مخلوط نسبت درصد آن کاهش می‌یابد. حال اگر این عمل چندین مرتبه تکرار شود می‌توان به‌طور کمی ازت را از هیدروژن جدا کرد. در این روش ضریب تخلیص برای هر مرتبه روش برابر است با نسبت سرعت نفوذ هیدروژن به سرعت نفوذ ازت یعنی $3/73$. این روش جدا کردن را نیز می‌توان در مورد ایزوتوپهای گازی یک عنصر به کار برد، مثلاً در مورد دو ایزوتوپ اورانیم ^{238}U و ^{235}U به علت اختلاف جرم دو ایزوتوپ، مولکولهای گازی آنها سرعت نفوذ متفاوتی دارند، لذا اگر اورانیم طبیعی را به صورت ترکیبی گازی شکل تبدیل نماییم، از این اختلاف سرعت نفوذ برای جدا کردن این دو ایزوتوپ می‌توان استفاده نمود. ترکیب گازی مناسب برای این عمل هگزا فلورئور اورانیم UF_6 است و ضریب جدایی یا تخلیص برابر است با:

$$\frac{\text{سرعت نفوذ } ^{235}\text{UF}_6}{\text{سرعت نفوذ } ^{238}\text{UF}_6} = \sqrt{\frac{238+114}{235+114}} = 1/0.43$$



شکل (۱۰-۴) ستونهای جداسازی مولکولها ازهم. مولکولهای سبک سرعت نفوذ بیشتری از مولکولهای سنگین دارند لذا به سادگی از جدار جسم خلل و فرج دار عبور می‌کنند از هر ستون به ستون دیگر غلظت مولکولهای سبک در فاز گازی بیشتر می‌شود و دستگاه تخلیه‌ای که در انتهای سیستم وجود دارد آنها را ازهم جدا می‌سازد. این روش در جداسازی ایزوتوپها نیز به کار برده می‌شود. برای جداسازی اورانیم ^{235}U از مخلوط اورانیم طبیعی هزاران ستون مشابه با ارتفاع چندین متر به کار برده می‌شود، زیرا ضریب جداسازی برعکس هیدروژن و ازت برای اورانیم بسیار ضعیف می‌باشد.

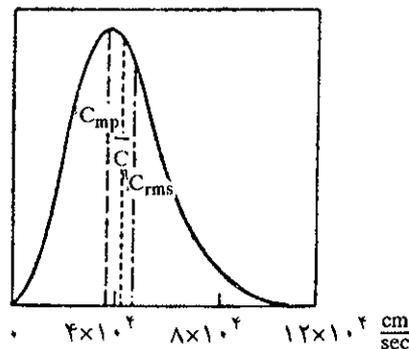
در عمل برای جدا کردن این دو ایزوتوپ، از ستونهایی که وسط آنها به وسیله جسم خلل و فرج داری (مثلاً آلومین Al_2O_3) به دو قسمت شده استفاده می‌کنند و اغلب به‌طور زنجیری هزاران ستون دنبال یکدیگر قرار دارد به نحوی که از هر ستون به ستون بعدی نسبت درصد ایزوتوپ ^{235}U با ضریب $1/0.43$ درصد اضافه می‌شود.

پ) توزیع سرعت مولکولی

The distribution of Molecular Speeds

بسیار مشکل است که سرعت هر مولکول گاز را به تنهایی محاسبه کرد. اولاً هر مولکول گاز سرعتی مشخص و بخصوص دارد و ثانیاً در اثر یک تصادف بین دو مولکول، در زمانی کوچکتر از 10^{-9} ثانیه سرعت مولکول عوض می‌شود. بنابراین در یک ثانیه سرعت یک مولکول بخصوص، میلیون‌ها بار تغییر می‌نماید، با وجود این می‌توان به نحوی دیگر مسأله را حل نمود.

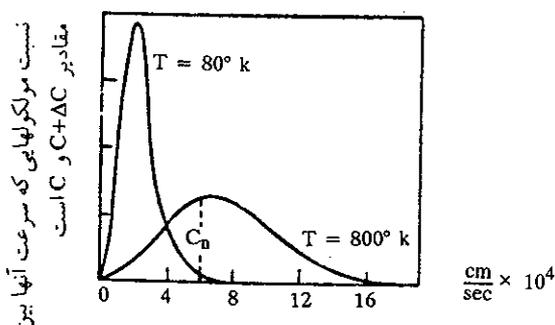
در یک حجم مشخص تعداد زیادی مولکول وجود دارند، حال اگر تعداد مولکولهایی که سرعت مشابه دارند مشخص نماییم، اطلاعی راجع به توزیع سرعت مولکولها به دست آورده‌ایم. عیناً شبیه تعیین آمار عمومی، مثلاً تعیین تعداد فوت در یک کشور، غیرممکن است بتوان پیش بینی نمود که چه اشخاصی در ظرف یک هفته یا هفته‌های بعد خواهند مرد ولی می‌توان بطور آماری تعیین نمود که در هر هفته در یک کشور چند نفر فوت خواهند کرد. در مورد یک گاز مشخص با وجود تغییرات دائمی سرعت مولکولی در اثر برخورد، با وجود این تعداد مولکولهایی که سرعتی بین C و $C+\Delta C$ دارند ثابت است، بنابراین میسر است توزیع سرعت مولکولی را برای بخشی از مولکولها ($\frac{\Delta N}{N}$) که دارای سرعتی بین C و $C+\Delta C$ هستند تعیین نمود. توزیع سرعت مولکولی که حاصل از مشاهدات تجربی است به‌طور ترسیمی در شکل (۴-۱۱) نشان داده شده است. در محور y ها جزئی از مولکولها ($\frac{\Delta N}{N}$) که دارای سرعتی بین C و $C+\Delta C$ هستند و در محور x ها سرعت مولکولها cm/sec برده شده است. منحنی فوق به ما می‌فهماند که تعداد مولکولهایی که سرعت خیلی زیاد و یا خیلی کم دارند نسبتاً کم است. مقدار C برای نقطه‌ای که در آن $\frac{\Delta N}{N}$ ماکزیمم است به نام محتملترین سرعت یا Most probable speed (C_{mp}) نامیده می‌شود. منحنی (۴-۱۱) در اطراف نقطه ماکزیمم قرینه نبوده، بنابراین سرعت متوسط مولکولها (\bar{C}) به مقدار جزئی بیشتر از C_{mp} می‌باشد و نیز جذر مربع سرعت یا سرعت مؤثر $C_{rms} = \sqrt{\bar{C}^2}$ خفیفاً از دو سرعت قبل بیشتر است، با وجود این محاسبات دقیق نشان می‌دهد که این سه سرعت خیلی نزدیک به هم هستند یعنی: $C_{mp} : \bar{C} : C_{rms} = 1 : 1/13 : 1/22$ و لذا عملاً می‌توان آنها را یکسان فرض کرد. دانستن تعداد مولکولهایی که سرعت آنها بین C_1 و C_2 است اغلب لازم به نظر می‌رسد. بنابراین منحنی (۴-۱۱) تعداد این مولکولها برابر است با سطح منحنی بین دو ارزش C_1 و C_2



شکل (۴-۱۱) توزیع سرعت مولکولی اکسیژن در 273 درجه مطلق

از منحنی فوق می‌توان نتیجه گرفت که اغلب مولکولهای گازی سرعتی نزدیک به سرعت متوسط \bar{C} دارند. با وجود این توزیع سرعت مولکولی بر حسب درجه حرارت تغییر می‌نماید. شکل (۴-۱۲) این موضوع را بخصوص نشان می‌دهد، در اثر ازدیاد درجه حرارت ارزشهای C_{rms} و C_{mp} زیاد شده و بخصوص منحنی گسترش می‌یابد، یا به عبارت دیگر تعداد مولکولهایی که سرعت زیاد دارند افزایش می‌یابد. در حقیقت تأثیر درجه حرارت بر روی سرعت مولکولها ما را در توجیه چگونگی سرعت واکنشهای شیمیایی و تأثیر حرارت بر روی آنها کمک می‌نماید.

در واقع یک واکنش شیمیایی در اثر برخورد مولکولها به هم انجام می‌گیرد. حال امکان برخورد مولکولها را برای به وجود آوردن ترکیبی ابتدا در ۸۰ و سپس در ۸۰۰ درجه مطلق در نظر بگیریم شکل (۴-۱۲). طبیعی است که احتمال برخورد بین مولکولهایی بیشتر است که سرعت زیادتری دارند، اگر این دسته از مولکولها سرعتی برابر با C_a داشته باشند، تعداد آنها برابر با سطح منحنی توزیع سرعت جهت سرعتهایی بیشتر از C_a می‌باشد. با مراجعه به شکل (۴-۱۲) به خوبی متوجه می‌شویم که در درجه حرارت پایین ($T = 80^\circ K$)



شکل (۴-۱۲) توزیع سرعت مولکولی برای اکسیژن در دو درجه حرارت.

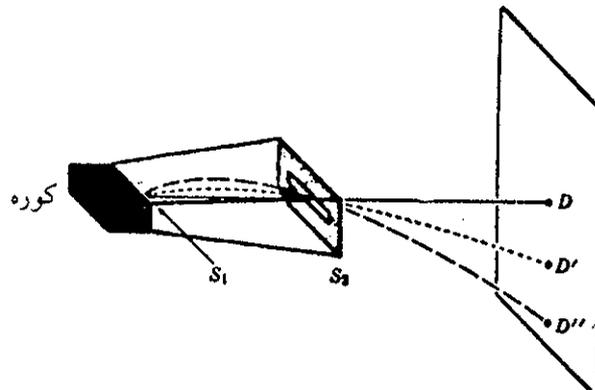
سطح منحنی توزیع سرعت برای ارزشهای بیشتر از C_a بسیار ناچیز است، یا به عبارت دیگر تعداد مولکولهایی که سرعت بیشتر از C_a دارند بسیار کم است، ولی در اثر ازدیاد درجه حرارت، منحنی توزیع سرعت مولکولی وسعت پیدا کرده و در نتیجه سطح مربوط به مولکولهایی که سرعت بیشتر از C_a دارند افزایش می‌یابد و چون در واقع واکنش شیمیایی در اثر برخورد مولکولها به هم به وجود می‌آید لذا احتمال برخورد مولکولهای سریع به هم بیشتر می‌شود و از آنجا احتمال وقوع واکنش شیمیایی در اثر افزایش درجه حرارت زیادتر شده و در نتیجه سرعت واکنش افزایش می‌یابد، در بخش مربوط به سرعت واکنشها در این باره بحث خواهد شد.

ت) بررسی تجربی توزیع سرعت مولکولها

Experimental verification of the speed distribution

به کمک دستگاه ساده‌ای مطابق شکل (۴-۱۳) می‌توان توزیع سرعت مولکولها را مشخص نمود.

بخارات سزیم در کوره‌ای که در آن فقط شکاف نازکی در یکی از سطوح تعبیه شده است



شکل (۱۳-۴) دستگاهی برای تعیین توزیع سرعت مولکولی

وجود دارند. اتمهای سزیم از شکاف عبور کرده و در اتاقی که تحت خلاء است وارد می‌شوند. در غیاب نیروی گرانشی اتمهای گازی سزیم از شکافهای S_1 و S_2 عبور نموده و مسیری افقی طی می‌نمایند تا به دستگاه تشخیص برسند نقطه D . با وجود این به علت نیروی گرانشی، اتمهای سزیم از مسیر افقی خود منحرف شده و انحراف آنها به سمت پایین دستگاه تشخیص خواهد بود، نقطه D' . اتمهایی که بیشتر منحرف می‌شوند آنهایی هستند که سرعت کمتری دارند. برای درک این مطلب کافی است که یک محاسبه ساده انجام دهیم. یک اتم که با سرعت C فاصله L موجود بین کوره و دستگاه تشخیص را در زمان $t = \frac{L}{C}$ طی می‌نماید انحرافی برابر با S که نتیجه شتاب گرانشی زمین (g) می‌باشد در همین زمان (t) بر آن اعمال می‌گردد، لذا $S = \frac{1}{2}gt^2$ یا $S = \frac{1}{2}g\left(\frac{L}{C}\right)^2$. بدین ترتیب با اندازه‌گیری شدت علامتهای ثبت شده در نقاط D و D' و D'' و غیره در روی دستگاه تشخیص (مثلاً صفحه حساس عکاسی) می‌توان نسبت درصد تعداد اتمهایی که سرعت متشابه دارند به دست آورد. نتایج به دست آمده به کمک این روش کاملاً مطابق با نتایج محاسبه شده از راه نظری است.

ظرفیت حرارتی Heat capacities (a)

در بخش نخست اشاره شد که ظرفیت گرمایی مولی یک ماده عبارتست از مقدار گرمای لازم برحسب کالری، برای اینکه دمای یک مول از این ماده یک درجه اضافه شود. در این بخش می‌خواهیم از نظریه جنبشی گازها مدد گرفته و تفسیری قانع کننده در مورد ظرفیت گرمایی به دست آمده از راه تجربی بیان کنیم.

قبل از شروع به مطالعه باید یادآور شد که تعریف ظرفیت گرمایی کامل نیست. در موقع آزمایش مشاهده می‌شود که ارزشهای به دست آمده برای ظرفیت گرمایی، تابع روش گرم کردن گاز است، بخصوص اگر گاز را در حجم ثابت حرارت دهیم ظرفیت حرارتی محاسبه شده کمتر از موقعی است که گاز را در فشار ثابت حرارت می‌دهیم. اگر ظرفیت حرارتی محاسبه شده در فشار ثابت C_p و در حجم ثابت C_v باشد:

$$C_v < C_p$$

گرم کردن یک گاز یعنی دادن انرژی به آن، و این انرژی اضافی سبب افزایش انرژی جنبشی مولکولهای گاز یا تبدیل به کار می‌شود (کار عبارتست از انبساط گاز در مقابل فشار

خارجی) برای اینکه گازی کار انجام دهد باید منبسط شود زیرا همیشه کار عبارتست از حاصلضرب نیرو در تغییر مکان.

اگر حجم گاز ثابت باشد تغییر محلی وجود نخواهد داشت. بنابراین، کاری انجام نخواهد شد در نتیجه کلیه انرژی داده شده به گاز در حجم ثابت، صرف بالابردن انرژی جنبشی مولکولها می شود. نظریه جنبشی گازها نشان می دهد که برای یک مول گاز کامل متشکل از مولکولهای تک اتمی (monoatomic)

$$E = \frac{3}{2} RT$$

بنابراین، اگر انرژی مولکولهای این گاز به اندازه ΔE افزایش یابد، این ازدیاد انرژی سبب صعود درجه حرارت به اندازه ΔT خواهد شد یعنی:

$$\Delta E = \frac{3}{2} R \Delta T$$

$\frac{\Delta E}{\Delta T}$ عبارتست از نمو انرژی یا ظرفیت گرمایی در حجم ثابت:

بدین ترتیب C_v برای یک گاز تک اتمی کامل $\frac{3}{2}R$ و یا تقریباً $3 \text{ cal. degree}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$ است. ولی موقعی که درجه حرارت یک گاز در فشار ثابت اضافه می شود، انرژی جنبشی مولکولها افزایش می یابد و گاز کاری انجام می دهد، زیرا حجم گاز افزایش می یابد. با دانستن این که حاصلضرب PV بر حسب واحد کار بیان می شود، لذا مقدار کار انجام شده در اثر انبساط قابل محاسبه است. مثلاً کار انجام شده برابر با $\Delta(P.V)$ یعنی تغییرات حاصلضرب فشار در حجم می باشد و چون فشار ثابت است لذا می توان نوشت:

$$\Delta(PV) = P \Delta V = P(V_2 - V_1) = PV_2 - PV_1$$

(البته باید در نظر داشت که مقدار کار در حجم ثابت همیشه صفر است زیرا تغییر مکان صفر می باشد) برای یک مول از گاز $PV = RT$ و از آنجا:

$$PV_2 - PV_1 = RT_2 - RT_1 = R \Delta T$$

بدین ترتیب ازدیاد ظرفیت گرمایی در اثر انبساط گاز برابر است با:

$$\frac{\Delta(PV)}{\Delta T} = R$$

$$C_p = C_v + R$$

در نتیجه:

$$C_p = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R$$

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} = 1.67$$

نسبت $\frac{C_p}{C_v}$ را می توان به طور تجربی اندازه گرفت. جدول زیر ارزشهای به دست آمده برای گازهای تک اتمی را نشان می دهد که مطابقت کامل با محاسبه نظری دارد.

گاز تک اتمی	C_p / C_v	گاز دو اتمی	C_p / C_v
He	۱/۶۶	H _۲	۱/۴۱
Ne	۱/۶۴	O _۲	۱/۴۰
Ar	۱/۶۷	N _۲	۱/۴۰
Ke	۱/۶۸	CO	۱/۴۰
Xe	۱/۶۶	NO	۱/۴۰
Hg	۱/۶۷	Cl _۲	۱/۳۹

با وجود این واضح است که نسبت ظرفیت گرمایی (C_p / C_v) برای گازهای دو اتمی diatomic الزاماً کمتر از $1/67$ است. فهمیدن دلیل آن نیز مطلب جالبی است که متأسفانه از حوصله این بحث خارج بوده و فقط در چند کلام اشاره‌ای به دلیل ظاهری آن می‌شود. در یک مولکول تک اتمی، حرکت انتقالی مولکول (translational motion) منحصراً تعیین کننده مقدار ظرفیت گرمایی آن مولکول است و مقدار آن برای یک مول از گاز $C_v = \frac{3}{2} R$ می‌باشد. حرکت انتقالی را می‌توان بر روی سه محور تصویر نمود به نحوی که سه بردار مستقل از سرعت به هر تحرک انتقالی می‌توان نسبت داد، در نتیجه سهمیه هریک از سه تحرک انتقالی در ظرفیت گرمایی برابر با $\frac{1}{2} R$ خواهد شد.

$$C_v = \frac{1}{2} R + \frac{1}{2} R + \frac{1}{2} R = \frac{3}{2} R$$

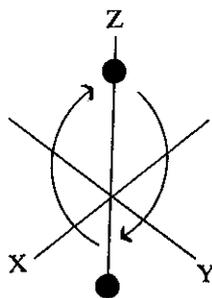
ولی یک مولکول دو اتمی علاوه بر سه تحرک انتقالی نسبت به هر محور، دو نوع حرکت دیگر دارد که عبارتند از حرکت چرخشی و حرکت نوسانی.

(b) حرکت چرخشی Rotational motion :

در این حرکت مولکول حول محوری که از دو اتم می‌گذرد چرخش دارد. همان‌طور که در شکل (۴-۱۴) نشان داده شده است، چرخش ممکن است حول محور x و یا y باشد بنابراین سهمیه هر کدام از این چرخشها در ظرفیت گرمایی برابر با $\frac{1}{2} R$ خواهد بود به نحوی که:

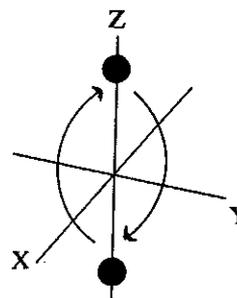
Translation + Rotation سهمیه چرخش + انتقال:

$$C_v = \frac{1}{2} R + \frac{1}{2} R + \frac{1}{2} R + \frac{1}{2} R + \frac{1}{2} R = \frac{5}{2} R$$



(a)

(a) چرخش در اطراف محور x



(b)

(b) چرخش در اطراف محور y

شکل (۴-۱۴) تحرک چرخشی Rotational یک مولکول دو اتمی

(c) حرکت نوسانی Vibrational motion :

نوسان اتمها را در اطراف طول متوسط و کاملاً مشخص پیوند بین دو اتم حرکت نوسانی گویند که مستقل از دو حرکت قبلی (انتقالی و چرخشی) بوده و عملاً تأثیری بر روی ظرفیت گرمایی ندارد.

سهمیه حرکت انتقال و حرکت چرخشی نسبت به ظرفیت گرمایی همان‌طور که گفته شد مجموعاً برابر با $\frac{5}{2} R$ است، بنابراین مقدار ظرفیت گرمایی در فشار ثابت برابر است با:

$$C_p = C_v + R$$

$$C_p = \frac{5}{2} R + R = \frac{7}{2} R$$

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{5}{2}R} = \frac{5}{5} = 1.4$$

بدین ترتیب متوجه می شویم که در مولکولهای دو اتمی به علت وجود تحرک چرخشی اولاً ظرفیت گرمایی به اندازه R افزایش می یابد و در ثانی دلیل اختلاف مقدار $\frac{C_p}{C_v}$ با مولکول تک اتمی آشکار می شود.

ث) گاز حقیقی یا غیر کامل (Imperfect Gasses)

معادله عمومی گازهای کامل ($PV = nRT$) رابطه ای بسیار ساده ولی غیر قابل اجرا در کلیه شرایط برای یک گاز حقیقی است. همان طور که قبلاً گفته شد این رابطه در مورد گازهایی که فشار آنها کمتر و یا حداکثر یک اتمسفر و درجه حرارت آنها خیلی بیشتر از نقطه میعانشان می باشد عملاً صحیح است ولی معادله دقیق گازهای حقیقی از نقطه نظر ریاضی شکل بسیار پیچیده ای داشته و عملاً غیر قابل استفاده است.

مقدار $PV / nRT = Z$ ضریب تراکم پذیری گاز (Compressibility factor)

نامیده می شود، اگر گاز کامل باشد Z در هر حالت و شرایطی برابر واحد است ولی در مورد یک گاز حقیقی در فشارهای کم Z نزدیک به واحد ولی در فشارهای زیاد متفاوت از یک است؛ شکل (۴-۱۵) مقادیر تجربی Z را برای گازهای H_2 و O_2 و CH_4 در فشارهای مختلف نشان می دهد. همانطور که هویدا است مقدار Z در فشارهای خیلی پایین نزدیک به واحد و حال آنکه در فشارهای زیاد غالباً بیشتر از واحد است.

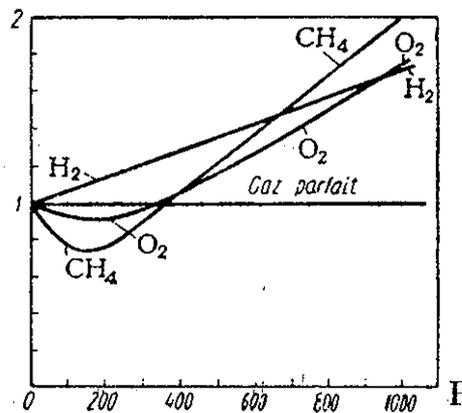
در سال ۱۸۷۳، وان در والس (Van der Waals) معادله حالت گازهای حقیقی را به صورت معادله $(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$ برای یک مول از گاز با در نظر گرفتن معادله گازهای کامل و تأثیرات فشار بر روی گازهای حقیقی مشخص کرد. این معادله در واقع ساده ترین عبارت برای مشخص کردن یک گاز در فشار و درجه حرارت های مختلف می باشد. در این معادله a و b ثابت های مثبتی هستند که از مشخصات اختصاصی هر گاز است. موقعی که چگالی گاز خیلی کم می شود حجم گاز (V) زیاد شده و ارزش b در مقابل V ناچیز و قابل صرف نظر است و نیز $\frac{a}{V^2}$ به سمت صفر میل می کند در این حالت معادله وان در والس به سوی معادله گازهای کامل میل می کند به نحوی که می توان نوشت:

$$P + \frac{a}{V^2} \cong P$$

$$V - b \cong V$$

$$PV \cong RT$$

$$PV / RT = Z$$



شکل (۴-۱۵) تراکم پذیری برای H_2 و O_2 و CH_4 بر حسب فشار

حال برای اینکه معادله وان در والس را تجزیه و تحلیل نماییم بهتر است که آن را به صورت زیر بنویسیم:

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RT} \times \frac{1}{V}$$

به همان اندازه که حجم گاز کاهش می‌یابد عبارت طرف راست تساوی فوق بزرگتر می‌شود، با وجود این اگر درجه حرارت افزایش یابد این عبارت کوچک خواهد شد بنابراین می‌توان نوشت:

$$Z = \frac{PV}{RT} \cong \frac{V}{V-b} > 1$$

و این انحراف در جهت مثبت نسبت به گاز کامل در موقعی مشاهده می‌شود که درجه حرارت به مقدار بسیار زیاد افزایش یافته است. ولی از طرف دیگر در فشارهای متوسط و درجه حرارت‌های پایین $\frac{V}{V-b} = 1$ تقریباً قابل قبول است، ولی در این حالت $\frac{a}{RT} \times \frac{1}{V}$ در مقابل یک مقدارش قابل ملاحظه است، یعنی:

$$Z = \frac{PV}{RT} \cong 1 - \frac{a}{RT} \times \frac{1}{V}$$

یعنی در این حالت Z کوچکتر از یک است و این حالت موقعی که درجه حرارت پایین باشد و فشار گاز مقدار متوسطی داشته باشد اتفاق می‌افتد، همانطور که در منحنی شکل (۱۵-۴) به خوبی مشاهده می‌شود. حال باید مبدأ ثابت‌های a و b را شناخت. بخصوص دریافت که مفهوم این حروف چیست. واحد یا بعد b ($\frac{\text{liter}}{\text{mole}}$) و واحد a ($\frac{\text{liter}^2 \times \text{atm}}{\text{mole}^2}$) می‌باشد، جدول (۴-۶) ارزش a و b را برای گازهای مختلف نشان می‌دهد:

Gas	a ($\text{liter}^2 \times \text{atm}/\text{mole}^2$)	b (liter/mole)
H _۲	۰/۲۴۴۴	۰/۰۲۶۶۱
He	۰/۰۳۴۱۲	۰/۰۲۳۷۰
N _۲	۱/۳۹۰	۰/۰۳۹۱۳
O _۲	۱/۳۶۰	۰/۰۳۱۸۳
CO	۱/۴۸۵	۰/۰۳۹۸۵
NO	۱/۳۲۰	۰/۰۲۷۸۹
CO _۲	۳/۵۹۲	۰/۰۴۲۶۷
H _۲ O	۵/۴۶۴	۰/۰۳۰۴۹

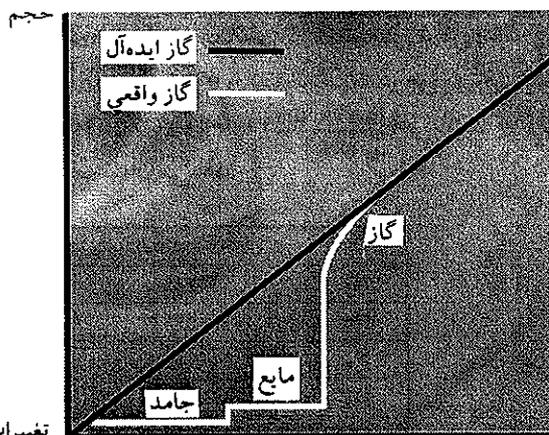
جدول (۴-۵) ارزش a و b برای چند نوع گاز

بنابر جدول (۴-۵) ارزش b تقریباً در حدود $۳۰ \text{ cm}^3/\text{mole}$ می‌باشد، یعنی ۳۰ سانتیمتر مکعب حجم تقریبی است که یک مول گاز در حالت میعان اشغال خواهد کرد. بنابراین به نظر می‌رسد که b از جهات بخصوصی مربوط می‌شود به حجم خود مولکولهای گاز و اگر معادله وان در والس را به صورت ساده زیر بنویسیم:

$$P(V-b) \cong RT$$

در واقع مفهوم ارزش b آشکار می‌شود. در موقع مطالعه نظریه جنبشی گازها مولکولهای گاز را نقاط هندسی جرم‌داری فرض نمودیم یعنی در واقع کلیه حجم اشغال شده به وسیله مولکول را حجم قابل دسترس مولکول پنداشتیم ولی چون مولکولها نقاط هندسی جرم‌داری نبوده و هرکدام حجم مشخص و محدودی دارند لذا باید حجم خود مولکولها را از

حجم قابل دسترس کسر نماییم. بدین ترتیب $V - b$ حجم قابل دسترس مولکولها شده و معادله گازهای حقیقی به صورت: $P(V - b) = RT$ تصحیح خواهد شد. برای توجیه ضریب a/V^2 در رابطه وان دروالس باید گفت که فشار عبارتست از انتقال اندازه حرکت به جدار ظرف محتوی گاز. اگر نیروی جاذبه بین مولکولی وجود داشته باشد، اندازه حرکت منتقل شده به جدار تحت تأثیر این نیروی جاذبه قرار می‌گیرد، در حقیقت مولکولهایی که نزدیک به جدار محفظه شده‌اند در اثر نیروی جاذبه بین مولکولی، مولکولهای دورتر را به سوی خود کشیده، به علت این نیرو مقدار از اندازه حرکت مولکول را به خود اختصاص داده و به جدار محفظه برخورد می‌کنند، بنابراین اندازه حرکت منتقل شده به جدار محفظه کم می‌شود، می‌توان انتظار داشت که این متناسب با چگالی گاز باشد، اگر در محفظه N مولکول وجود داشته باشد هر جفت مولکول نیروی جاذبه‌ای به هم اعمال می‌کنند. مقدار این نیرو متناسب است با چگالی گاز یا (N/V) و برای یک مول گاز می‌توان نوشت a/V^2 متناسب است با $(N/V)^2$ ، که در آن a ثابت نسبی نامیده می‌شود (بزرگتر از صفر) و مشخص کننده ارزش نیروی جاذبه بین مولکولی است. اگر مقدار a/V^2 را به P_i یعنی فشار داخلی Internal Pressure نشان دهیم، بنا بر رابطه وان دروالس برای یک مول از گاز:



تغییرات حجم در اثر افزایش درجه حرارت

°K درجه حرارت

$$(P + P_i)(V - b) = RT$$

$$P = \frac{RT}{V - b} - P_i$$

متوجه می‌شویم که تأثیر نیروی جاذبه سبب می‌شود که مقدار فشار به اندازه P_i کاهش یابد، تأثیر نیروی جاذبه بین مولکولی را می‌توان به نحو دیگر توجیه نمود. در فشارهای زیاد که فاصله مولکولها از هم کم می‌شود نیروی جاذبه بین مولکولی سبب پیوند موقت دو مولکول باهم شده و در نتیجه یک دی‌مر به وجود می‌آید؛ در اثر به وجود آمدن این دی‌مر تعداد کل مولکولها نقصان یافته، بنابراین حاصلضرب PV متناسب با این نیرو کاهش خواهد یافت و بنابراین جادارد که معادله گازهای کامل را در موقع استفاده برای یک گاز حقیقی به صورت: $(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$ تصحیح کرد.

ج) تعیین اوزان مولکولی دقیق به کمک رابطه گازها

اوزان مولکولی محاسبه شده به کمک قانون گازهای کامل، حتی با اطلاعات معتبر،

تقریبی می‌باشند. به این دلیل که در فشار آتمسفر، قانون گازهای کامل قادر نیست وضعیت مولکولهای گاز را به نحوی دقیق توجیه نماید. چنانچه جرم مولکولی دقیق مورد نظر باشد، بایستی آن را از رابطه حالتی که به‌طور دقیق تصحیح شده و با وضعیت گاز توافق کامل دارد، به‌دست آورد.

هنگامی که ثابتهای a و b یک ماده معلوم باشد، کاربرد معادله وان دروالس مناسبتر است زیرا در این حالت نتایج نظری به‌دست آمده مطابقت تقریباً کاملی با نتایج حاصل از تجربه دارد. اغلب اوقات، معادله برتوله^۱ مناسبتر بوده و نتایج ارزنده به‌دست می‌دهد. البته معادله مذکور را هنگامی می‌توان به‌کار برد که درجه حرارت و فشار بحرانی جسم در دسترس باشد. چون $n = W/M$ می‌باشد، با توجه به معادله برتوله، M عبارتست از:

$$M = \left(\frac{W}{V}\right) \left(\frac{RT}{P}\right) \left[1 + \frac{9PT_c}{128P_cT} \left(1 - \frac{6T_c^2}{T^2}\right)\right]$$

بعلاوه چون: $W/V = \rho$ ، معادله فوق را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$M = \left(\frac{\rho RT}{P}\right) \left[1 + \frac{9PT_c}{128P_cT} \left(1 - \frac{6T_c^2}{T^2}\right)\right] \quad (4-5)$$

که با معلوم بودن چگالی گاز می‌توان جرم مولکولی آن را به‌دست آورد و یا بالعکس. اعتبار معادله برتوله را می‌توان به کمک اطلاعاتی که در مورد کلرور متیل به‌دست می‌آید بررسی نمود. برای کلرور متیل درجه حرارت بحرانی $T_c = 416/2^\circ K$ و فشار بحرانی $P_c = 65/8 \text{ atm}$ است و چگالی آن در شرایط استاندارد برابر $\rho = 2/30.76 \text{ گرم در لیتر}$ می‌باشد. از این رو از معادله (۴-۵) داریم:

$$M = \frac{2/30.76 \times 0.08205 \times 273/2}{1} \left[1 + \frac{9 \times 1 \times 416/2}{128 \times 65/8 \times 273/2} \left(1 - 6 \frac{(416/2)^2}{(273/2)^2}\right)\right] = 50.62 \text{ g/mole}^{-1}$$

و حال آنکه جرم مولکولی کلرور متیل حاصل از تجربه^۲ برابر با $50/49$ می‌باشد. ولی اگر به جای معادله برتوله رابطه گازهای کامل ($PV = \frac{W}{M}RT$) را برای تعیین جرم مولکولی کلرور متیل به‌کار بریم جرم مولکولی این جسم برابر با $51/71$ خواهد شد.

وسیله صحیح برای حصول به اوزان مولکولی دقیق کاربرد چگالی حد (Limiting densities) می‌باشد که نتایج رضایت‌بخشی به‌دست می‌دهد. همان‌گونه که قبلاً اشاره شد موقعی که فشار گاز به صفر نزدیک می‌شود معادله گاز حقیقی به سمت معادله گازهای کامل میل

۱. الف: Berthollet cloude-louis (۱۷۴۸-۱۸۲۲) فرانسه.

ب: معادله برتوله یکی از معادلات حالت می‌باشد که در فشارهای کم به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$PV = nRT \left[1 + \frac{9PT_c}{128P_cT} \left(1 - \frac{6PT_c^2}{T^2}\right)\right]$$

که P ، V ، R ، T و n همان معانی سابق خود را دارند و P_c و T_c به ترتیب فشار و درجه حرارت بحرانی می‌باشند. برای فشارهای حدود آتمسفر یا کمتر این معادله خیلی دقیق بوده و از این رو در محاسبه اوزان مولکولی گازها به کمک چگالی شان بسیار سودمند می‌باشد.

۲. همانطور که در فصل اول گفته شد به کمک طیف‌نگار جرم می‌توان جرم مولکولی ترکیبات و عناصر را با دقت زیاد محاسبه کرد و نیز در فصول آینده خواهیم دید که به کمک صعود نقطه جوش و یا نزول نقطه انجماد می‌توان به‌طور تجربی جرم مولکولی ترکیبات را تعیین نمود.

می‌کند، زیرا مادامی که فشار گاز ناچیز است حجم واقعی هر مولکول در مقابل حجم اشغال شده به وسیله مولکولهای همین گاز قابل اغماض بوده ($b \ll V$) و در این حالت می‌توان فرض نمود که نیروی بین مولکولی نزدیک به صفر و لذا رابطه حالت عبارتست از:

$$P = \frac{\rho}{M} RT \quad \text{و یا} \quad PV = nRT$$

چگالی حد یا چگالی ایده‌آل یک گاز در فشارهای کمتر از اتمسفر تعیین می‌گردد. چنانچه نسبت ρ/P را بر حسب P بر روی محورهای مختصات منتقل نماییم، برای یک گاز کامل نسبت فوق به ازای کلیه فشارهای یکسان و ثابت خواهد بود، چون:

$$\frac{\rho}{P} = \frac{M}{RT} = \text{Constant}$$

ولی در مورد یک گاز حقیقی نسبت ρ/P با کاهش یا افزایش فشار تغییر می‌نماید. خوشبختانه، منحنی حاصل عملاً خطی بوده و آن را می‌توان بدون هیچ اشکالی تا صفر امتداد داد. در فشار صفر حد نسبت ρ/P عیناً مقداری است که در مورد یک گاز کامل وجود دارد:

$$\left(\frac{\rho}{P}\right)_{P=0} = \frac{M}{RT}$$

$$M = RT \left(\frac{\rho}{P}\right)_{P=0}$$

جدول (۴-۶) ارزش ρ/P را در فشارهای مختلف برای برمید هیدروژن نشان می‌دهد.

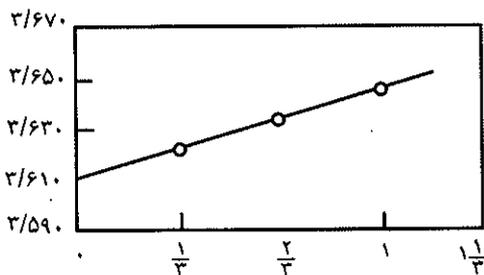
P (atm)	ρ (g/liter)	ρ/P
۱	۳/۶۴۴۴	۳/۶۴۴۴
۲/۳	۲/۴۲۲۰	۳/۶۴۳۰
۱/۳	۱/۲۰۷۴	۳/۶۴۲۲
۰	-	۳/۶۱۰۸(entp'd)

جدول (۴-۶) چگالی HBr در فشارهای گوناگون (0°C)

اگر منحنی مقادیر مختلف ρ/P را بر حسب ارزشهای P مربوط رسم نماییم شکل (۴-۱۶) حاصل می‌شود. چنانچه منحنی فوق را ادامه دهیم تا محور عرضها را قطع کند ارزش ρ/P برابر با $۳/۶۱۰۸$ گرم در لیتر در اتمسفر و در صفر درجه سانتیگراد به دست می‌آید و بدین ترتیب جرم مولکول هیدروژن برمید به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$M = ۳/۶۱۰۸ \times ۰/۸۲۰۵۴ \times ۲۷۳/۱۵ = ۸۰/۹۳ \text{ gm/mole}$$

مقدار به دست آمده با روشهای تجربی برابر با $۸۰/۹۲$ می‌باشد.



شکل (۴-۱۶) منحنی ρ/P بر حسب P برای HBr در 0°C

درجه حرارت، حساب کنید.

تمرین (۴-۲۷) به توسط پمپ بخار جسیوه، خلالتی معادل 10^{-7} mm/Hg در یک دستگاه معین ایجاد شده است. مطلوبست محاسبه تعداد مولکولهایی که هنوز در 1cm^3 از دستگاه در 27°C باقی مانده است.

تمرین (۴-۲۸) کل انرژی جنبشی دو مول از یک گاز کامل در 27°C بر حسب ارگ چیست، بر حسب کالری چقدر است؟

تمرین (۴-۲۹) جذر متوسط مجذور سرعت مولکولهای N_2 را بر حسب سانتیمتر در ثانیه در 27°C و 127°C بدست آورید.

تمرین (۴-۳۰) حجم متوجه از 30 لیتر گاز در فشار (mm/Hg) 700 را هنگامی که فشارش به فشار استاندارد تغییر می نماید محاسبه کنید.

تمرین (۴-۳۱) سرعت نفوذ نسبی گازهای UF_۶ تهیه شده از دو ایزوتوپ اورانیوم ^{235}U و ^{238}U را محاسبه کنید.

تمرین (۴-۳۲) مضاعف کردن فشار و درجه حرارت مطلق چه اثری بر حجم یک گاز دارد؟

تمرین (۴-۳۳) فشار یک مول دی اکسید کربن را در یک ظرف ۲ لیتری در 50 درجه سانتیگراد که از طریق معادله گازهای کامل و معادله وان دروالس به دست می آورید، مقایسه نمایید.

تمرین (۴-۳۴) از 30 گرم نیتروژن چه حجم (در S.T.P)، آمونیاک می توان به دست آورد، با فرض اینکه تمام نیتروژن به طور کامل تبدیل به آمونیاک گردد؟

تمرین (۴-۳۵) گاز مجهولی در شرایط استاندارد (S.T.P) دارای چگالی $2/50\text{g/liter}$ می باشد. این گاز شامل $17/85\%$ کربن و $14/83\%$ هیدروژن می باشد. وزن مولکولی این گاز را به دست آورید.

تمرین (۴-۳۶) در یک لیتر کربن دی اکسید در 100°C و در فشار ۲ اتمسفر، چند اتم وجود دارد؟

تمرین (۴-۳۷) یک گرم رادیوم در هر سال $1/16 \times 10^6$ ذره α (هر ذره α ، ۲ الکترون گرفته و تبدیل به اتم هلیم می گردد) از خود نشر می دهد. تعداد اتمهای هلیم حاصل در S.T.P حجمی معادل $0/435$ میکرون مکعب را اشغال می کند. با توجه به این مفروضات، عدد آوگادرو را حساب نمایید.

تمرین (۴-۳۸) ترکیب گازی متشکل از کربن و هیدروژن و گوگرد در مجاورت اکسیژن به طور کامل می سوزد. در شرایط متعارفی، حجم مواد اولیه و حجم فرآورده ها اندازه گیری شده و معلوم گردید که سه حجم از این ترکیب در مجاورت اکسیژن تبدیل به سه حجم CO_2 و سه حجم SO_2 و بالاخره ۶ حجم بخار آب می شود، چند حجم اکسیژن مصرف شده و فرمول خام ترکیب چیست؟

تمرین (۴-۳۹) فلز اسکاندیم (Sc) با مقداری بیشتر از اندازه اسید، ترکیب شده و گاز هیدروژن آزاد می سازد. مشاهده می شود که $2/25$ گرم اسکاندیم $2/41$ لیتر گاز هیدروژن در 100 درجه سانتیگراد و فشار

توجه - فرض کنید که در مسائل زیر تمام گازها کامل می باشند، مگر اینکه خلاف آن در مسأله ذکر گردد.

تمرین (۴-۱۵) 4 گرم CH_4 در $27/0^\circ\text{C}$ و فشار $2/5\text{ atm}$ حجمی معادل $2/46$ لیتر را اشغال می کند. مطلوبست محاسبه اندازه ثابت R گاز بر حسب $\text{cm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{degree}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$

تمرین (۴-۱۶) 2 گرم O_2 در یک ظرف ۲ لیتری با فشار $1/21\text{ atm}$ محبوس می گردد. درجه حرارت گاز بر حسب درجه سانتیگراد چیست؟

تمرین (۴-۱۷) یک گاز معین حجمی معادل ۶ لیتر را تحت فشار 720 mm/Hg در 25°C اشغال می کند، حجم این گاز را در شرایط استاندارد (S.T.P) محاسبه کنید.

تمرین (۴-۱۸) در 0°C و تحت فشار 1000 mm/Hg وزن معینی از N_2 حجمی برابر یک لیتر را اشغال می کند. در 100°C - همین وزن از گاز در همین فشار، حجم $6/313$ لیتر را احاطه می نماید. صفر مطلق را بر حسب درجه سانتیگراد محاسبه کرده و دلایل خود را در مورد اختلاف مشاهده شده از مقدار حقیقی ارایه دهید.

تمرین (۴-۱۹) چگالی گاز آمونیاک را در 100°C هنگامی که با فشار 1000 mm/Hg محبوس می گردد به دست آورید.

تمرین (۴-۲۰) فرض کنید که نسبت حجمی هوای خشک به صورت $79\% \text{ N}_2$ و $21\% \text{ O}_2$ باشد. چگالی هوای مرطوب را در 25°C و فشار 1 atm هنگامی که رطوبت نسبی 60% باشد، حساب کنید فشار بخار آب در 25°C برابر $23/76\text{ mm/Hg}$ می باشد.

تمرین (۴-۲۱) ترکیب درصد حجمی مخلوطی از چندگاز به صورت $30\% \text{ N}_2$ و $50\% \text{ CO}$ و $15\% \text{ H}_2$ و $5\% \text{ O}_2$ می باشد. مطلوبست محاسبه درصد وزنی هر گاز در مخلوط.

تمرین (۴-۲۲) الف: وزن گاز هلیم (He) لازم برای پرکردن بالنی به گنجایش 1000000 لیتر را در فشار 1 atm و 25°C حرارت محاسبه کنید. ب: نیروی بلند کردن این بالن در هوای مذکور در مسأله (۴-۲۰) بر حسب گرم در لیتر چه مقدار است؟ ج: کل نیروی لازم برای بلند کردن بالن را بر حسب کیلوگرم محاسبه کنید.

تمرین (۴-۲۳) در 27 درجه سانتیگراد 500 cm^3 از گاز H_2 که در فشار 400 mm/Hg اندازه گیری شده و نیز 1000 cm^3 از گاز N_2 که تحت فشار 600 mm/Hg اندازه گیری گردیده، وارد یک بالن تخلیه دو لیتری می گردند. فشار نتیجه را محاسبه کنید.

تمرین (۴-۲۴) مطلوبست محاسبه کل فشار اعمال شده به توسط ۲ گرم اتان و ۳ گرم CO_2 موجود در یک ظرف ۵ لیتری در 50°C .

تمرین (۴-۲۵) زمان لازم برای نفوذ حجم معینی N_2 از یک روزنه ۳۵ ثانیه می باشد. وزن مولکولی گازی را که در ظرف ۵۰ ثانیه از همان روزنه و تحت شرایط یکسان نفوذ می کند، محاسبه نمایید.

تمرین (۴-۲۶) زمان لازم برای نفوذ گازهای H_2 و NH_3 و CO_2 رانسیبت به N_2 از میان یک روزنه معین و تحت شرایط یکسان فشار و

هیدروژن که مملو از دو تریتم ^3H است، در داخل ظرفی از هیدروژن خالص قرار دادیم. آیا بالن پلاستیکی در هم فشرده خواهد شد و یا اینکه منبسط می‌شود؟

تمرین (۴۳-۴) با استفاده از معادله وان در والس درجه حرارتی را که در آن ۳ مول SO_2 حجم ۱۰ لیتر را در فشار ۱۵ atm اشغال می‌کند، پیدا کنید. تمرین (۴۴-۴) الف: با استفاده از معادله وان در والس، فشار حاصل از ۱۰۰ گرم CO_2 موجود در ۵ لیتر را در 40°C محاسبه کنید. ب: مقدار به دست آمده را با مقداری که از رابطه گازهای کامل حاصل می‌شود مقایسه نمایید.

۷۲۲ میلی‌متر جیوه آزاد می‌سازد، تعداد مولهای هیدروژن به وجود آمده و اسکاندیم مصرف شده را حساب کرده و فرمول کامل فعل و انفعال را بنویسید و نیز بگویید که فلز اسکاندیم چند ظرفیتی است؟ تمرین (۴۰-۴) چگونه می‌توان ثابت نمود که گازهای نادر تک اتمی هستند؟

تمرین (۴۱-۴) مخلوطی از هیدروژن و هلیوم به نحوی تهیه نمودیم که تعداد برخورد مولکولهای هر گاز با جدار ظرف در واحد زمان، برابر با تعداد برخوردهای مولکولهای گاز دیگر در واحد زمان با جدار ظرف باشد، غلظت کدام یک در مخلوط بیشتر است؟ تمرین (۴۲-۴) یک بالن پلاستیکی غیر قابل نفوذ برای کلیه ایزوتوپهای

معلومات عمومی

مبدأ جو زمین و گازهای موجود در آن

همین جو مملو از گازهای مختلف، بهترین شرایط را برای ترکیب مولکولها با هم به وجود آورده است. پرتوهای فرابنفش خورشید مولکولها را با هم جوش داده آب و مولکولهای متفاوت بخصوص مولکولهای آلی به وجود آورده است. آب در شبهای سرد به صورت بارانهای سیل آسا حفره‌های عمیق زمین را پر می‌نماید. خروج گازها از دهانه آتش‌فشانهای اولیه زمین همچنان ادامه داشته و ترکیب و تبدیل مولکولها در طی میلیونها سال تکرار می‌شده است. اقیانوسهای وسیع ولی کم عمق تشکیل گردیده و به تدریج غلظت مولکولهای آلی محلول در آب در آنها اضافه می‌گردیده است. تابش خورشید در روز بخشی از آب اقیانوسها را تبخیر نموده و به صورت توده‌های انبوه ابر در سراسر زمین گسترده می‌شده و از برخورد آنها با هم رعد و برقهای عظیم به وجود آورده که اینها نیز باعث پیوند مولکولها با یکدیگر می‌گردیده است. در این قرع و انبیب حیرت انگیز به تدریج مولکولهای متنوع‌تر و پیچیده‌تر تشکیل می‌یافته تا بالاخره تعدادی از این مولکولها اشکالی به خود گرفته که منجر به مشابه‌سازی آنها می‌گردیده است. بدین ترتیب اولین مولکولهای زنده به وجود می‌آید و در طی هزاران میلیون سال تحول و تنوع بالاخره سلولهای زنده به وجود آمدند. اولین سلولهای زنده نباتات و خزه‌های میکروسکپی هستند که با عمل فتوسنتز و دایمی خود اکسیژن تولید نمودند: یعنی نور از خورشید و گاز CO_2 جو زمین را جذب کرده و تبدیل به انرژی و ادامه تولید مثل خود می‌نمایند. در زمانی اندک این سلولها ازدیاد حاصل نموده و سراسر آب‌های سطح سیاره را تسخیر می‌کنند. از عمل فتوسنتز اکسیژن و از مرگ، و تخمیر مواد باقی‌مانده از آنها ازت حاصل می‌شود و به ناگاه قیافه سیاره به کلی عوض می‌شود. جو سیاره که ابتدا خاصیت احیاء‌کنندگی داشت اکنون اکسیدکننده شده و باکتریها و سلولهایی که در مقابل اکسیژن مقاومتی ندارند از بین رفته و منحصراً سلولهایی که قشر محافظ دارند باقی مانده‌اند. بخشی از اکسیژن حاصل از فتوسنتز خزها تحت تأثیر

۴/۵ میلیارد سال پیش منظومه شمسی تشکیل شد و سیارات این منظومه مشابه گلوله‌های آتشین در مداراتی اطراف خورشید گردش منظم خود را شروع کرده و به تدریج شروع به سرد شدن نمودند. سیاراتی چون عطارد، زهره، زمین و مریخ با چگالی زیاد متشکل از عناصر سنگین به خصوص خانواده آهن در مرکز و عناصر سبک‌تر در پوسته فعالیت‌های شیمی و فیزیکی خود را آغاز کردند. این سیارات در آغاز شباهت فراوانی با هم داشته‌اند، ولی اختلاف فاصله آنها نسبت به خورشید، نقش بسیار حساسی در آینده آنها بازی کرد.

عطارد و زهره بسیار نزدیک به خورشید بوده و در نتیجه دمای آنها بالا است. دمای عطارد در روز 390° درجه سانتیگراد و در شب $170^\circ -$ درجه ولی زهره به علت داشتن جو غلیظی از گاز کربنیک بر روی سیاره حالت گلخانه‌ای به وجود آورده و در نتیجه اختلاف دمای شب و روز بسیار کم است دمای آن در روز 480° و در شب 430° درجه سانتیگراد می‌باشد. مریخ دورتر از همه دمای آن در روز 24° درجه و در شب $128^\circ -$ درجه است و جو رقیقی از گاز کربنیک دارد. احتمالاً در آغاز پیدایش، بخار آب نیز در جو آن وجود داشته است.

و حال آنکه سیاره زمین در فاصله استثنایی از خورشید قرار گرفته و نیروی گرانشی زیاد آن (کره زمین از سه سیاره فوق بزرگتر و چگالی آن از چگالی همه سیارات منظومه شمسی بیشتر است) مانع خروج گازها از محیط این سیاره گردیده است. بعد از تشکیل کره زمین و تراکم آن در اثر جرم زیاد منجر به بالا رفتن حرارت توده مرکزی شده و نهایتاً مرکز سیاره ذوب می‌شود ولی قشر سطحی سریعاً سرد می‌گردد. مناطقی که در اثر جریان ماده مذاب درونی و فشار بسیار زیاد آن، گازها را به صورت آتش‌فشانهای متعدد به خارج از قشر سطحی بیرون می‌زنند. بنابراین جو اولیه زمین متشکل از گازهای بیرون زده از مرکز آن بوده و این گازها قاعدتاً بایستی NH_3 ، CH_4 ، CO_2 ، CO ، N_2 ، H_2 ، H_2O بوده باشد.

قطبی در این شرایط تحت تأثیر خورشید بر روی بلورهای یخ واکنشهای شیمیایی انجام می‌دهند که در طی آن مولکولهای کلر آزاد موجود در بلورها قدرت حمله به مولکولهای اوزون را پیدا کرده و آنها را از بین می‌برند. هم‌آهنگی بین سه عامل مختلف (کاهش مقدار اوزون، فعالیت کلر آزاد و شرایط بخصوص قطب جنوب) به وجود می‌آید. مسلماً منابع طبیعی کلر مثلاً خروج آن از دهانه آتش‌فشانها وجود دارد. انفجار آتش‌فشان پنیاتوبو Pinatubo در فیلیپین در ژوئن ۱۹۹۱ احتمالاً شدیدترین انفجار آتش‌فشانی در صد ساله اخیر است. تخمین زده‌اند که حدود ۱۲ میلیون تن کلر و گوگرد در فضا رها کرده است و احتمالاً این انفجار تأثیر فراوانی در کم شدن مقدار اوزون در اقیانوس آرام داشته است. ولی کم شدن تدریجی اوزون در قطب جنوب و در سال ۱۹۹۲ در قطب شمال نتیجه فعالیت انسانها است. ترکیب کلر و فلوئور کربور (Chlorofluorocarbure) (C.F.C) گازی است که به مقدار کافی کلر پایدار دارد. مقاومت و پایداری این ترکیب به حدی است که زمان لازم برای رسیدن به قشر استراتوسفر را خواهد داشت. این گاز از سال ۱۹۳۱ مورد استفاده در صنعت بوده و از سال ۱۹۶۰ کاربرد آن عمومیت یافته است به مقدار ۳۰ درصد برای ایجاد سرما در یخچالها و به مقدار ۳۰ درصد در صنعت تولید ابرهای پلاستیکی و ۳۰ درصد در پاشنده‌های حشره‌کش و مواد معطرکننده فضا و بالاخره ده درصد در صنعت الکترونیک به کار برده می‌شود. برای رسیدن این گاز به قشر اوزون سالهای زیادی وقت لازم است و تاکنون فقط ده درصد آن به قشر استراتوسفر رسیده است. در سال ۱۹۸۸ قراردادی بین اغلب کشورهای تولیدکننده این گاز به امضاء رسید و تجدید نظر در آن در کنفرانس لندن ژوئن ۱۹۹۰ و سپس در ژوئن ۱۹۹۲ در ریودوجانیرو سبب تسریع در جانشین کردن این گاز به وسیله گازهای مشابه و بی‌خطر برای قشر اوزون تا پایان این قرن گرفته شد. ۷۵ درصد مصرف جهانی این گاز توسط کشورهای غنی پیشرفته جهان که ۱۶ درصد جمعیت و ۲۳ درصد از سطح کره زمین را در اختیار دارند تولید می‌شود. اگر داده‌های نظری درمورد واکنش شیمیایی گاز C.F.C و اوزون واقعی باشند حقیقتاً باید نگران آینده کره زمین بود.

پرتوهای کیهانی تبدیل به اوزون گردیدند. $O_2 + O \rightarrow O_3$
 دو میلیارد سال است که جو زمین به حالت تعادل گازی خود رسیده است. ۷۸ درصد اُزت و ۲۱ درصد اکسیژن و حدود یک درصد گاز کربنیک و گازهای نادر و مقدار بسیار بسیار ناچیز O_3 تعادلی معجزه‌آسا را به وجود آورده که از برکت آن میلیونها نوع و نژاد مختلف از موجودات دریایی و زمینی و گیاهان به زندگی متعادل و پر از تنوع خود ادامه می‌دهند. بنابراین به‌طور قطع و یقین می‌توان گفت آسمان آبی ما حاصل از زندگی است. گاز اوزون یکی از تشکیل دهندگان بسیار ناچیز و واقعاً حداقل جو زمین است و غلظت عمده آن در ۲۰ تا ۳۰ کیلومتری و در قشر استراتوسفریک در لابلای مولکولهای اکسیژن و اُزت پراکنده می‌باشد. از نظر کمیت جرم اوزون حتی چند میلیونیم جرم جو هم نمی‌شود به نحوی که اگر تمام اوزون پراکنده شده در این قطر چند کیلومتری به صورت پوششی فشرده اطراف زمین مجسم کنیم قطر آن از چند میلیمتر تجاوز نخواهد کرد. این قشر فرضی بر حسب محاسبات نظری قاعدتاً باید ضخامتی در حدود ۴/۵ تا ۵ میلیمتر در شرایط S.T.P داشته باشد. اوزون با وجود غلظت بسیار کمش در جو زمین، با وجود این نقش بسیار پراهمیتی در ادامه زندگی موجودات دارد، زیرا این مولکول مانع از نفوذ پرتوهای کیهانی شده و حجابی بین این پرتوها و موجودات زنده روی زمین به وجود آورده به نحوی که اگر این گاز وجود نداشته باشد زندگی به صورت کنونی در سیاره زمین غیرممکن خواهد بود. از اوایل نیمه قرن بیستم بشر به اهمیت این گاز پی برده و از سال ۱۹۵۷ تاکنون مرتب مقدار اوزون جو را اندازه می‌گیرند. در سال ۱۹۷۹ برای اولین بار مشاهده نمودند که حفره‌ای در این قشر در نواحی قطب جنوب و در فصل بهار قطبی به وجود آمده است. به علاوه این حفره فصلی همه ساله گسترش پیدا می‌نماید. طبق گزارش سازمان هواشناسی بین‌المللی قشر اوزون در این ناحیه از کره زمین از سال ۱۹۷۹ تا ۱۹۸۵ به مقدار ۰/۵ درصد در هر سال نقصان یافته است. این پدیده بستگی به ترکیبات شیمیایی جو قطب جنوب دارد. به علت درجه حرارت بسیار پایین این ناحیه، ابرهایی از بلورهای بسیار ریز یخ تشکیل می‌شود و چون جو قطب جنوب به مدت چهارماه (تیر تا مهرماه) به طور کلی منزوی از بقیه جو زمین می‌گردد، گردبادهای