

شیمی عمومی

دکتر علی افضل صمدی



شیمی عمومی

دکتر علی افضل صمدی

نشر نی

بخش نخست

مقدمه چاپ اول و چاپ دوم

و فهرست کامل کتاب

اصول مقدماتی علم شیمی

چاپ دوم به صورت اینترنتی و رایگان

بهمن ماه ۱۳۸۸

مقدمه چاپ دوم به صورت اینترنتی و رایگان

مقدمه چاپ اول

فهرست مطالب تمام کتاب

فهرست مطالب این فصل

اصول مقدماتی علم شیمی

۳	۱- نقش جهانی شیمی
۴	الف) اصول حاکم بر فعل و انفعالات طبیعی
۶	ب) نیروهای چهارگانه حاکم بر طبیعت
۸	پ) مقدمه ای بر نظریه اتمی
۸	ت) اتم، هسته اتم و عناصر چه می باشند؟
۱۲	معلومات عمومی
۱۶	۱-۲ مبدأ نظریه اتمی
۱۷	الف) کیمیاگران
۱۹	ب) قانون نسبتهای مشخص وزنی یا قانون پروست
۱۹	پ) قانون نسبتهای چند تایی دالتون
۲۰	ت) تعیین جرم اتمی و فرمول مولوکولی
	ث) روش تعیین جرم اتمی یا ملکولی به
۲۳	کمک طیف سنجی جرمی
۲۶	معلومات عمومی
۲۸	ج) اتم و ملکول اتم گرم، ملکول گرم و مول
۳۰	چ) روابط و معادلات شیمیایی و محاسبات مربوطه

ثیمى عمومى

دکتر على افضل صمدى



صمدی، علی افضل ۱۳۱۷ -

شیمی عمومی / علی افضل صمدی. - تهران: نشر نی، ۱۳۷۷.
شانزده، ۷۹۲ ص. - مصور (بخشی رنگی)، جدول، نمودار.
ISBN 964-312-389-8

کتابنامه: ص. ۷۹۱-۷۹۲.

۱. شیمی - راهنمای آموزشی. الف. عنوان.
۹ ش ۷ الف / ۱۱ QD
۱۳۷۷



نشر نی

نشانی: تهران، خیابان انقلاب، خیابان دانشگاه، کوی آشتیانی، شماره ۲۴
صندوق پستی ۵۵۶ - ۱۳۱۴۵، نشر نی تلفن ۵ و ۶۴۱۳۴۴۳

علی افضل صمدی

شیمی عمومی

• چاپ اول ۱۳۷۷ تهران • تعداد ۳۳۰۰ نسخه • لیتوگرافی غزال • چاپ اسلامیة

ISBN 964-312-389-8

شابک ۹۶۴-۳۱۲-۳۸۹-۸

همه حقوق چاپ و نشر برای ناشر محفوظ است Printed in Iran

پیشگفتار چاپ دوم

در اینترنت و به صورت رایگان

در سالهای ۱۳۴۷ تا ۱۳۵۱ در دانشگاه فردوسی مشهد علاوه بر تدریس شیمی اتمی، تدریس شیمی عمومی را نیز به عهده داشتم. در آن سالها گروه شیمی دانشگاه فردوسی از بهترین و کاملترین گروههای علمی ایران بود. اغلب دانشجویان ما پس از کسب درجه لیسانس شیمی، برای ادامه تحصیل و اخذ درجه دکترا به خارج از کشور می‌رفتند و سپس به کشور برگشته و مشغول تدریس در دانشگاههای مختلف می‌شدند. در آن زمان من و همکارانم باور داشتیم که دروس عمومی در رشته‌های فیزیک، شیمی و ریاضی بسیار بااهمیت است و تدریس مطالب پیشرفته‌تر را در سالهای بالا آسان‌تر می‌کند. همین دیدگاه در دانشگاه‌های غرب (اروپا و امریکا) نیز وجود دارد و معمولاً برجسته‌ترین اساتید آنها مسئول تدریس این درسها می‌شوند. به همین دلیل در آن سالها بیشترین تلاش خود را معطوف به نگارش یک کتاب درسی شیمی عمومی نمودم و نام آن را *اصول شیمی نوین* نهادم. این کتاب در سال ۱۳۵۰ به چاپ رسید و در کمتر از یک سال سه هزار نسخه از آن به فروش رسید. چاپ دوم کتاب را با سرمایه شخصی خود در پنج هزار نسخه منتشر کردم. از سال ۱۳۵۲ انتشارات خوارزمی چهار بار دیگر این کتاب را - بعد از تجدید نظری که نگارنده در آن انجام داد و به‌ویژه فصلی جدید به نام «شیمی هسته‌ای» بر آن افزود - در ده ها هزار نسخه و با عنوان *شیمی نو* چاپ کرد. این کتاب تا سال ۱۳۶۸ همواره کتاب درسی شیمی عمومی ۱ و ۲ در اغلب دانشگاه‌های کشور بود.

در سال ۱۳۶۹ پس از اقامتی ده‌ساله و ناخواسته، از فرانسه به ایران برگشتم و متوجه شدم که این کتاب با وجود کهنگی مطالب، هنوز در برخی از دانشگاه‌ها تدریس می‌شود. با توجه به ده سال سابقه پژوهش و تدریس در فرانسه و موفقیت کتاب قبلی‌ام، خود را ملزم به نوشتن کتاب جدیدی برای برنامه دروس شیمی عمومی ۱ و ۲ - هم‌تراز با برنامه این درس در دانشکده‌های علوم اروپا و آمریکا - دانستم. بعد از چهار سال

تلاش، کتاب حاضر آماده شد و نشر نی چاپ آن را تقبل کرد. چاپ این کتاب که حدود ۹۰۰ صفحه در قطع رحلی است، دوسال طول کشید و در سال ۱۳۷۷ این کتاب منتشر شد. متأسفانه با توجه به تغییرات مهمی که در اوایل انقلاب در ساختار دانشگاه‌های کشور داده شده بود، بخت تدریس کتابی این‌چنین در سطح شیمی عمومی دانشگاه‌های کشور بسیار پایین بود. در نتیجه، ناشر بعد از فروش دوهزار نسخه، مابقی شمارگان کتاب را برای خمیر کردن به صورت کیلویی فروخت! کتابفروش فهمی این کتاب را از چنگ خمیرکنندگان کتاب نجات داد و گویا هنوز چند نسخه‌ای از آن برایش باقی مانده است.

با توجه به این عمل غیرفرهنگی نشر نی، تصمیم گرفتم چاپ دوم کتاب را به صورت اینترنتی و رایگان در اختیار دانشجویان کشورم قرار دهم. اگرچه این کار وقت زیادی بُرد، ولی متأسفانه مقدور نشد آن را به صورت یک جلدی در وب سایت و یا سایت گروه‌های شیمی و یا فیزیک قرار دهم. با توجه به صفحات زیاد و سرعت کم اینترنت در ایران، ناچار شدم آن را در چهارده بخش جداگانه و به صورت pdf تنظیم کنم و در اختیار علاقه مندان به علم شیمی بگذارم. خوشبختانه هر بخش از این کتاب به طور مستقل می‌تواند مقدمه‌ای بر درس سالهای بالاتر لیسانس شیمی مانند شیمی کوانتومی، شیمی معدنی، شیمی تجزیه، شیمی فیزیک، شیمی آلی و شیمی هسته‌ای باشد. امیدوارم این کار من سبب پیشرفت دانش و سطح علمی دانشجویان هموطنم شود.

دانش‌پژوهان عزیز برای آشنایی با این جانب و دانلود کتاب‌هایم می‌توانند به سایت من در نشانی زیر مراجعه کنند. همچنین خوشحال خواهم شد که برای طرح پرسش‌ها و یا تذکرات خود در مورد خطاهایی که ممکن است به کتاب راه یافته باشد، به نشانی‌ای میل زیر با من مکاتبه کنند.

aliafzalsamadi@yahoo.fr

<http://ali.afzal.samadi.free.fr/>

پاریس - بهمن ماه ۱۳۸۸

علی افضل صمدی

تقدیم به خاطره

پدر و مادر

پیشگفتار

علم شیمی به مطالعه و پژوهش درباره ساختار، خواص، کنشها، واکنشها و ترکیبات عناصر طبیعی که بر روی سیاره زمین و یا در سنگهای آسمانی یافت می شوند می پردازد. تعداد این عناصر کمتر از ۹۲ است و همه آنها در درون کوره بسیار داغ ستارگان غول پیکر ساخته شده اند. دنیایی که در آن زندگی می کنیم متشکل از مجموعه عناصر و ترکیبات آنهاست. برخی از این ترکیبات، فراورده های بسیار پیچیده و متنوعی را پدید آورده اند که انسان نیز یکی از پیچیده ترین آنهاست. انسان به مدد مغز تحول و تکامل یافته اش، تشکیلات منظومه شمسی را تا حدی شناخته و مختصر اطلاعاتی از کهکشانها و تشکیلات درونی آنها به دست آورده است. براساس قابل قبول ترین نظریه ها، کیهان و مواد موجود در آن، از حالتی که آن را مهبانگ (بیگ بنگ) نامیده اند پدید آمده است. بعد از لحظه ای بینهایت کوچک، مهبانگ یا انفجار بزرگ اتفاق افتاده و چندی بعد، از تراکم توده های بسیار وسیع گازهای هیدروژن و هلیوم، ۲۰۰ تا ۵۰۰ میلیارد کهکشان پدید آمده است. در درون هر یک از این کهکشانها و بعد از میلیارد ها سال تحول و دگرگونی، صدها میلیارد ستاره برابر - و یا حتی به مراتب عظیم تر از - خورشید پدید آمده است. ستارگان کوره های اتمی بسیار عظیمی هستند و در درون آنها واکنشهای پیوسته اتمها (نظیر بمب هیدروژنی در مقیاسی کیهانی) انجام می گیرد. از اتحاد اتمهای ساده با یکدیگر، اتمهایی بیش از پیش سنگینتر به وجود می آیند.

دانشمندان افسانه جهان را در نمایشنامه ای که بسیار نزدیک به حقیقت است گنجانده و از آن نتیجه گرفته و معتقد شده اند که گرایش به سوی پیچیدگی و تنوع از روز نخست در درون ذرات نوری که به ماده تبدیل شده اند وجود داشته است. از همین روست که از اتحاد سه اتم بی حس و کم اثر هلیوم، در درون ستارگانی به مراتب بزرگتر از خورشید، اتم کربن به وجود می آید و اتم اخیر با تمایل شگرفی که برای ترکیب با عناصر دیگر دارد، بیش از ۶ میلیون ترکیب متفاوت در فضای بین کهکشانها و بر روی کره زمین می سازد. به دلیل گرایش و تمایل به تنوع و پیچیدگی است که در کوره بینهایت داغ ستارگان غول پیکر، از پیوست یک اتم هلیوم با اتم کربن و یا از پیوست چهار اتم هلیوم با هم، اتم اکسیژن تولید می گردد و از ترکیب عنصر اخیر با هیدروژن، مولکول معجزه آسای آب حاصل آمده که سراسر پستیهای زمین را پر کرده است. از ترکیب اتمهای کربن، اکسیژن، ازت و هیدروژن در فضا و در سنگهای آسمانی و یا بر روی کره زمین، بیش از ۸۰ نوع اسید آمینه به وجود آمده است. این مولکولها آجرهای اولیه موجود زنده بوده اند که در درون لجنزارها و اقیانوسهای اولیه زمین، ضمن ترکیب با چند عنصر دیگر، زندگی - یعنی مولکول معجزه آسای دی. ان. ای (DNA) را به وجود آورده اند. تمایل به تنوع و پیچیدگی، میلیونها میلیون موجود متفاوت و متنوع تولید کرده که تکامل یافته ترین آنها انسان است. انسان خود نیروی محرکه گرایش به سوی

پیچیدگی شده و مخلوقات فراوانی می‌سازد که تکامل یافته‌ترین آنها اینترنت است که بزودی مغز همگانی کره زمین خواهد شد.

نقشی که در نمایشنامه جهانی برای انسان در نظر گرفته شده، بالابردن درک و فهم عمومی در جهان است. در این کتاب، براساس همین وظیفه جهانی، سعی در بالا بردن درک دانشجویان از مفاهیم علم کنونی شده است. کتاب حاضر که حاصل ۳۰ سال تجربه و تدریس علم شیمی است، گام به گام دانش‌پژوهان را برای رسیدن به درکی عمیق از ماده و چگونگی تحول آن همراهی خواهد کرد.

نگارنده در سال ۱۳۵۰ کتابی با عنوان اصول شیمی نو نوشت که دو بار در دانشگاه مشهد چاپ شد. استقبال آن زمان همکاران دانشگاهی و دانشجویان از این کتاب، انتشارات خوارزمی را بر آن داشت تا پیشنهاد چاپ سوم آن را مطرح سازد. نگارنده که در آن زمان در مأموریت مطالعاتی در پاریس بود، تصمیم به تجدید نظر در متن کتاب بر اساس داده‌های زمان گرفت. لذا چاپ سوم کتاب در سال ۱۳۵۴ با تغییرات بسیار از سوی انتشارات خوارزمی منتشر شد و تا سال ۱۳۶۸ به چاپ ششم رسید. در سال ۱۳۶۹ نگارنده بعد از ده سال اقامت ناخواسته در فرانسه، به کشور بازگشت و دریافت که این کتاب بعد از ۱۸ سال، هنوز در برخی از دانشگاهها تدریس می‌شود. از این رو وظیفه خود دانست تا نگارشی تازه و مطابق با روشهای جدید آموزشی و منطبق با مطالب علمی جدیدی که در دانشگاههای امریکا و اروپا تدریس می‌شود به رشته تحریر در آورد. اگر چه این نوآوریها و تغییرات، حجم کتاب را سه برابر کرده است، ولی به مدد نمودارها، تمرینهای متعدد حل شده و اطلاعات عمومی، درک و فهم مطالب به مراتب ساده‌تر شده است.

استخوان‌بندی این کتاب براساس سه کتاب شیمی عمومی از دانشگاههای امریکا و دو کتاب شیمی عمومی فرانسوی (که در آن کشور برای آماده‌سازی کنکور «اگرکاسیون» تدریس می‌شوند) بنا نهاده شده است. مطالب عمومی و بسیاری از اشکال و نمودارها نیز از ۳۰ جلد کتاب شیمی و فیزیک سالهای اول تا چهارم نظری دبیرستانهای فرانسه اقتباس شده است که اسامی و مشخصات آنها در فهرست منابع پایان کتاب آمده است.

نگارنده امیدوار است که کتاب حاضر نیز مورد قبول همکاران محترم دانشگاهی و بخصوص دبیران محترم شیمی در دوره‌های نظری قرار گیرد. در واقع مطالب این کتاب در عین حال که مواد تدریس دروس شیمی عمومی را تأمین می‌کند، کتاب راهنمای معلمان دوره‌های نظری دبیرستانها نیز هست. مثالها و مطالب عمومی آن به نحوی انتخاب شده است تا کار معلم را در تدریس دروس شیمی - و حتی تا اندازه‌ای دروس فیزیک - آسان سازد.

این کتاب براساس تفهیم گام به گام مفاهیم تحریر شده و در ۱۴ بخش تنظیم گردیده است. در بخش نخست، نقش جهانی شیمی و اصول و قوانین شناخته شده حاکم بر جهان بررسی شده و از نظر تاریخی به مبدأ نظریه اتمی می‌پردازیم. در بخش دوم، نظریه اتمی ماده را از آغاز پیدایش تا تدوین نظریه‌ای جامع که بتواند ساختار واقعی عناصر، اتمها، مولکولها و دلیل پیوست آنها را با یکدیگر توجیه کند، مورد مطالعه قرار داده‌ایم. در بخش سوم با توجه به تمایل طبیعی عناصر برای نیل به انرژی پایین‌تر، دلیل پیوست آنها را برای تشکیل ترکیباتی بیش از پیش پیچیده‌تر بررسی کرده، با ارائه ساختار الکترونی برخی از مولکولهای پیچیده در این بخش و نیز تعدادی دیگر در بخش دوازدهم، سعی در تفهیم مقدمات شیمی -

فیزیک و شیمی معدنی نموده‌ایم. در بخش چهارم و پنجم و ششم، حالت‌های سه‌گانه ماده مورد بررسی قرار گرفته و خواهیم دید که این سه حالت به چه دلیل متفاوت از یکدیگرند و چگونه تمایل جهانی دیگر، یعنی گرایش به بی‌نظمی مطلق در رقابت با رسیدن به انرژی پایین‌تر، حاکم بر سرنوشت ماده شده است. در بخش مربوط به گازها، صفات ظاهری ماده به وضعیت انفرادی مولکول‌های گاز ربط داده شده است. در بخش مربوط به جامدات، وضع قرار گرفتن اتم‌ها و الکترون‌ها را در شبکه‌های بلوری مطالعه کرده و درباره ساختار فضایی جامدات و انواع محلول‌های جامد در جامد بحث شده است. در بخش ششم، تحولات ماده به حالت مایع مورد بررسی قرار گرفته و همین بحث در بخش هفتم در مورد محلول‌ها و نقش بی‌نظمی و رقابت آن با نیروهای درونی که مولکول‌ها را کنار یکدیگر قرار می‌دهند، ادامه یافته است. در بخش هشتم، تعادلهای شیمیایی در پنج قسمت مورد مطالعه قرار گرفته است و ارتباط بین ثابت تعادل و وضعیت تعادلی ماده در محلول‌ها، در کمپلکس‌ها، در محیط‌های اسید و بازی و سرانجام در محلول‌های هموارکننده (بافر) را به کمک روابط ریاضی تشریح کرده‌ایم. در بخش نهم، واکنشهای آکسایش و کاهش و قواعد نوشتن فرمول‌های مربوط به آنها و ساختار پیله‌ها و الکترولیز در محلول‌ها و یا در جامدات به حالت مذاب بررسی شده و در این بخش نیز مانند بخشهای قبل، به کمک نیروی الکتروموتوری استاندارد و ثابت تعادل، وضعیت تعادلی واکنش‌ها را بررسی کرده‌ایم. دو بخش اخیر، مقدمه‌ای بسیار لازم برای درک مطالب شیمی تجزیه و شیمی دارویی است. در بخش دهم، دلیل وجود ثابت تعادل و رابطه آن با تمایل عناصر شرکت‌کننده در کنش و واکنش مورد مطالعه قرار گرفته و از آنجا اصول کلی ترمودینامیک را که توجیه‌کننده رفتار کلی جهان هستند خواهیم شناخت و خواهیم دید که هدف نهایی جهان، رسیدن به پایین‌ترین تراز از انرژی و بالاترین تراز از بی‌نظمی یا هرج و مرج است.

در بخش هشتم، نهم و دهم، حالت‌های آغازی و انتهایی گنشها و واکنشها بدون در نظر گرفتن سرعت یا نظریه جنبشی مورد مطالعه قرار گرفته است؛ حال آنکه در بخش یازدهم، نحوه ارتباط بین این دو حالت را به کمک نظریه جنبشی واکنشهای شیمیایی، بخصوص در ارتباط با مکانیسم آنها، مطرح کرده‌ایم. مطالب این دو بخش، مقدمه‌ای بسیار ضروری برای درک دروس شیمی - فیزیک است. بخش دوازدهم، شیمی توصیفی عناصر را در رابطه با تناوبی بودن خواص در جدول تناوبی مطرح کرده و بخصوص در این بخش با تکیه بر نوع پیوند عناصر و نمایش ساختار مولکول‌ها، سعی شده تا خواننده براساس فهم - و نه با تکیه بر حافظه - با بسیاری از اختصاصات عناصر آشنا شود. بخش سیزدهم نیز سعی بر آن دارد تا با روشی متکی بر فهم و نه حافظه، شما را با شیمی آلی که بخش عظیمی از علم شیمی را در برمی‌گیرد، آشنا سازد. سرانجام در بخش چهاردهم درباره شیمی و فیزیک هسته‌ای بحث خواهیم کرد و دلیل پرتوزا بودن برخی از ایزوتوپ‌های عناصر و علت شکست اتم‌های سنگین و یا پیوست اتم‌های سبک را با یکدیگر مورد مطالعه قرار خواهیم داد.

در سراسر این کتاب، وظیفه اصلی بشر در مقابل محیط زیست یادآوری شده است و بخصوص به علم متکی بر بهره‌دهی و اقتصاد سرمایه‌داری که در حال از بین بردن محیط زیست است اشاره کرده‌ایم. سعی بر آن بوده تا وجدان علمی‌ای بیدار و مسئول نسبت به دنیایی که در آن زندگی می‌کنیم در دانشجویان به وجود آید.

نگارنده از آقای دکتر مسعود حسن پور، متخصص شیمی - فیزیک دانشگاه بابل سر که ویراستاری علمی این کتاب را پذیرفته و در این راه رنج فراوان برده اند سپاسگزار است. همچنین از همکاران محترم دفتر ویرایش که در حروفچینی و صفحه‌آرایی کتاب ذوق و سلیقه بسیار از خود نشان دادند و در این راه زحمت بیش از معمول متحمل شدند تشکر می‌کند.

علی‌افضل صمدی

پاریس - بهار ۱۳۷۷

فهرست

۱ اصول مقدماتی علم شیمی..... ۱

۱-۱ نقش جهانی شیمی..... ۳

- الف) اصول حاکم بر فعل و انفعالات طبیعی..... ۳
 ب) نیروهای چهارگانه حاکم بر طبیعت..... ۶
 پ) مقدمه‌ای بر نظریه اتمی..... ۸
 ت) اتم، هسته اتم و عناصر چه می‌باشند؟..... ۸
 معلومات عمومی..... ۱۲

۱-۲ مبدأ نظریه اتمی..... ۱۶

- الف) کیمیاگران..... ۱۷
 ب) قانون نسبتهای مشخص وزنی یا قانون پروست..... ۱۹
 پ) قانون نسبتهای چندتایی دالتون..... ۱۹
 ت) تعیین جرم اتمی و فرمول مولکولی..... ۲۰
 ث) روش تعیین جرم اتمی یا مولکولی به کمک طیف سنجی جرمی..... ۲۳
 معلومات عمومی..... ۲۶
 ج) اتم و مولکول - اتم گرم، مولکول گرم و مول..... ۲۸
 چ) روابط و معادلات شیمیایی..... ۲۹
 ح) معادلات شیمیایی و محاسبات مربوطه..... ۳۰

۲ ساختار الکترونی اتم..... ۳۵

۲-۱ نخستین تلاشها و مدلها..... ۳۷

- الف) آزمایش راترفورد..... ۳۸
 معلومات عمومی..... ۴۲
 ب) فرضیه کوانتایی پلانک..... ۴۳
 پ) اثر فوتو الکتریک..... ۴۴
 ت) اتم بوهر..... ۴۷
 ث) ساختار اتم بر طبق مدل اتمی بوهر..... ۴۹
 ج) طیف پرتو X و عدد اتمی..... ۵۳

۲-۲ مکانیک کوانتومی..... ۵۵

۵۵	الف) دوگانگی موج و ذره.....
۵۶	ب) اثبات تجربی فرضیه لویی دوپروی - آزمایش داویسون و ژرمر.....
۵۹	پ) اصل عدم قطعیت.....
۶۰	ت) مثالی برای تعیین وضعیت یک ذره.....
۶۱	ث) معادله شرودینگر.....
۶۶	ج) مکانیک موجی و احتمال وجود الکترون.....
۶۸	چ) شکل اوربیتالها.....
۷۱	ح) اتمهای چند الکترونی.....
۷۲	۲-۳ مشخصات درونی اتمها.....
۷۲	الف) آرایش اوربیتالها و جدول تناوبی.....
۷۸	ب) برانگیختگی و یونیدگی.....
۸۵	پ) تعیین ترازهای انرژی در اتمهای سنگین تر از هیدروژن.....

۳ پیوندهای شیمیایی..... ۹۵

۳-۱ مشخصات پیوندها..... ۹۷

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

۳-۲ انواع پیوندها..... ۱۱۳

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..... ۱۳۶

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

۴ گازها..... ۱۵۷

۴-۱ صفات گازها..... ۱۵۹

الف) قوانین گازها	۱۵۹
ب) معادلات گازهای کامل	۱۶۶
۲-۲ نظریه جنبشی گازها	۱۷۲
الف) سرعت متوسط مولکولها	۱۷۲
ب) نفوذ گازها	۱۷۹
پ) توزیع سرعت مولکولی	۱۸۱
ت) بررسی تجربی توزیع سرعت مولکولها	۱۸۲
ث) گاز حقیقی یا غیر کامل	۱۸۶
ج) تعیین اوزان مولکولی دقیق به کمک رابطه گازها	۱۸۸
معلومات عمومی	۱۹۲
۵ جامدات	۱۹۵
۵-۱ خواص جامدات	۱۹۷
الف) ابعاد و شکل بلورها	۱۹۸
ب) نوع جامد	۲۰۰
پ) رسانایی الکتریکی بلورها	۲۰۶
ت) پرتو X و ساختار بلورها	۲۱۳
ث) خواص گرمایی جامدات	۲۱۸
ج) تقایص یک بلور	۲۱۹
۵-۲ شیمی فضایی	۲۲۲
الف) ترکیبات شیمیایی شبکه‌ها و سیستم‌های بلوری	۲۲۲
ب) شیمی فضایی فلزات خالص	۲۲۵
پ) آلیاژها	۲۳۰
۶ مایعات	۲۳۹
۶-۱ تحولات ماده	۲۴۱
الف) مطالعه تحول مایع ← گاز	۲۴۱
ب) مطالعه تحول مایع ← جامد	۲۴۳
پ) تغییرات انرژی جنبشی مایعات	۲۴۵
۶-۲ تعادل فازها	۲۴۸
الف) وضعیت انرژی تعویض فازها	۲۴۹
ب) تعادل مایع - بخار	۲۵۱
پ) بستگی فشار بخار به دما	۲۵۳
ت) نمودار فازها	۲۵۵
ث) قاعده فازها	۲۶۰
معلومات عمومی	۲۶۲

۷ محلولها ۲۶۵

۷-۱ انواع محلولها ۲۶۷

- الف) نقش بی‌نظمی در تشکیل محلولها ۲۶۷
 ب) محلول یک جامد در مایع ۲۷۰
 پ) محلول مایع در مایع ۲۷۳
 ت) محلول گاز در مایع ۲۷۳
 ث) نقش یونها در فاز مایع ۲۷۵
 ج) انحلال به صورت کمپلکس ۲۷۸
 چ) گرمای انحلال ۲۸۱
 ح) تأثیر عوامل خارجی در انحلال یک گاز در محلول ۲۸۳
 خ) تبلور جزء به جزء ۲۸۵

۷-۲ اثر غلظت در محلولها ۲۸۶

- الف) واحدهای غلظت ۲۸۶
 ب) محلولهای کامل ۲۸۷
 پ) تقطیر جزء به جزء ۲۹۰
 ت) فشار اسمزی ۲۹۴
 ث) نقطه جوش و نقطه انجماد محلولها: ۲۹۷

۸ تعادلات شیمیایی ۳۰۵

۸-۱ برگشت پذیری ۳۰۷

- الف) ثابت تعادل ۳۱۰
 ب) تفسیر ثابت تعادل ۳۱۳
 پ) تأثیرات محیط خارج بر روی تعادل ۳۱۷
 ت) تعادل در محلولهای غیر ایده‌آل ۳۲۱
 ث) محاسبه به کمک ثابت تعادل ۳۲۲
 ج) ثابت تعادل و فشار جزئی ۳۲۵

۸-۲ تعادلات یونی در محلولها ۳۲۹

- الف) نمکهای کم محلول ۳۲۹
 ب) رسوب دادن انتخابی ۳۳۴
 پ) رسوب دادن انتخابی با کنترل PH محلول ۳۳۶

۸-۳ تعادلات یونی کمپلکس‌ها ۳۴۱

- الف) یونهای کمپلکس و قابلیت انحلال: ۳۴۲
 معلومات عمومی ۳۴۳
 ب) محاسبه به کمک ثابت تشکیل کمپلکس Kform ۳۴۵
 پ) نامگذاری کمپلکس‌ها ۳۴۶
 ت) ایزرومری در کمپلکس‌ها ۳۴۸

۸-۴ تعادلات اسید و بازی ۳۵۶

الف) اسید و باز	۳۵۶
ب) تفکیک آب	۳۶۲
پ) نمکها	۳۶۵
ت) درجه تفکیک:	۳۶۸
ث) هیدرولیز	۳۶۹
ج) محاسبه PH یک محلول آبی	۳۷۴
چ) معرفهای رنگی	۳۸۲

۵- ۸ محلولهای تامپون و تیتراسیون اسیدها و بازها

الف) محلول تامپون یا هموارکننده	۳۸۶
ب) تیتراسیون اسید و بازی	۳۹۲
پ) تعیین نقطه اکیوالان به کمک منحنی	۴۰۳
معلومات عمومی	۴۰۴

۹ الکتروشیمی

۹-۱ اکسایش و کاهش

الف) درجه اکسایش	۴۱۴
ب) واکنش الکترود یا نیمه واکنش:	۴۱۶
پ) پتانسیل اکسایش و کاهش	۴۱۹
ت) الکترود هیدروژن	۴۲۰
ث) تعیین نیروی محرکه الکتریکی واکنش اکسایش-کاهش یا پیل	۴۲۳
ج) کاربرد پتانسیل الکترود در مورد ترکیبات مختلف عناصر	۴۲۸
چ) ثابت اثر غلظت و نیروی محرکه الکتریکی استاندارد	۴۳۲
ح) کاربرد معادله نرنست	۴۳۴
خ) سیستم اکسیژن	۴۴۱

۹-۲ الکترولیز

الف) الکترولیز محلولهای آبی	۴۴۴
ب) الکترولیز محلولهایی که خودشان الکترولیز می شوند	۴۴۴
که ما آنها را الکترود فعال گوییم	۴۵۲
پ) قانون کمی الکترولیز یا قانون فاراده	۴۵۶
معلومات عمومی	۴۵۷

۱۰ ترموشیمی

۱۰-۱ ترمودینامیک شیمیایی

الف) سیستم، حالت و تابع حالت	۴۷۴
ب) تبدیل انرژی مکانیکی به انرژی گرمایی	۴۷۹
پ) رسانایی و تبادل گرمایی	۴۸۲

۱۰-۲ اصل اول ترمودینامیک

الف) اندازه گیری ΔU	۴۸۶

۴۸۷	ب) آنتالپی
۴۸۹	پ) قانون هس
۴۹۲	ت) ظرفیت گرمایی
۴۹۵	ث) بستگی ΔH به دما
۴۹۶	ج) دلیل تبدیلات خودبخود
۴۹۷	چ) برگشت پذیری و خود بخودی
۵۰۱	۳- ۱۰ اصل دوم ترمودینامیک
۵۰۱	الف) آنتروپی و اصل دوم ترمودینامیک
۵۰۱	ب) محاسبه آنتروپی
۵۰۴	پ) تغییرات آنتروپی بر حسب دما
۵۰۵	ت) توجیه آنتروپی مولکولی
۵۰۷	ث) آنتروپی مطلق و اصل سوم ترمودینامیک
۵۱۱	ج) انرژی آزاد
۵۱۳	چ) پیش بینی خود بخودی واکنش ها
۵۱۵	چ) انرژی آزاد و ثابت تعادل

۱۱ سینتیک واکنشهای شیمیایی

۵۲۳	۱- ۱۱ سرعت واکنشها
۵۲۸	الف) اثر غلظت مواد اولیه بر روی سرعت واکنش
۵۲۳	ب) تعیین تجربی سرعت واکنشها
۵۳۶	پ) شرایط عملی تعیین سرعت واکنش
۵۴۰	ت) تحول سیستم در طی زمان
۵۴۳	ث) قوانین سرعت مجموع یا انتگرال
۵۵۰	ج) تعیین تجربی قوانین سرعت یا تعیین درجه واکنش
۵۵۳	۲- ۱۱ مکانیسم واکنشها
۵۵۴	الف) واکنش بین Cl_2 و H_2
۵۵۷	ب) ترکیب دی کلر با گاز متان
۵۵۹	معلومات عمومی
۵۶۰	پ) فرآیندهای مقدماتی
۵۶۲	ت) مکانیسم و قوانین سرعت
۵۶۵	ث) برخوردهای مؤثر
۵۶۸	ج) اثر دما بر روی سرعت
۵۷۱	چ) محاسبه انرژی فعالسازی
۵۷۴	۳- ۱۱ کاتالیزورها
۵۷۴	الف) کاتالیزور همگن
۵۷۶	ب) کاتالیزور ناهمگن

۱۲ شیمی توصیفی عناصر ۵۸۳

۱۲-۱ ساختار nS ۵۸۷

- الف) هیدروژن ۵۸۷
 ب) عناصر گروه IA ۵۹۱
 پ) عناصر گروه IIA (فلزات قلیایی خاکی) ۵۹۷

۱۲-۲ ساختار nP ۶۰۲

- الف) عناصر گروه IIIA ۶۰۲
 ب) عناصر گروه IVA ۶۱۰
 پ) عناصر گروه VA ۶۱۷
 ت) عناصر گروه VIA ۶۲۷
 ث) عناصر گروه VIIA ۶۳۲
 ج) عناصر گروه VIIIA ۶۳۷

۱۲-۳ ساختار nd ۶۴۱

- عناصر گروه IIIB ۶۴۶
 عناصر گروه IVB ۶۴۷
 عناصر گروه VIB ۶۴۸
 عناصر گروه VIIB ۶۴۹
 عناصر گروه VIIIB ۶۵۰
 عناصر گروه VIIIB (کیالت) ۶۵۲
 عناصر گروه VIIIB (نیکل) ۶۵۷
 عناصر گروه VIIIB خانواده پلاتین ۶۵۸
 عناصر گروه IB مس، نقره و طلا ۶۵۹
 عناصر گروه IIB: روی، کادمیم و جیوه ۶۶۲

۱۳ شیمی آلی ۶۶۵

۱۳-۱ تعیین فرمول و طبقه‌بندی ترکیبات آلی ۶۶۷

- الف) تعیین فرمول خام یک ترکیب آلی ۶۶۷
 تجزیه ترکیب آلی ۶۶۸
 ب) طبقه‌بندی هیدروکربورها ۶۷۰

۱۳-۲ آلکان‌ها، آلکین‌ها و ترکیبات آروماتیک ۶۷۱

- الف) آلکان‌ها ۶۷۱
 ب) ترکیبات اشباع نشده ۶۷۸
 پ) آلکین‌ها: ۶۸۰
 ت) افزایش هیدروژن بر آلکین‌ها و آلکین‌ها ۶۸۳
 ث) پلی‌مر شدن آلکین‌ها ۶۸۴
 ج) هیدروکربورهای آروماتیک ۶۸۵

۳- ۱۳ گروههای عاملی ۶۹۲

الف) گروه هیدروکسیل (OH^-) ۶۹۳

ب) عامل کربونیل ۶۹۹

پ) قندها ۷۰۳

ت) عامل کربوکسیل ۷۰۵

ث) استرها ۷۰۸

۴- ۱۳ آمینو اسیدها، پپتیدها و پروتئینها ۷۱۲

الف) گروههای عاملی ازت دار ۷۱۲

ب) آمیدها و پلی آمیدها ۷۱۴

پ) آمینو اسیدها ۷۱۶

ت) پلی پپتیدها و پروتئینها ۷۱۸

ث) پیوند دو آمینو اسید باهم ۷۲۲

ج) از پپتیدها به پروتئینها ۷۲۳

چ) DNA و RNA ۷۲۸

۱۴ شیمی هسته‌ای ۷۳۱

شیمی هسته‌ای ۷۳۳

الف) مشخصات هسته اتمها ۷۳۵

ب) پرتوهای طبیعی ۷۳۸

پ) پرتوهای ۷۴۰

ت) تحولات به وسیله تقسیم ۷۴۴

ث) سرعت تحولات مواد پرتوزا ۷۴۸

ج) تشخیص پرتوها ۷۵۱

چ) انرژی پیوند ۷۵۵

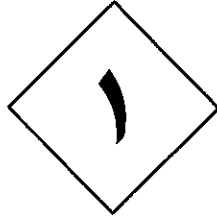
ح) پرتوهای مصنوعی ۷۵۸

خ) نیروگاه اتمی ۷۶۳

د) اثر پرتوها بر روی موجودات زنده ۷۶۷

جدولهای ضمیمه ۷۷۳

منابع ۷۹۱



اصول مقدماتی علم شیمی

۱-۱ نقش جهانی شیمی

۱-۲ مبدأ نظریه اتمی

۱- نقش جهانی شیمی

علوم شیمی و فیزیک ما را با نیروهای طبیعی و قوانین مربوط به آن آشنا می‌سازد. شناخت نیروهای حاکم بر کیهان و تشخیص طبیعت ماده و انرژی و ارتباط این دو با یکدیگر اسرار نهفته جهان را برای ما آشکار می‌کند. در قرون گذشته افراد بشر و یا در قرن حاضر افراد عادی، قادر به درک اتفاقات روزمره زندگی نبوده و بی تفاوت از کنار پدیده‌ها می‌گذرند. چوب و زغال در هوای آزاد می‌سوزند، آهن در جای مرطوب زنگ می‌زند، جسد حیوانات و انسانها بعد از مرگ از بین می‌رود و جز استخوانها چیزی از آنها باقی نمی‌ماند. چه کشش و تمایلی مسبب این سوختن و زنگ زدن و بالاخره فاسد شدن آنها است؟ زمین به دور خورشید می‌گردد، منظومه شمسی نیز در کهکشان گردش دارند، کهکشانها نیز در حرکت هستند و از هم دور می‌شوند، برق به کمک الکترونها در داخل سیمها از کارخانه تولید کننده آن به منازل ما در سراسر کشور منتقل می‌شود و خانه‌ها و خیابانهای ما را روشن می‌نماید، آب مانده در ظرفی را اگر بدون دخالت ما تبخیر می‌شود و بعد از مدتی چیزی در ظرف باقی نمی‌ماند، به مجرد باز کردن شیشه عطری مولکولهای عطر در فضا پراکنده می‌شوند و به مشام ما می‌رسند.

چه کشش و تمایلی سبب این حرکات می‌باشد؟

همه این فعل و انفعالات و حرکات از یک رشته اصول و قوانین طبیعی و نیروهای موجود در طبیعت پیروی می‌کنند. برای شناخت بهتر جهانی که در آن زندگی می‌کنیم لازم است این نیروها و قوانین مربوط به آنها را بشناسیم، کاری که دانشمندان در طی قرون متمادی با تحقیقی سرسختانه و لجوجانه و با سرمایه گذاشتن عمر خود و چشم‌پوشی از لحظات دلپذیر زندگی انجام داده‌اند و به نتایجی رسیده‌اند که امروز شاهد آن هستیم. از سفر به اعماق فضا گرفته تا کامپیوترها و از ارتباط صوتی و تصویری بین قاره‌ای تا پیوند اعضا و... از برکات زحمات آنهاست که ما اکنون قادر به تفسیر پدیده‌های شیمیایی و فیزیکی هستیم. لذا برای فهم چگونگی این پدیده‌ها لازم است قوانین و اصول و چگونگی تشکیل آنها و مولکولها را بشناسیم.

الف) اصول حاکم بر فعل و انفعالات طبیعی

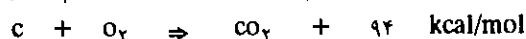
کلیه فعل و انفعالات و واکنشهای شیمیایی و جنبش در جهان از دو اصل کلی و با اهمیت ترمودینامیک پیروی می‌کنند که در اینجا به ذکر آن دو بدون وارد شدن در مبحث ریاضیات مربوط به آنها می‌پردازیم. سپس در فصول مختلف این کتاب (به‌خصوص فصل

هشتم) به تدریج با آنها آشنا شده و تا حدودی که برنامه شیمی عمومی اجازه می‌دهد، معادلات مربوط به آنها را بسط خواهیم داد.

اصل اول:

اصل اول مربوط به بقاء جرم و انرژی می‌باشد. این اصل به ما می‌فهماند که کلیه سیستم‌های جهانی تمایل و گرایش به سوی حالتی با انرژی و یا جرم پایین‌تر دارند. وقتی چوب و یا زغال در هوای آزاد می‌سوزد به ما انرژی می‌دهد. مفهوم این واکنش چیست و چرا چوب و یا زغال ناپایدارند و میل به سوختن دارند؟ کربن موجود در زغال و یا چوب با اکسیژن هوا ترکیب می‌شود و گاز کربنیک می‌دهد. تمایل کربن به سوختن با اکسیژن و تولید گاز کربنیک یک تمایل جهانی یعنی گرایش به سوی جسم یا ماده‌ای با انرژی پایین‌تر و یا جرم پایین‌تر است و نتیجه آن تولید حرارت و تولید فراورده‌هایی پایدارتر از عناصر تشکیل دهنده خود می‌باشد.

کیلوکالری حرارت ۹۴ + (۱ مول) کمتر از ۴۴ گرم گاز کربنیک $\Rightarrow$ (۱ مول) ۳۲ گرم اکسیژن + (۱ مول) ۱۲ گرم کربن



۹۴ کیلوکالری حرارت از کجا آمده است؟

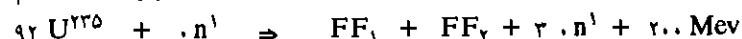
این مقدار حرارت از تبدیل مقدار بسیار کمی از جرم اکسیژن و کربن حاصل شده است. زیرا جرم گاز کربنیک از جرم (اکسیژن + کربن) کمتر می‌باشد و همین اختلاف جرم است که به حرارت تبدیل شده است.

در قرن پیش لاوازیه دانشمند مشهور فرانسوی^۱ اظهار داشت که در یک واکنش شیمیایی نظیر سوختن کربن در اکسیژن، جرم اجسام شرکت کننده در واکنش ثابت می‌ماند و از عبارت خود اصلی کلی به نام اصل بقاء جرم ساخت.

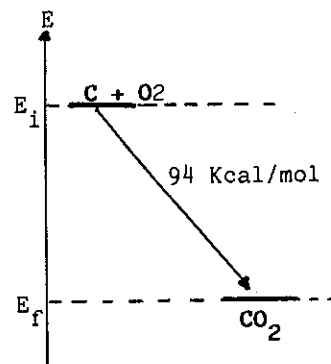
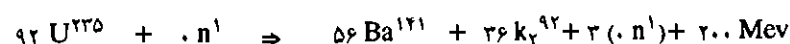
در اوایل قرن بیستم اینشتاین^۲ اظهار داشت، انرژی حاصل از واکنش فوق به علت کم شدن جرم فراورده و واکنش می‌باشد و به کمک رابطه مشهور خود $E = MC^2$ تبدیل جرم به انرژی را ثابت نمود و اصلی کلی تر به نام اصل بقاء جرم و انرژی بنیان گذاشت.

در حقیقت، در واکنش فوق مقدار جرم تبدیل شده به انرژی یعنی M آن قدر کوچک است که با دقیقترین ترازوها نیز نمی‌توان وزن آن را به دست آورد. از این رو است که قانون لاوازیه در فعل و انفعالات شیمیایی باز هم تا حدی قابل قبول می‌باشد. ولی موقعی که اتم اورانیم در یک رآکتور اتمی شکسته می‌شود، اختلاف جرم فراورده‌های حاصل از شکست نسبت به اورانیم اولیه قابل ملاحظه و تقریباً ۵۰ میلیون مرتبه بیشتر از سوختن کربن در اکسیژن می‌باشد. در این حال باید قانون اینشتاین یعنی بقاء جرم و انرژی را در نظر گرفت.

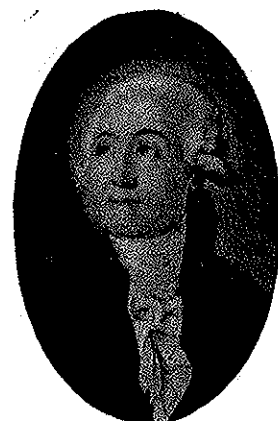
۲۰۰ میلیون الکترون ولت + ۳ نوترون + فراورده‌های شکست $\Rightarrow$ یک نوترون + اورانیم



یک میلیون الکترون ولت که به Mev نشان داده می‌شود، واحدی از انرژی و معادل با $10^{-12} \times 3/8$ کالری است، FF_1 و FF_2 به ترتیب تکه‌های حاصل از شکست اورانیم است، مثلاً در واکنش زیر عبارتند از عنصر کریپتون (Kr) و باریوم (Ba).



تغییرات انرژی سیستم در موقع سوختن یک مول کربن با یک مول اکسیژن. E_i حالت ابتدایی و E_f حالت پایانی سیستم است؛ اختلاف این دو حالت ۹۴ کیلوکالری انرژی است.



لاوازیه در سن ۲۵ سالگی وارد آکادمی علوم پاریس شد. پدیده اکسایش فلزات را مطالعه کرد و نتیجه کارهای او منجر به پیدایش اصلی به نام اصل بقاء جرم شد. ثابت نمود که هوا متشکل از هیدروژن و اکسیژن است. فرانسوی‌ها او را پدر شیمی نو می‌دانند در انقلاب کبیر فرانسه سر او را با گویوتین زدند و روبسپیر گفت انقلاب به دانشمند احتیاج ندارد.

واکنش سوختن کربن و یا شکست اتم اورانیم را می‌توان به صورت تساوی زیر نوشت:

$$\Delta m_1 \text{ مقدار جرم تبدیل شده به انرژی} + \text{جرم گاز کربنیک} = \text{جرم اکسیژن} + \text{جرم کربن}$$

$$\Delta m_2 \text{ جرم} + \text{جرم نوترونهای} + \text{جرم فراورده‌های} = \text{جرم یک نوترون} + \text{جرم اتم اورانیم}$$

تبدیل شده به انرژی آزاد شده حاصل از شکست

تبدیل کربن و اکسیژن به گاز کربنیک و یا تبدیل اورانیم به فراورده‌های حاصل از شکست و نوترونهای آزاد شده، ارضاء کننده تمایل جهانی کلیه سیستمهای موجود در طبیعت است: یعنی کشش به سوی جسمی پایدار با جرم و یا انرژی کمتر از مواد اولیه. به عنوان مثال محاسبه Δm را در مورد دو واکنش فوق بیان می‌کنیم.

$$E_\gamma = 2.0 \times 10^3 / 8 \times 10^{-14} \times 4 / 18 \times 10^7 \times 6 / 0.2 \times 10^{23}$$

$$E_\gamma = 1/91 \times 10^{20} \text{ ارگ}$$

$$\Delta m_\gamma = \frac{E_\gamma}{C^2} = \frac{1/91 \times 10^{20}}{9 \times 10^{20}}$$

$$\Delta m_\gamma = 0.21 \text{ گرم}$$

تقصان جرم حاصل از شکست ۲۳۵ گرم (یک مول) اورانیم، نسبت دو جرم به‌ازاء هر گرم از کربن و اورانیم

$$\frac{\Delta m_\gamma \times M_c}{\Delta m_1 \times M_u} = \frac{0.21 \times 12}{4/3 \times 10^{-9} \times 235} = 2/5 \times 10^6$$

یعنی انرژی آزاد شده در مورد هر گرم اورانیم ۲/۵ میلیون مرتبه بیشتر از انرژی آزاد شده به‌ازاء هر گرم کربن است.

یک مول کربن یعنی ۱۲ گرم کربن که بسوزد ۹۴ کیلوکالری حرارت می‌دهد یک کیلوکالری معادل با $10^3 \times 4/18$ ژول و یا معادل با:

$$10^3 \times 10^7 \times 4/18 \text{ ارگ است و نیز سرعت سیر نور معادل } C = 3 \times 10^{10} \text{ سانتیمتر در ثانیه است.}$$

$$E_1 = \Delta m_1 C^2$$

$$\Delta m_1 = \frac{E}{C^2} = \frac{94 \times 10^3 \times 10^7 \times 4/18}{(3 \times 10^{10})^2}$$

$$\Delta m_1 = 4/3 \times 10^{-9} \text{ گرم}$$

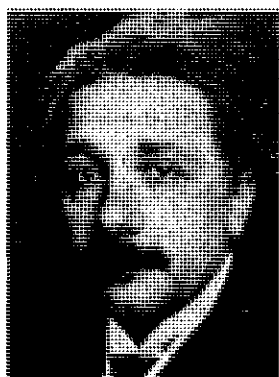
تقصان جرم حاصل از سوختن ۱۲ گرم (یک مول) کربن که به وسیله دقیق‌ترین ترازوها قابل اندازه‌گیری نمی‌باشد.

یک مول اتم اورانیم متشکل از $6/02 \times 10^{23}$ (عدد آوگادرو) اتم اورانیم است و چون در هر شکست $2.0 \times 10^3 / 8 \times 10^{-14}$ کالری انرژی آزاد می‌شود بنابراین:

اصل دوم:

کشش به سوی انرژی یا جرم پایین‌تر غالباً توأم و برخی اوقات در رقابت با تمایل جهانی دیگری است که آنرا اصل دوم ترمودینامیک گویند:

کلیه سیستمهای جهانی و طبیعی تمایل به بی‌نظمی و از هم پاشیدگی^۱ دارند معیار این بی‌نظمی را تغییرات آنتروپی (Antropic، درجه بی‌نظمی) گویند و به ΔS نمایش می‌دهند. محصلین در کلاس درس منظم و مرتب بروی صندلی‌های خود نشسته و به معلم گوش می‌دهند، در این کلاس درجه بی‌نظمی یا تغییرات آنتروپی صفر است، به مجرد آن‌که زنگ پایان کلاس زده می‌شود، محصلین همه با هم به سوی درب خروجی پیش می‌روند و هرج و مرج ایجاد می‌شود، تغییرات آنتروپی و یا درجه بی‌نظمی کلاس اضافه می‌گردد. شیشه عطری را در نظر بگیرید، تا زمانی که درب شیشه بسته است همه مولکولها مرتب و منظم بر اساس نیروی بین مولکولی در داخل شیشه کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند، به محض اینکه درب عطردان باز می‌شود مولکولهای بی‌انرژی بیشتر دارند نیروی بین مولکولی را شکسته و به خارج فرار می‌کنند و به مُشام شما می‌رسند. اگر درب شیشه عطر مدتی طولانی باز بماند تمام عطر آن تبخیر می‌شود و چیزی در شیشه باقی نمی‌ماند. آیا هرگز شنیده‌اید که گرما از جسم سرد به جسم گرم منتقل شود؟



اینشتاین بزرگترین فیزیک و ریاضی‌دان جهان است. اوج و عظمت نظریه نسبیت خاص و عام او دید ما را نسبت به جهان عوض کرده و قسمت اعظم پیشرفت بشر در قرن بیستم مدیون کارهای اوست. نظریه‌های او نموداری از نبوغ خارق‌العاده تحول و تکامل مغز انسان است.

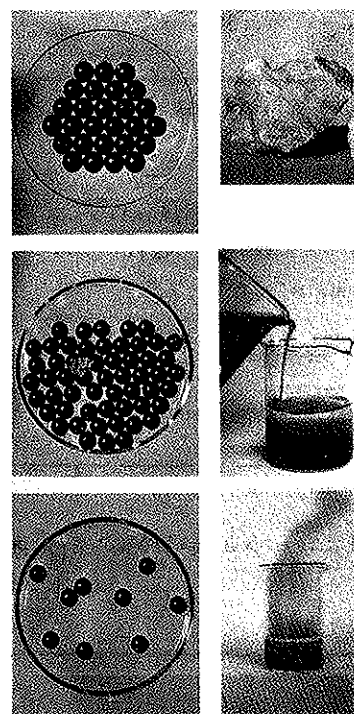
تمایل و یا کشش به سوی بی‌نظمی است که مولکولها را به خارج از شیشه عطر هدایت می‌کند و مولکولها را وادار به شکست نیروی بین خود می‌نماید و به سوی هرج و مرج و یا آنتروپی بالا سوق می‌دهد و یا گرما را از جسم گرم به جسم سرد منتقل می‌کند و درجه آنتروپی جسم سرد را بالا می‌برد. مولکولهای آب بصورت یخ و یا به صورت مایع پایدارتر از بخار آب می‌باشند، با وجود این به علت کشش و تمایل به سوی هرج و مرج، بر اصل اول ترمودینامیک غالب آمده و با جذب حرارت از محیط، یخ به آب و آب به بخار تبدیل می‌شود. نظم و ترتیبی که در مولکولهای یخ وجود داشت از بین می‌رود و تبدیل به آب با نظمی کمتر ولی به مراتب منظم‌تر از بخار آب می‌شود. آب نیز به نوبه خود تبخیر می‌شود و مولکولها در هرج و مرج کامل در فضا پراکنده می‌شوند.

در مورد کهکشانها و ستارگان نیز چنین کشش و گرانشی به سوی هرج و مرج وجود دارد. کهکشانها از هم دور می‌شوند و جهان گسترش پیدا می‌کند. هسته اتمهای هیدروژن و هلیوم در داخل خورشید باهم ترکیب می‌شوند و عناصر سنگین‌تر بوجود می‌آورند، نتیجه این ترکیب تولید نور است. اصابت نور خورشید و ستارگان به ماده و زمین و یا بدن ما، منجر به تابش نورهایی در زیر قرمز با انرژی کمتر ولی با تعداد بیشتر است و این عمل بر بی‌نظمی جهان می‌افزاید. زمانی می‌رسد که خورشید دیگر ذخیره سوختی یعنی هیدروژن و هلیوم ندارد، به ناچار منفجر شده، خود و منظومه شمسی را در فضا پراکنده می‌کند و بی‌نظمی جهان بیشتر می‌گردد. باوجود این، گرانش به بی‌نظمی در رقابت با نیروی جاذبه عمومی است. هنگامی می‌رسد که نیروی گرانشی بر تمایل به هرج و مرج غلبه کرده و از بقایای خورشید و سیارات آن ستاره جدیدی یعنی خورشید دیگری می‌سازد و باز تولید نور و باز سبب افزایش بی‌نظمی می‌شود.

افزایش درجه بی‌نظمی اطلاعات ما را نسبت به سیستم مورد نظر کم می‌کند. زمانیکه دانشجویان در کلاس منظم در جاهای خود نشسته‌اند معلم قادر است به سهولت بگوید علی و یا حسن چه مختصاتی دارند و یا مولکولهای عطر در داخل عطردان دارای چه مقدار انرژی بوده و یا سرعت متوسط آنها چقدر است ولی همین‌که زنگ پایان کلاس زده شد و یا درب شیشه عطر باز گردید دیگر اطلاع زیادی در مورد محصلین کلاس و یا مولکولهای عطر نخواهیم داشت. لذا اگر بی‌نظمی یعنی کمبود اطلاعات. این کتاب اطلاعاتی به شما می‌دهد، اگر جملات و حروف کتاب درهم ریخته شود عملاً کتاب بی‌مصرف خواهد بود و درجه بی‌نظمی آن بالا می‌رود. در واقع عدم اطلاع یعنی افزایش آنتروپی. بنابراین مطالب این کتاب را به نحوی منظم و منطقی بیان کرده‌ایم تا خواننده بتواند حداکثر استفاده از آن را بنماید. مطالب فصول مختلف این کتاب از اصولی منطقی پیروی می‌نماید لذا الزاماً باید فصول کتاب یکی بعد از دیگری مطالعه و فهمیده شود.

ب) نیروهای چهارگانه حاکم بر طبیعت

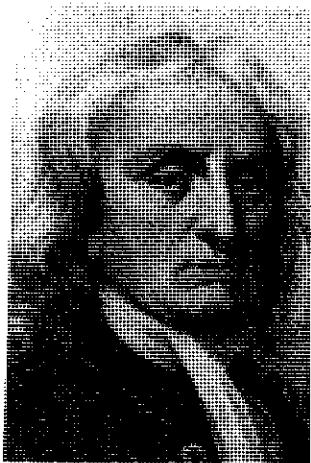
علاوه بر دو اصل فوق که منتج از قوانین فیزیکی است چهار نیرو از نیروهایی که حاکم بر طبیعت بوده و بشر تاکنون شناخته است عبارتند از:



سه شکل ساده از ماده از بالا به پایین
۱. حالت جامد (مولکولها با نظم در کنار یکدیگر و براساس نیروی بین مولکولی قرار گرفته‌اند) درجه بی‌نظمی صفر است.

۲. حالت مایع (بر اثر افزایش درجه حرارت نیروی مولکولی تضعیف شده و مولکولها نظم کمتری از حالت جامد دارند و به صورت مایع می‌باشند) درجه بی‌نظمی بالا رفته است

۳. حالت گازی (نیروی بین مولکولی کاملاً از بین رفته و مولکولها به صورت گاز و آزاد از یکدیگر می‌باشند) درجه بی‌نظمی به ماکزیمم رسیده است.



نیوتن (۱۶۴۳-۱۷۲۷) نیروی جاذبه عمومی را کشف کرد و دلیل گردش سیارات به دور خورشید و امکان محاسبه مدار سیاراتی از منظومه شمسی که تا زمان او شناخته نشده بودند داد. کشف سیاره نپتون در ساعت و محل پیش‌بینی شده نموداری از اوج و عظمت نظریه نیوتن درباره جاذبه عمومی در جهان است. نیوتن بنیان‌گذار فیزیک نوین است. مکانیک نیوتونی با قدمت سه قرنی خود هنوز در اعمال زندگی روزمره ماکاربرد دارد و قوانین حرکت در روی کره زمین نتیجه اکتشافات حیرت‌انگیز اوست.

۱. نیروی جاذبه عمومی و یا نیروی گرانشی

این نیرو به نام قانون نیوتن بیان می‌شود. نیوتن^۱ احتمالاً از افتادن سیبی به زمین نتیجه گرفت که «اجرام همدیگر را جذب می‌کنند. زمین ماه را به سوی خود می‌کشد و ماه زمین را». جذر و مد آب دریاها اثر نیروی گرانشی ماه بر روی زمین است. این نیرو بر خلاف اصل دوم ترمودینامیک بوده و سعی دارد اتمها و ذرات موجود در کهکشانها را متراکم کرده و از توده‌های گاز درون آنها ستارگان را بوجود آورد. ولی نتیجه نهایی آن همانطور که گفتیم افزایش بی‌نظمی در جهان به صورت ایجاد فوتونهای نوری است که ستارگان از خود منتشر می‌کنند. زیرا اتمهای فشرده شده در کنار هم در اثر نیروی گرانشی، مبارزه‌ای علیه این نیرو آغاز می‌کنند و با ایجاد واکنش پیوست اتمها (Thérmonucléaire fusion) یا در واقع نوعی انفجار اتمی مشابه بمبهای هیدروژنی، مانع از تسلط نیروی گرانشی بر خود می‌شوند. حاصل این مبارزه تولید نور است.

۲. نیروی الکترومغناطیسی یا قانون کولمب (Coulomb)

این نیرو با دافعه و یا جاذبه قطبهای هم نام و یا غیر هم نام تعریف می‌شود. الکترونها در داخل اتم در فاصله‌های بسیار بسیار دور از هسته به کمک این نیرو که نیروی جاذبه الکترومغناطیسی نامیده می‌شود در اطراف هسته در گردش می‌باشند و در چنین حالتی نیروی گریز از مرکز و نیروی جاذبه بار مثبت هسته بر روی الکترونها با هم در حال تعادل است. این نیرو منتج از همان اصل اول یعنی گرانش به سوی انرژی و یا جرم پایین تر است، زیرا جرم و یا انرژی الکترون پیوند شده در اتم کمتر از جرم و یا انرژی الکترون آزاد می‌باشد.

۳. نیروی پیوند هسته‌ای (یا نیروی قوی)

این نیرو در داخل هسته اتمها، ذرات بنیادی از قبیل پروتون و نوترون را کنار یکدیگر نگه می‌دارد. خواهیم دید که این نیرو حاصل از همان اصل اول یعنی گرانش بسوی انرژی و یا جرم پایین تر است. پروتون و نوترون پیوند شده در یک هسته جرم کمتری از پروتون‌ها و نوترونهای آزاد دارند و به همین دلیل در داخل هسته اتمها در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند.

۴. نیروهای ضعیف

این نیروها مربوط به تغییر ترازهای انرژی درون هسته می‌باشند که آنهم باز به علت تمایل هسته‌های ناپایدار بسوی پایداری است و این عمل با انتشار پرتوهای γ و یا α و یا نوترینو (θ) و انتشار ذراتی از قبیل الکترون (رادیو اکتیویته β^-) و الکترون مثبت (رادیو اکتیویته β^+) و یا هسته اتم هلیوم (رادیو اکتیویته α) اجرا می‌گردد. باز هم در این پدیده‌ها گرانش به سوی انرژی و یا جرم پایین تر و تمایل به بی‌نظمی با انتشار این پرتوها یا ذرات ارضاء می‌شود.

نیروهای یک و دو را بشر در اواخر قرن هفدهم کشف کرده بود ولی نیروهای سه و چهار فقط در اوائل قرن بیستم شناخته شد و احتمالاً نیروهای دیگری حاکم بر طبیعت هستند که شناخت آنها بسیاری از مجهولات بشر را روشن خواهد نمود. منجمله دلیل تمایل به

1. Isaac Newton (1643-1727) انگلستان

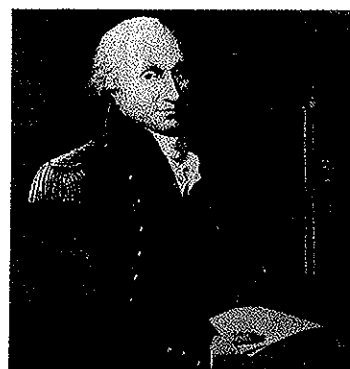
2. Charle Coulomb (1736-1806) فرانسه

بی‌نظمی در سراسر جهان از یک سو و تمایل به تنوع و تکامل موجودات زنده در روی زمین از سوی دیگر برای ما روشن شود.

در واقع خورشید و ستارگان منفجر می‌شوند و کیهانشانها از هم دور می‌شوند، این پدیده‌ها مطابقت کامل با افزایش آنتروپی در جهان دارد ولی برعکس و برخلاف اصول اول و دوم ترمودینامیک، انواع مختلف و متعدد مولکولهای ناپایدار و یا درشت مولکولهای زنده از اتحاد ناپایدار اتمها باهم شکل گرفته‌اند و اندامهای موجودات زنده را تشکیل می‌دهند.^۱

پ) مقدمه‌ای بر نظریه اتمی

فهم اعمال شیمیایی در جهان متکی بر نظریه اتمی ماده است و این نظریه که متشکل از مجموعه‌ای عقاید علمی است حقیقتاً قابل تحسین می‌باشد زیرا همین نظریه است که قسمتی از دنیای غیر قابل رؤیت و غیر قابل تصور فیزیک و شیمی را تشریح و مشخص می‌نماید. در این کتاب اشاره لاینقطع به نظریه اتمی و استفاده از نتایج آن درک مطالب و وضعیت شیمیایی ماده را آسان می‌نماید. در این بخش به‌طور خلاصه با اتم، هسته اتم و عناصر آشنا شده و سپس تاریخچه پیدایش نظریه اتمی و چگونگی توسعه آن را مطالعه می‌نماییم و در فصول بعد به‌طور مفصل تر نظریه اتمی مُدرن را بررسی خواهیم نمود.

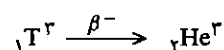


کولومب (۱۸۰۶-۱۷۳۶) در ابتدا در مهندسی ارتش فرانسه کار می‌کرد. در سال ۱۷۷۲ از ارتش بیرون آمده و به مطالعات علمی پرداخت. اولین مقاله‌اش در سال ۱۷۷۷ دربارهٔ چگونگی ساخت عقربه‌های مغناطیسی بود. در سال ۱۷۸۴ نیروی الکترومغناطیسی را شناخته و قانون آنرا به‌صورت حاصلضرب بارها بخش بر مجذور فاصله دو قطب به‌دست آورد و در سال ۱۷۸۹ با مطالعه میدان مغناطیسی زمین گشتاور مغناطیسی را تفسیر کرد. از سال ۱۷۸۱ عضو آکادمی علوم پاریس بود.

ت) اتم، هسته اتم و عناصر چه می‌باشند؟

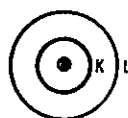
می‌توانیم کلیه اعمال فیزیکی از قبیل ذوب، میعان، تبخیر، انحلال و انجماد و کلیه واکنشهای شیمیایی از قبیل ترکیب مواد با یکدیگر و یا تجزیه شیمیایی آنها و به‌دست آوردن جسم ساده را بدون توجه زیاد دربارهٔ ساختمان اتمی ماده و منحصرأ با در نظر گرفتن شکل ساده‌ای از اتم تفسیر کنیم. برحسب نظریه اتمی عصر حاضر عنصر عبارتست از یک جسم خالص ساده غیر قابل تفکیک با روشهای شیمیایی. از ترکیب عناصر با یکدیگر اجسام مرکب به وجود می‌آیند. عناصر شناخته شده در طبیعت حدود ۹۲ می‌باشند. هیدروژن اولین و ساده‌ترین عناصر و سپس هلیوم، کربن و ازت و... و بالاخره آخرین عنصر طبیعی به شماره ۹۲ عنصر اورانیم است. اخیراً بشر توانسته بطور مصنوعی و به کمک واکنشهای هسته‌ای ۱۶ عنصر دیگر یعنی تا عنصر ۱۰۸ را بسازد که تمام آنها ناپایدارند و رادیو اکتیو می‌باشند و به همین دلیل در طبیعت یافت نمی‌شوند.

یک عنصر ممکن است از اتمهای مختلفی درست شده باشد، همه این اتمها از نظر خواص شیمیایی مشابه یکدیگرند و فقط از نظر تعداد نوترون باهم متفاوت هستند. مثلاً هیدروژن سه نوع اتم دارد. اتمهای مختلف یک عنصر را ایزوتوپ گویند. ${}^1\text{H}$ هیدروژن معمولی و ${}^2\text{D}$ دوتریم یا هیدروژن سنگین و بالاخره ${}^3\text{T}$ که ناپایدار و رادیو اکتیو است و با انتشار پرتو β^- تجزیه و مبدل به ایزوتوپ سبک هلیوم یعنی ${}^3\text{He}$ می‌شود.

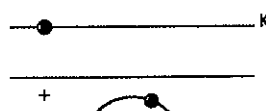


هلیوم متشکل از دو ایزوتوپ است، ${}^3\text{He}$ هلیوم سبک ${}^4\text{He}$ هلیوم معمولی. عددی که در

۱. در واقع مولکولهای درشت و پیچیده تشکیل دهنده بدن ما به علت ناپایداری بعد از مرگ تبدیل به گاز کربنیک و بخار آب و انواع کربنها و فسفاتنها یعنی خاک می‌شوند.



تجسمی از شکل سیاره‌ای الکترون به دور هسته (خورشید) مشابه منظومه شمسی



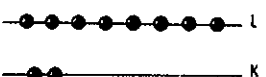
اتم هیدروژن ${}^1\text{H}$



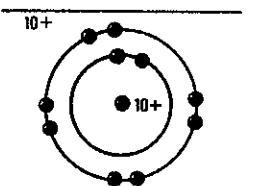
اتم هلیوم ${}^4\text{He}$



اتم لیتیم ${}^7\text{Li}$



اتم نئون ${}^{20}\text{Ne}$



طرف چپ علامت اختصاری عنصر قرار گرفته عدد اتمی گویند که تعداد پروتونها و یا تعداد الکترونها را مشخص می‌کند و نیز محل قرار گرفتن عنصر را در دسته‌بندی (جدول تناوبی) عناصر مشخص می‌کند. عددی را که در بالا و سمت راست علامت اختصاری عنصر قرار گرفته، عدد جرمی گویند که معرف تعداد مجموع نوترونها و پروتونها است و نزدیکترین عدد صحیح به جرم واقعی عنصر است، فرانسویها این عدد را در بالا و سمت چپ عنصر قرار می‌دهند.

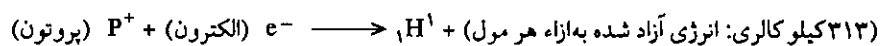
در سال ۱۹۱۱ رادرفورد Rutherford نشان داد که قسمت اعظم جرم یک اتم در مرکز آن که هسته نامید قرار گرفته و الکترونها در اطراف آن و در فاصله بسیار دور در دوران هستند. تقریباً چیزی شبیه منظومه شمسی، خورشید در مرکز (هسته) و سیارات (الکترونها) در اطراف آن در گردش هستند. هر اتم از تعداد مشخص و معینی ذرات بنیادی به نام پروتون با بار مثبت و نوترون بدون بار درون هسته و الکترون با بار منفی در اطراف آن در گردش می‌باشد. تعداد پروتونها با بار مثبت برابر با تعداد الکترونها با بار منفی است. جرم پروتون و جرم نوترون تقریباً باهم برابر و معادل با: $m_p \approx m_n = 1.67 \times 10^{-24}$ گرم. برای آنکه با اعدادی به این کوچکی سروکار نداشته باشیم معمولاً جرم آنها را بر حسب واحد جرم اتمی بیان می‌نمایند، به نحوی که یک واحد جرم اتمی (در مقیاس کربن ۱۲) $A.M.U$ معادل با 1.66×10^{-24} گرم می‌باشد، بنابراین جرم یک پروتون $m_p = 1.0073$ و جرم نوترون $m_n = 1.0087$ و جرم یک الکترون معادل با $m_e = 0.54 \times 10^{-3}$ واحد جرم اتمی یا $A.M.U$ است. در فیزیک و شیمی هسته‌ای با توجه به رابطه نسبیت خاص اینشتاین $E = mc^2$ معمولاً جرم برخی از ذرات را بر حسب واحد انرژی بیان می‌کنند. یک واحد جرم اتمی معادل با:

$A.M.U = 931.4 \text{ Mev}$ یا 931.4 میلیون الکترون ولت می‌باشد و از آنجا جرم یک پروتون 938.2 و جرم یک نوترون 939.5 و جرم یک الکترون 0.511 میلیون الکترون است.^۱ برای ساده‌تر کردن فهم آرایش اتمی عناصر، آرایش منظومه شمسی را در نظر بگیرید، خورشید هسته و در مرکز، و سیارات: عطارد، زهره، زمین، مریخ، مشتری، زحل، اورانوس، نپتون و پلوتون در اطراف آن به وسیله نیروی جاذبه نیوتونی در مدارهای مشخص و ثابتی در حال حرکت هستند. نیروی ارتباط بین خورشید و سیارات آن از قانون جاذبه عمومی و نیروی گریز از مرکز پیروی می‌نماید و حال آنکه در اتمها، الکترونها و هسته به وسیله نیروی جاذبه کولنی و نیروی گریز از مرکز در کنار یکدیگر قرار گرفته و در حال تعادل هستند. البته باید خاطر نشان کنیم که وضع قرار گرفتن الکترونها در اتم به این سادگی نبوده و از قوانین مکانیک موجی پیروی می‌نمایند و در فصل مربوط به ساختمان الکترونی اتم به تفصیل درباره آن صحبت خواهیم نمود.

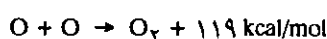
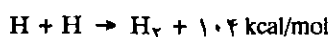
استقرار الکترونها در درون اتمها، همانطور که گفته شد به علت تعادل بین نیروی گریز از مرکز و نیروی جاذبه می‌باشد. الکترون با وجود آنکه انرژی جنبشی داشته و به دور هسته در گردش است با وجود این انرژی مجموع آن نسبت به الکترونهای آزاد منفی است. مثلاً اگر بخواهیم الکترون اتم هیدروژن را از آن جدا کنیم، باید مقدار 313 کیلوکالری به‌ازاء هر مول

۱. یک الکترون ولت (ev) عبارتست از انرژی جنبشی که یک الکترون در اثر اختلاف پتانسیل یک ولت کسب کرده است. یک 1.6×10^{-19} ev (انرژی جنبشی الکترون در مبدأ) صفر فرض شده است.

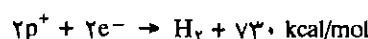
(یک گرم هیدروژن) انرژی به آن تزریق کنیم تا این تعادل به هم بخورد و الکترون از اتم جدا شود، این مقدار انرژی را انرژی یونش^۱ گویند. در واقع تشکیل اتم هیدروژن در طبیعت به صورت زیر انجام می‌گیرد.



در مورد اکسیژن و اتم اورانیم مقدار انرژی آزاد شده به مراتب بیشتر می‌باشد زیرا تعداد الکترون‌ها به ترتیب ۸ و ۹۲ است که با ۸ و ۹۲ پروتون ترکیب شده و اتم خنثی را بوجود آورده‌اند. اتم هیدروژن و یا اکسیژن و یا سایر عناصر گازی شکل مثل ازن، کلر، فلوئور و... به حالت آزاد و تک اتمی ناپایدارند و همیشه به صورت مولکولی هستند، یعنی علاوه بر پیوند الکترون به هسته، اتم‌ها نیز با یکدیگر پیوند دارند و آنرا پیوند مولکولی گویند. درباره انرژی یونش و پیوندهای مولکولی در فصول دوم و سوم مفصل صحبت خواهیم نمود.

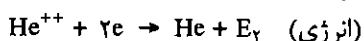
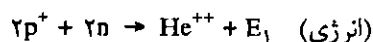


بنابراین تشکیل مولکول هیدروژن از ذرات اولیه آن (یعنی ۲ پروتون و ۲ الکترون) به ازاء هر مول همراه با خروج $730 = 104 + 2 \times 313$ کیلوکالری انرژی است.

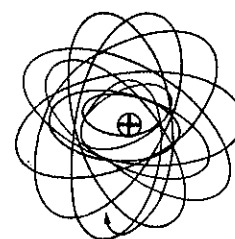


این مقدار انرژی در واقع از تبدیل مقدار مختصری از جرم پروتون‌ها طبق رابطه آینشتاین $E = \Delta m c^2$ حاصل گشته است. اگر در این معادله مقدار انرژی و سرعت سیر نور (c) را قرار دهیم مقدار جرم از دست رفته معادل با $3/4 \times 10^{-14}$ گرم به ازاء تشکیل ۲ گرم مولکول هیدروژن به دست می‌آید و این عمل منحصر بر اساس اصل اول ترمودینامیک یعنی کشش به سوی جرم پایین‌تر و پایدارتر انجام گرفته است.

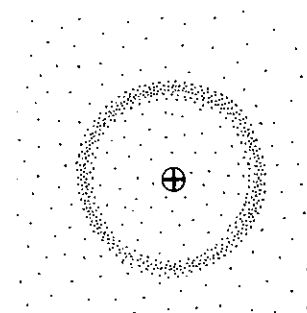
در آغاز پیدایش جهان یا در لحظه مه‌بانگ (Big-Bang) پروتون و نوترون نیز وجود نداشته‌اند و آنها نیز از تبدیل ذرات بنیادی دیگر به نام کوارک و ضد کوارک حاصل شده‌اند. اولین سنتز در جهان بعد از مه‌بانگ، تشکیل هسته اتم‌های سبک مانند ایزوتوپ‌های مختلف هیدروژن و هلیوم است. به عنوان مثال، محاسبه جرم از دست رفته و یا انرژی آزاد شده در موقع تشکیل هسته اتم هلیوم را یادآور می‌شویم:



Δm عبارتست از کمبود جرم و برابر با مقدار جرمی که پروتون و نوترون و الکترون برای تشکیل اتم هلیوم از دست داده‌اند و این مقدار جرم تبدیل به انرژی شده و از اتم هلیوم خارج شده است. یعنی در واقع جرم پروتون و نوترون و الکترون پیوند شده در هسته هلیوم به مقدار Δm کمتر از جرم این ذرات به حالت آزاد است. جرم هلیوم را بوسیله طیف نگار جرمی با دقت بسیار تعیین نموده‌اند و برابر $4/002$ واحد جرم اتمی است. اگر در رابطه فوق جرم



تحرک تنها الکترون اتم هیدروژن به دور هسته



بنابر محاسبات تابع موج در مکانیک موجی احتمال وجود الکترون اتم هیدروژن اطراف هسته به صورت فوق است.

هلیوم و جرم پروتون، نوترون و الکترون را قرار دهیم، خطا یا کمبود جرم (Δm) به دست خواهد آمد.

$$\Delta m = [(2 \times 1/0.0073) + (2 \times 1/0.0087) + (2 \times 0.00549 \times 10^{-3})] - 4/0.02$$

$$\Delta m = 0.0473 \text{ A.M.U} \quad \text{و از آنجا}$$

یعنی به ازاء تشکیل ۴ گرم یا یک مول اتم هلیوم ۰/۰۴۷۳ گرم جرم تبدیل به انرژی می شود

$$E = \Delta m.c^2 = 0.0473 \times (3 \times 10^{10})^2 = 0.426 \times 10^{21} \text{ ارگ}$$

و چون 10^{10} ارگ معادل با یک کیلو ژول است از آنجا انرژی حاصل برابر با 0.426×10^{10} کیلوژول و یا معادل با ۴/۲۶ میلیون مگا ژول یعنی در موقع تشکیل چهار گرم هلیوم خواه در داخل ستارگان و یا در خورشید معادل با ۴/۲۶ میلیارد کیلو ژول انرژی خارج می شود که به مراتب بیشتر از مقدار برق مصرفی در یک شبانه روز شهرستان تهران و حومه است. در خورشید هر ثانیه ۶۰۰ میلیون تن هلیوم به وجود می آید و در این عمل چهار میلیون تن از جرم پروتونها طبق رابطه اینشتاین تبدیل به انرژی می شود. یعنی با یک ثانیه فعالیت خورشید می توان برق شش میلیارد شهر بزرگ چون تهران را به مدت صد سال شب و روز تأمین کرد.

ارزش Δm یا E مقدار انرژی پیوند ذرات بنیادی را در داخل هسته اتمها مشخص می نماید. محاسبه Δm را می توان در مورد کلیه عناصر موجود در طبیعت به سهولت انجام داد. مثلاً برای اکسیژن:

$$\Delta m = [8 \text{ (مرتبۀ جرم الکترون)} + 8 \text{ (مرتبۀ جرم نوترون)} + 8 \text{ (مرتبۀ جرم پروتون)}] - 16O$$

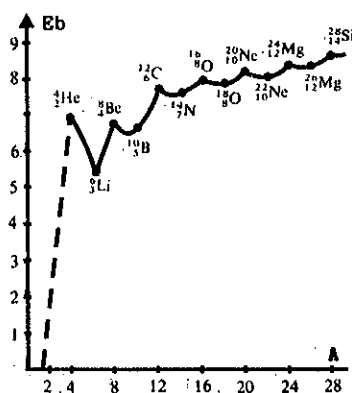
با توجه به اینکه جرم اکسیژن $16O$ معادل با ۱۵/۹۹۹۴ واحد جرم اتمی است و از آنجا Δm در موقع تشکیل اکسیژن معادل با ۰/۱۳۷ A.M.U بدست می آید. هر قدر Δm بزرگتر باشد عنصر به وجود آمده پایدارتر است. معمولاً مقدار Δm را بر حسب انرژی بیان می کنند، یعنی حاصلضرب $\Delta m c^2$ برابر با E_b مقدار انرژی پیوند مجموع در داخل هسته اتم مربوطه است. با وجود این به منظور مقایسه نسبی بهتر است، حاصل بخش E_b را بر تعداد کل ذرات (پروتون و نوترون) موجود در هسته اتم مربوطه به دست آورد. مجموع تعداد پروتونها و نوترونها یک هسته را به A نمایش داده و آنرا عدد جرمی گویند. تعداد پروتونها یک اتم را نیز به Z نمایش می دهند و آنرا عدد اتمی گویند. مثلاً اتم اکسیژن را به صورت $^{16}_8O$ نمایش می دهند و انرژی پیوند هر ذره در داخل این اتم عبارتست از $E_b = \frac{E_1}{A}$ یا $E_b = \frac{E_1}{16}$ و با بدست آوردن E_1 از رابطه $E_1 = 1/234 \times 10^{20}$ یا $E_1 = 0.137 \times (3 \times 10^{10})^2$ ارگ به ازاء یک مول و در مورد یک اتم $E_1 = 0.205 \times 10^{-23}$ ارگ. و چون هر ev معادل با 1.6×10^{-12} ارگ است،

$$E_1 = \frac{0.205 \times 10^{-23}}{1.6 \times 10^{-12}} = 128 \times 10^{-6} \text{ ev}$$
 لذا

و از آنجا انرژی پیوند به ازاء هر نوکلئون:

$$E_b = \frac{E_1}{A} = \frac{128 \times 10^{-6}}{16} = 8 \times 10^{-6} \text{ ev} \Rightarrow 8 \text{ Mev}$$

یعنی انرژی پیوند در اتم اکسیژن به ازاء هر ذره معادل ۸ میلیون الکترون ولت می باشد. به طور دقیق و تجربی می توان $E_b = \frac{E_1}{A}$ را همانگونه که برای هلیوم و اکسیژن حساب کردیم



انرژی پیوند E_b به ازاء هر نوکلئون برای تعدادی از عناصر در محور طولها عدد جرم و در محور عرضها انرژی پیوند برده شده است.

برای کلیه عناصر شناخته شده در طبیعت بدست آورد. E_6 از صفر برای هیدروژن شروع می‌شود و حدود 7 MeV در هلیوم 8 MeV در اکسیژن و ماکزیمم آن 9 MeV برای عناصر گروه آهن است و بعد از این عناصر به تدریج تنزل می‌نماید تا در عناصر گروه اورانیم به 7 MeV می‌رسد.

معلومات عمومی

چگونگی تشکیل ماده و عناصر در طبیعت

پیش روشن‌تر می‌گردد، بدین ترتیب ۱۵ میلیارد سال به عقب برگشته‌ایم.

پرتوهایی از اعماق آسمانها در کلیه جهات به ما می‌رسند رادیوتلسکوپهای قوی قادرند آنها را ضبط کرده و تجزیه و تحلیل نمایند، این پرتوها که طول موج آنها بین $6/0$ میلی‌متر تا 60 سانتیمتر است با انرژی بسیار ضعیف پرتوهای فسیلی نامیده می‌شوند که حکایت از انفجاری که در ۱۵ میلیارد سال قبل در جهان اتفاق افتاده است می‌کنند. در لحظه قبل از انفجار چگالی ماده و دمای جهان بینهایت زیاد بوده است. این مشاهدات عینی مطابقت کامل با فرضیه انفجار بزرگ یا مهبانگ (Big-Bang) دارد. که امروزه بوسیله همه دانشمندان پذیرفته شده و عملاً کسی در آن شکی ندارد. ولی قبل از این انفجار جهان چه بوده است و یا بعد از گسترش کامل و نابود شدن کلیه ستارگان چه خواهد شد اطلاعی نداریم شاید در آینده جواب این سئوالات داده شود.

بهرحال ماده و جهان کنونی لحظاتی بعد از انفجار بزرگ شکل می‌گیرد، همه چیز در لحظه $t = 0$ با انفجاری عظیم که آنرا مهبانگ گویند شروع شده و ۱۵ میلیارد سال از آن می‌گذرد. در لحظه $t = 0$ جهان و کلیه مواد و انرژی موجود در آن در یک نقطه فیزیکی متمرکز بوده است، این نقطه بسیار فشرده را تخمه کیهانی نام نهاده‌اند و در اسطوره‌های تمدنهای مختلف به آن افسانه خلقت گویند. در 10^{-23} ثانیه بعد جهان دیگر نقطه هندسی نبوده بلکه اندازه آن معادل سرسوزنی است یعنی شعاعی معادل با 10^{-30} متر و دمای جهان در این لحظه 10^{32} درجه حرارت مطلق است. در لحظه 10^{-32} ثانیه بعد از انفجار بزرگ حجم جهان باندازه یک پرتقال و دمای آن به 10^{25} درجه مطلق نزول کرده است.

انرژی و نورهای موجود طبق رابطه اینشتاین $E = mc^2$ تبدیل به ماده گردیده‌اند. ذرات ماده حاصل شده هنوز آن ذراتی نیستند که ما با آنها آشنا هستیم. این ذرات کوآرک $quarks$ و پادکوآرک $antiquarks$ نام دارند. بعد از تشکیل اولین ذرات ماده چهار نیروی اساسی نقش خود را در تشکیل جهان کنونی ایفا می‌کنند. چند میلیونیم ثانیه بعد از انفجار بزرگ ابتدا نیروی پیوند هسته‌ای و سپس نیروی گرانشی و مدتی بعد نیروی الکترومغناطیسی و نیروی پیوند ضعیف آرایش‌گر جهان

در کیهان لایتهای عناصر و مواد مختلفی وجود دارند، در بدن ما کربن، هیدروژن، اکسیژن، و فسفر و کلسیم و در گیاهان عناصر فوق به انضمام پتاسیم، سیلیسیم و منیزیم و خلاصه در درون و پوسته زمین آهن و نیکل و سیلیکاتها و کربناتها و ترکیبات کلیه عناصر تا عنصر ۹۲ یعنی اورانیم وجود دارند. این عناصر و ترکیبات آنها چگونه به وجود آمده‌اند؟ ستارگان و سیارات آنها از چه درست شده و در درون آنها چه می‌گذرد؟ کیهان و آنچه در آن مشاهده می‌شود از کجا آمده و مبدأ آن چیست؟

اخترشناسان و فیزیک و شیمی‌دانان و دانشمندان مختلف علوم تجربی با کوشش و تلاش خستگی ناپذیر خود جواب سئوالات فوق را یافته و برای هریک جوابهایی قطعی و تردید ناپذیر دارند. ما در اینجا به عنوان مقدمه و برای آشنایی با مبدأ عناصر مختلف اشاره‌ای به چگونگی تشکیل ماده و عناصر در طبیعت می‌کنیم.

جهانی که در آن زندگی می‌کنیم متشکل از صد تا دویست میلیارد کهکشان است که هر کدام از آنها دویست تا چهارصد میلیارد ستاره دارد و هر ستاره منظومه‌ایست مشابه منظومه شمسی ما متشکل از خورشید و سیارات اطراف آن یعنی در مجموع بیش از صد هزار میلیارد در میلیارد (10^{23}) خورشید در دیدرس تلسکوپها و ابزارهای نجومی بشر قرار دارند.

مشاهدات عینی و تجزیه و بررسی پرتوهای منتشره از این ستارگان ما را از چگونگی تشکیل جهان و مواد موجود در آن با خبر می‌سازد. برای اولین بار در سال ۱۹۳۰ ادوین هابل^۱ پدر اخترشناسی جدید اظهار داشت که ستارگان و کهکشانها از هم دور می‌شوند، یعنی جهان در حال گسترش و تحول است، بنابراین ابدی نبوده و تاریخچه‌ای دارد و دلائل عینی هم براین ادعا بیان نمود. مثلاً تاریکی آسمان، اگر جهان ابدی بود، ستارگان می‌بایستی همیشه و همیشه از خود نور افشانی کنند و آسمان پر از نورهای آنها می‌بود. اگر آسمان تاریک می‌باشد به این دلیل است که ستارگان همیشه وجود نداشته‌اند و نیز فاصله بین آنها زیادتر و از هم گسترده‌تر می‌شوند و فضای خالی بین آنها افزایش می‌یابد یعنی در واقع جهان بیش از پیش گسترش می‌یابد. کافی است فیلم تحول دنیا را از آخر به اول نمایش دهیم هرچه در زمان به عقب برگردیم کهکشانها به هم نزدیک‌تر و نزدیک‌تر می‌شوند. دنیا بیش از پیش فشرده‌تر و ستارگان و کهکشانها به هم چسبیده‌تر و گرم و بیش از

1. Edwin - Hubble (1889-1953) آمریکا

گازهای هیدروژن و هلیوم در درون کهکشانها حاصل گشته‌اند. کهکشانی که منظومه شمسی ما در آن قرار گرفته کهکشان راه شیری نام دارد و حلزونی شکل است و خورشید در یکی از بازوهای آن که اورینون (Orion) نامیده می‌شود قرار گرفته و هر دویست میلیون سال گردش کاملی اطراف هسته مرکزی کهکشان می‌نماید.



کهکشان حلزونی شکل MN که شبیه کهکشان ما راه شیری است.

تولد ستارگان و تشکیل عناصر در درون آنها

همانگونه که قطرات باران از اجتماع مولکولهای گازی آب در داخل توده ابرها تشکیل می‌گردد، یک ستاره نیز از تراکم مولکولهای گازی موجود در کهکشان به وجود می‌آید. توده گازهای موجود در کهکشانها بر روی میلیاردها میلیارد در میلیارد کیلومتر مکعب گسترده شده‌اند (10^{36} کیلومتر مکعب) یا ساده‌تر توده گازهایی (سحاب) که عبور از یک طرف آن به طرف دیگر صدها سال نوری زمان لازم دارد و جرم آنها معادل با جرم میلیاردها خورشید می‌باشد.

ترکیب شیمیایی آنها متشکل از ۷۹ درصد مولکول هیدروژن و ۲۰ درصد اتم هلیوم و کمتر از یک درصد بقیه عناصری که می‌شناسیم خواه به صورت ترکیب و خواه به صورت آزاد و بخصوص عناصر گروه آهن است. هیدروژن و هلیوم را می‌توان به صورت ذخیره سوختی جهان دانست که بخش مختصری از آن به نحو بسیار فشرده و متراکم تشکیل دهندگان اصلی ستارگانی است که در آسمان می‌بینیم و مابقی آن به صورت توده‌های عظیم ابر مانند (سحاب) است که به تدریج ستارگان

می‌شوند. اجتماع سه گانه کوارکها تحت تأثیر نیروی قوی هسته‌ای پروتون و نوترون را بوجود می‌آورند و نیز اجتماع سه گانه پادکوارکها، پادپروتون و پادنوترون را تولید می‌کنند. این مرحله از عمر جهان را مرحله قوی یا Hadrons گویند.^۱

بخشی از پروتونها و نوترونها و پادذره آنها با هم ترکیب شده و مجدداً تبدیل به نور می‌شوند ولی چون همیشه تعداد کوارکها بیشتر از پادکوارکها بوده است لذا مقداری از پروتونها و نوترونها باقی می‌ماند. بخشی دیگر از انرژی و نورهای موجود در جهان مبدل به الکترون و میون و نوترینو و پادذره مربوط به هریک از آنها می‌شود این مرحله را مرحله ضعیف یا Leptons گویند^۲، در این مرحله نیز ذرات و پادذره مربوط به آنها باهم ترکیب می‌شود و نهایتاً الکترون و میون و نوترینو و پرتوهای γ و x و فوتونهای نوری باقی می‌ماند. بعد از این دو مرحله قسمت اعظم انرژی جهان تبدیل به ماده شده است و جهان دارای جرم مشخصی است یعنی دارای M کیلوگرم هادرون (پروتون و نوترون) و m کیلوگرم لیپتون (الکترون و میون) است. (نوترینوها جرم ندارند) به نحوی که نسبت جرمی آنها $\frac{m}{M}$ تقریباً معادل با $\frac{1}{1000}$ است، نسبت جرم الکترون به پروتون و یا نوترون تقریباً همین مقدار است) و این نسبت از ۱۵ میلیارد سال پیش تاکنون عملاً تغییری نکرده است. عملاً چند ثانیه بعد از انفجار بزرگ مرحله سنتز هسته‌ای Nucléosynthese شروع می‌شود.

یک پروتون + هسته اتم هیدروژن (^1H)	} سنتز هیدروژن
یک پروتون + یک نوترون = هسته هیدروژن سنگین (دوتریم ^2D)	
یک پروتون + دو نوترون = هسته هیدروژن رادیواکتیو (تریتم ^3T)	

دو پروتون + دو نوترون = هسته هلیوم معمولی (^4He)	} سنتز هلیوم
دو پروتون + یک نوترون = هسته هلیوم سبک (^3He)	

مرحله سنتز هسته‌ای چند دقیقه بیشتر طول نمی‌کشد زیرا در $t=30$ دقیقه بعد از انفجار بزرگ درجه حرارت جهان آنقدر نزول کرده که دیگر عمل پیوست (fusion) اتفاق نمی‌افتد.

۲۵ درصد جرم کلی جهان به صورت هلیوم و ۷۵ درصد آن به صورت هیدروژن است. در این جهانی که در سراسر آن ماده به صورت هیدروژن و هلیوم و مقدار بسیار جزئی سایر عناصر پراکنده شده است نیروی گرانشی آرایشگر جهان می‌شود. یک میلیارد سال بعد از انفجار بزرگ دمای جهان به $10^5/10^4$ - درجه سانتیگراد و در حال حاضر (یعنی تقریباً ۱۵ میلیارد سال بعد) دمای جهان $2700/8$ - درجه سانتیگراد و یا معادل با $2/35$ درجه حرارت مطلق K° است.

در بین این دوره از عمر جهان، از تراکم توده‌های هیدروژن و هلیوم بیش از دویست میلیارد کهکشان و در درون هریک از آنها به تدریج بیش از دویست تا چهارصد میلیارد ستاره از به هم فشردن ناگهانی

۱. در زبان یونانی کلمه Hadros مفهوم قوی را دارد.

۲. در زبان یونان کلمه Leptos مفهوم ضعیف را دارد.

جدیدی در آنها متولد خواهد شد و شروع به فعالیت خواهند نمود. با توجه به ذخیره سوختی جهان عمل سوختن هیدروژن و هلیوم در درون ستارگان و تولد و مرگ آنها تا هزار میلیارد سال دیگر ادامه خواهد داشت. در کهکشان ما راه شیری عملاً هر صدسال یک بار ستاره‌ای بعد از اتمام ذخیره سوختی‌اش از بین رفته و پس از انفجار آن، در درون توده گازهای کهکشان ستاره و یا ستارگان جدیدی بوجود خواهند آمد.

انفجار ستاره‌ای به مراتب بزرگتر از خورشید ما ضربه شدیدی بر روی توده ابرهای کهکشان وارد آورده و موج حاصل از انفجار در برخی نقاط از فضا توده متراکمی ایجاد می‌کند. در اثر این تراکم نیروی گرانشی بر روی آنها اثر گذاشته و آنها را بیش از پیش به هم نزدیکتر و فشرده‌تر می‌کند به نحوی که در مرکز فشار آنها بر روی یکدیگر از میلیونها تن در هر سانتیمتر مربع تجاوز کرده و در اثر فشار زیاد دمای درونی بالا می‌رود و به چندین میلیون درجه می‌رسد در این حال واکنش هسته‌ای پیوست، اتمهای هیدروژن را با یکدیگر متحد کرده و تولید اتم هلیوم شروع می‌شود. مکانیسمی که در بمب‌های هیدروژنی بشر شناخته است، اقتباس از عملکرد واکنش هسته‌ای ستارگان می‌باشد. منتهی در مقیاسی میلیاردها میلیارد بار ضعیف‌تر. یا به عبارت دیگر قدرت واکنش هسته‌ای در درون خورشید در هر ثانیه میلیاردها میلیارد بار بیشتر از قویترین بمب هیدروژنی ساخته شده توسط بشر است، منتهی بشر هنرزد قادر به کنترل واکنش پیوست هسته‌ای در بمبهای هیدروژنی نشده است و حال آنکه خورشید نوعی بمب هیدروژنی کنترل شده و در حال تعادل است. یعنی مبارزه‌ای که در درون خورشید بین نیروی گرانشی و انفجار اتمی درگیر است نوعی حالت تعادل بوجود آورده و این حالت تعادل را مرحله اصلی زندگی ستاره گویند. ستاره متوسطی نظیر خورشید ذخیره سوختی معادل با ده تا دوازده میلیارد سال دارد و بنابراین مرحله اصلی زندگی خورشید ده تا دوازده میلیارد سال طول می‌کشد و هم اکنون خورشید در نیمه راه زندگی خسود می‌باشد و پس از ۵ تا ۶ میلیارد سال دیگر تمام هیدروژنهای آن سوخته و تبدیل به هلیوم خواهد شد و هلیوم‌ها نیز با یکدیگر ترکیب و عناصری نظیر کربن ازت و اکسیژن را بوجود خواهند آورد و در نهایت خورشید منفجر شده و این مواد را در فضا پراکنده خواهد کرد و هسته مرکزی بسیار فشرده‌ای که نیروی گرانشی بر آن غالب شده از آن باقی خواهد ماند که آنرا کوتوله سفید گویند و آن نیز بعد از میلیونها سال دیگر سرد شده و به صورت کریستال بسیار سختی عمری ابدی می‌یابد.

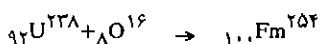
در کهکشان ستارگان بسیار عظیمی وجود دارند که جرم آنها از ده برابر تا ماکزیمم ۱۱۸ برابر جرم خورشید است. بر عکس جرم زیاد، مرحله اصلی زندگی آنها هزاران بار کوتاهتر از خورشید است (اگر خورشید ده تا دوازده میلیارد سال عمر کند ستاره‌ای که جرمی ده برابر خورشید دارد عمری هزار بار کوتاهتر دارد).

موقعیکه مرحله اصلی زندگی این ستارگان به پایان می‌رسد در

درون خود آنقدر مواد سنگین نظیر هلیوم، کربن و اکسیژن دارند که قادر خواهند بود واکنش پیوست را تا تولید عناصر بسیار سنگین ادامه دهند. بوته زرگری در قلب آنها به علت جرم بسیار زیاد به صورت پوسته‌ای در هم فشرده می‌شود. هلیوم‌های حاصل از مرحله نخست زندگی تبدیل به کربن و اکسیژن و این دو نیز مواد سوختی جدید آنها را تشکیل می‌دهند. دمای درونی در چنین مرحله‌ای از زندگی به ۶۰۰ میلیون درجه رسیده است در چنین حرارتی مقاومت نیروی الکترو استاتیکی حاصله از بارهای متعدد هسته‌های کربن و اکسیژن و ازت در هم شکسته و در نتیجه با یکدیگر و یا با هسته‌های هلیوم باقی مانده ترکیب می‌شوند و عناصر سنگین‌تری نظیر فلور (F) و نئون (Ne) و سدیم (Na) را به وجود می‌آورند. زنجیره‌های فراوانی از واکنشهای پیوست عناصر با یکدیگر که همه انرژی‌زا بوده و باعث بالارفتن سریع دمای درونی ستاره می‌شود، پی در پی انجام می‌گیرد. موقعیکه درجه حرارت به یک میلیارد می‌رسد، مثلاً نئون با هلیوم ترکیب شده و منیزیم (Mg) را تولید می‌کند، باز هم دمای درونی بالاتر رفته و به یک میلیون و نیم درجه می‌رسد. در این حال اتمهای اکسیژن شروع به سوختن می‌نمایند و از پیوست آنها با هم عناصر سنگین‌تر نظیر گوگرد (S) سیلیسیم (Si) و فسفر (P) به وجود می‌آید. در سه میلیارد درجه اتمهای سیلیسیم نیز شروع به سوختن نموده و بیشتر از صد نوع واکنش پیوست انجام می‌گیرد و حرارت درونی این کوره شگفت‌انگیز را بالاتر و بالاتر می‌برد. هرچه عنصر تشکیل یافته سنگین‌تر باشد زمان واکنش پیوست او کوتاهتر است. برای ستاره‌ای که ۲۵ برابر خورشید جرم دارد، زمان سوختن کربنها با یکدیگر ۶۰۰ سال و زمان سوختن نئون یک سال و اکسیژن ۶ ماه و زمان سوختن سیلیسیم و فسفر و گوگرد یک روز بیشتر نیست، مرحله نهایی پیوست عناصر باهم به عنصر آهن (Fe) خاتمه می‌یابد، زیرا هسته این عنصر جادویی و افسون شده است. تعداد ۵۶ پروتون و نوترون در هسته‌اش به نحوی به یکدیگر پیوند شده‌اند که انرژی واکنش پیوست اتمهای سنگین با دمای سه میلیون درجه‌ای نه قادر به شکست آن و نه قادر به پیوست اتمی دیگر بر روی آن است. آرایش درونی چنین ستاره‌ای نظیر شکل درونی پیاز است و از پوسته‌های مختلف تشکیل یافته است، پوسته‌های فوقانی از عناصر سبک نظیر هلیوم، کربن و ازت، پوسته سوم از کربن و اکسیژن، پوسته چهارم اکسیژن و نئون، پوسته پنجم اکسیژن و منیزیم و پوسته ششم سیلیسیم و گوگرد و یا فسفر است و بالاخره در مرکز آهن جمع و متمرکز می‌شود. در اثر واکنشهای پی در پی پوسته‌ها به تدریج ذخیره آهن در قلب ستاره زیادتر می‌گردد. این ستاره‌ها را آبَر غول (Supergeantes) گویند. بزرگترین ستارگان عالم می‌باشند. اگر یکی از این ستارگان را در محل کنونی خورشید قرار دهیم تمام منظومه شمسی تا پلوتون در آن قرار می‌گیرند. یعنی در لحظات پایان مرحله زندگی‌شان شعاعی معادل با ۵ میلیارد کیلومتر دارند. شکل زیر نموداری از آرایش درونی این ستاره هیولایی عظیم را قبل از تبدیل آن به آبَر غول سرخ نشان می‌دهد.

اصلی زندگی ۵۰۰ بار بیشتر از قطر خورشید است. ولی در مرحله نهایی مبدل به آبر غول سرخ با شعاعی در حدود ۵ میلیارد کیلومتر می‌گردد. در مرحله اصلی زندگی به تدریج که واکنشهای پیوست در پوسته‌های مختلف پیش می‌رود قلب ستاره بزرگتر شده و آهن که هیچ تمایلی برای واکنش پیوست ندارد در مرکز ستاره ذخیره می‌گردد. در واقع واکنش پیوست آهن با عناصر دیگر انرژی را نمی‌باشد.

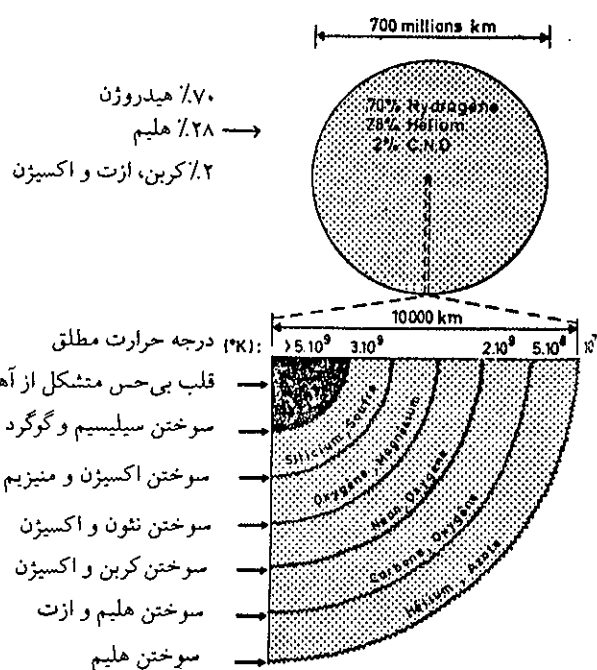
تشکیل عناصر سنگین‌تر از آهن غالباً از نوع واکنش پیوست نبوده بلکه از واکنش جذب ذرات و یا برخورد هسته‌های سنگین و سریع با اتمهای سنگین‌تر حاصل گردیده‌اند یعنی عملی مشابه واکنشهای سنتز عناصر سنگین‌تر از اورانیوم که امروزه در شتاب دهنده‌ها و راکتورهای اتمی تولید می‌نمایند، می‌باشد. مثلاً با شتاب دادن به هسته اتم اکسیژن در یک شتاب دهنده و پرتاب آنها به سوی هدفی از اورانیوم می‌توان عنصر شماره ۱۰۰ یعنی فرمیم (Fm) را بدست آورد.



با واکنشهایی از این قبیل تا عنصر ۱۰۸ را تهیه نموده‌اند. عنصر پلوتونیم در طبیعت یافت نمی‌شود ولی بشر به کمک واکنش هسته‌ای در داخل راکتورهای اتمی آنرا از اثر نوترون بر روی اتم اورانیوم به مقدار صدها تن در سال تهیه می‌کنند. عنصر پلوتونیم به عنوان سوخت در نیروگاههای اتمی و یا برای تهیه بمبهای اتمی مصرف دارد.

همانطور که در سطور قبل گفته شد، در درون یک آبر غول اختر عناصر مختلف تا عنصر آهن و نیز در اثر واکنشهای جانبی تا تولید عناصری به مراتب سنگین‌تر نظیر جیوه، پلاتین، سرب و اورانیوم (البته به نسبت بسیار کمتر از آهن) بوجود آمده است. تمام موادی که در اطراف خود و در روی زمین می‌بینیم نتیجه تحولات پی‌درپی این ستارگان غول پیکر است. در بوته زرگری آنها بیش از ۹۲ عنصر مختلف تهیه شده و از اتحاد و پیوند منحصرأ چندتائی از این عناصر باهم، موجودات زنده روی زمین بوجود آمده‌اند.

زندگی و هرچه در روی زمین یافت می‌شود حاصل از مرگ ستاره مادر و دختر و دخترهای دیگر و از تولد خورشید است. بدن من و شما از خاکستر ستارگان حاصل گشته و فراوانی نسبی عناصر مختلف موجود در کره زمین مطابقت با فراوانی نسبی این عناصر در کیهان دارد و طیف ستارگان گواه این حقیقت است.^۱



آرایش درونی آبر غول اختری در مراحل اصلی زندگی خود و در حال تعادل با نیروی گرانشی در دایره فوقانی حجم تمامی ستاره قبل از تبدیل آن به آبر غول سرخ به صورت دایره کاملی نشان داده شده است در ربع دایره تحتانی فقط شعاع ده هزار کیلومتری از مرکز ستاره و ترکیبات درونی آن مشخص شده است.

همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، قطر این ستاره در مرحله

۱. در صورت علاقه برای کسب اطلاع بیشتر به فصل چهارم کتاب «ستارگان، زمین و زندگی» تألیف نگارنده مراجعه شود.

۲-۱ مبدأ نظریه اتمی

مقدمه: در طی قرون متمادی دانشمندان و متفکران عهد قدیم نظیر ارسطو، افلاطون (۴۰۰ سال قبل از تولد مسیح) و دانشمندان ایرانی، جابر بن حیان طرطوسی و زکریای رازی (۸۰۰ تا ۹۵۰ میلادی) و بالاخره دانشمندان و فلاسفه قرون وسطی و کیمیاگران تا اوائل قرن ۱۷ میلادی ترکیب ماده را براساس چهار عنصر اصلی تفسیر می نمودند. این چهار عنصر عبارت بودند از آتش، هوا، آب و خاک و می گفتند که عناصر مذکور در اثر ترکیب با یکدیگر می توانند کلیه اجسام موجود در طبیعت را ایجاد کنند و در ضمن ترکیب، اثراتی از مشخصات اولیه خود را در نهاد جسم حاصل باقی گذارند. مثلاً هوا مشخصات گازی، خاک صفت جامدی و آب مشخصات مایعی و بالاخره آتش خاصیت سوختی را به اجسام می دهند.

نظریه اتمی یونانیان نتیجه یک بحث عقلانی بود، از یک طرف مشاهده می کردند در طبیعت همه چیز تغییر پذیر است و از طرف دیگر یقین قطعی داشتند که در ماده چیزی ثابت و دائمی نیز وجود دارد. این بن بست فیلسوفانه را با تصور وجود ذره غیر قابل تقسیم و غیر قابل تغییر گشودند و معما را حل شده دانستند و این طرز فکر عملاً بیش از ۲۲ قرن مورد قبول همگان بود.

در سالنامه علوم مربوط به سال ۱۹۹۰ نویسنده^۱ ضمن بیان اکتشافات جدیدی که در رشته های مختلف علوم در این سال انجام گرفته، تاریخچه مختصری درباره هر رشته از علوم بیان می دارد. در این سالنامه تاریخچه علم شیمی را به نحو زیر شروع کرده است.

پدر علم شیمی جدید کیست؟

انگلیسی زبانان بدون تردید می گویند ژوزف پریسلی^۲ و او را کاشف اکسیژن می دانند. در سال ۱۷۷۲ پریسلی در انجمن سلطنتی لندن مقاله ای درباره مواد مختلف تشکیل دهنده هوا بیان داشت. پریسلی با گرم نمودن جیوه در ۳۶۰ درجه سانتیگراد در مجاورت هوا مشاهده نمود که جیوه همانند آهن در هوا زنگ می زند سپس با گرم کردن کریستالهای سرخ رنگ بدست آمده مشاهده نمود هوایی از آن خارج می شود (در آن زمان کلمه گاز هنوز مفهومی نداشت و بکار برده نمی شد). پریسلی از این آزمایش تجسمی از وجود اکسیژن موجود در هوا نمود و تشخیص داد که این ماده مُمد حیات است.

فرانسه زبانان بدون تردید اظهار می دارند پدر علم شیمی نو آنتوان لوران لاوازیه^۳ است. اولین مقاله لاوازیه در سال ۱۷۷۴ درباره افزایش وزن قلع در موقع حرارت دادن آن و بیان دلیل این افزایش قرائت شد.

باز در این سالنامه اشاره به کارهای داروساز مشهور سوئدی کارل ویلهلم شل^۴ نموده و تحقیقات او را همتراز با کارهای پریسلی و لاوازیه می داند و آغاز انقلاب علمی را به او نسبت می دهد و تولد شیمی مدرن را مرهون تحقیقات او می داند. آزمایشات شل درباره هوا مربوط به سال ۱۷۷۲ است که نتایج آن در سال ۱۷۷۷ منتشر شده است.

1. Roger Caratini, L'année de La Science 1990 Paris.

2. Joseph Priestley (1733-1804) انگلستان.

3. Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794) فرانسه

4. Carl-Wilhelm Scheel (1742-1786) سوئد

نویسنده سالنامه ارزش کارهای شیمیدانان و کیمیاگران قرون وسطی و بخصوص دانشمندان اسلامی را زیاد نموده و شرح مفصلی درباره جابر بن حیان طرطوسی می نویسد و اولین کتاب علمی مشهور دنیا را از او می داند، چون این کتاب به زبان عربی است اروپائیان او را عرب و به نام Geber^۱ می شناسند و او را کاشف اسید سولفوریک و اسید نیتریک و آب اکسیژنه می دانند. جابر کربنات سرب را تهیه کرده و ارسنیک و آنتیموان را از سولفورشان جدا نموده است. انواع و اقسام رنگها را برای چرم و پارچه ساخته و عمل تقطیر سرکه و تهیه اسید استیک را او انجام داده است. کتابخانه ملی فرانسه کتابهای خطی فراوانی از جابر بن حیان دارد.

نویسنده همچنین از زکریای رازی نام برده و او را ابوبکر محمد بن زکریای رازی^۲ دانشمند و پزشک مشهور عرب مربوط به سالهای ۸۶۰ تا ۹۲۳ میلادی و کاشف استون نام برده است.



الف) کیمیاگران (Alchimic)

اسمی که به شیمیدانان قرون وسطی داده شده است، هنری واهی و متکی بر تحقیق درباره یافتن داروئی برای مداوای تمام بیماریها و در جستجوی یافتن مادهای به نام کیمیا (Pierre Philosophate) برای تبدیل تمام فلزات به طلا.

۱. Abu Musa Djbir Al Sufi (Geber) سال ۸۰۰ میلادی

۲. Abu Bakr Muhammad ibn Zakariyya Al Razi سالهای ۸۶۰ تا ۹۲۳ میلادی

موضوع تحقیق اصلی آنها مطالعه زندگی در سه بُعد «زندگی حیوانی، نباتی و معدنی» آن و یافتن ماده سحرآمیزی که به کمک آن بتوان از تجزیه جسم (بدن) به نحو ابدی جلوگیری کرد یعنی یافتن کیمیای سعادت یا آب حیات بوده است.

کیمیاگران قرون وسطی به علم شیمی کمکهای خارق العاده ای نموده اند، منجمله کاربرد روشهای کمی و توزین که اساسیترین کار در علم شیمی است. برخی از آنها دانشمندان واقعی نظیر جابر بن حیان بوده و موفق به کشفیات فراوانی شده اند. برخی نیز نظیر ابوعلی سینا و رازی در معالجه امراض به طریق علمی بسیار موفق بوده اند. به نحوی که کتاب قانون ابوعلی سینا تا ربع اول قرن بیستم در دانشگاههای اروپا تدریس می شده است.

با وجود این غالب کیمیاگران مکار و کلاهبردار بوده و قصد واقعی آنها یافتن ثروت از طریق تظاهر به داشتن ماده ای که سرب را مبدل به طلا می کند و یا فروختن مواد سمی به قدرتمندان بوده است.

تظاهر می کردند که دانش آنها در ارتباط با تعلیمات سری مصریان قدیم و مؤبدان ایران و یا اخترشناسان چینی و یونانیان باستان است. برخی از آنها قدرت و فضیلت ظاهری خارق العاده ای داشته و با جملات مجازی خود درباره سرنوشت و اُزاد همه را می فریفته اند. مادامیکه مجموعه یادداشتهای آنها را ورق می زنیم اشتغال خاطر مادی گرایی کیمیاگران را از یاد برده دانش و قدرت ابداع و تخیل آنها را تحسین می کنیم. با وجود این همانطور که در آغاز گفته شد دانش شیمی تا حدی مرهون کارهای آنها و بخصوص دانشمندان اسلامی است که اروپاییان به غلط آنها را نیز در زمره کیمیاگران به حساب آورده اند و حال آنکه حقیقت بینی و تقوای علمی برخی از آنها متمایز از کیمیاگران متملق درباره های اروپایی قرون وسطی بوده است.

انقلاب علمی در نظریه اتمی عملاً در اوائل هیجدهم میلادی و با ظهور دانشمندانی چون نیوتن و بویل^۱ شروع شد و بالاخره در قرن نوزدهم میلادی نتیجه کارهای دالتون^۲ و گلیوساک^۳ و آووگادرو^۴ مبدئی قابل فهم برای نظریه اتمی شد. آنها نتیجه تجارب و تفکرات عقلانی و مطالعات نظری خود را در این جمله خلاصه نمودند:

ماده از ذرات مشخصی تشکیل گردیده است.

به هر حال عقیده همگان بر آنست که دالتن پدر نظریه اتمی می باشد.

دلیل این امر چیست؟

این افتخار بدین سبب نصیب دالتن شد چون دانشمندان هم عصر او آووگادرو و گلیوساک معتقد بودند که باید عقاید را با تجارت کمی (چندی) توأم نموده و نتیجه را به صورت قوانین عمومی بدست آورند. آزمایشها و نتایج حاصله از کار آنها بود که به این دانشمندان اجازه داد تا تعداد معدودی قانون در مورد ترکیبات شیمیایی بیان نمایند.

دالتن با در نظر گرفتن این آزمایشها و قوانین حاصله از نتایج آنها عقیده فلاسفه یونانی را که مطرود گردیده بود، دوباره زنده ساخت. یعنی پیشنهاد کرد که کوچکترین جزء ماده اتم است که غیر قابل تقسیم بوده و نیز اتم عناصر مختلف جرمهای متفاوتی دارند و در ترکیبات با نسبتهای ساده ای وارد می شوند.



بویل (۱۶۲۷-۱۶۹۱) فیزیک و شیمیدان ایرلندی نقش اکسیژن را در سوختن اجسام یافته و قابلیت تراکم گازها را شناخت.



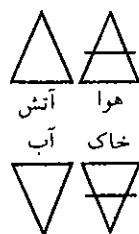
آووگادرو (۱۷۷۶-۱۸۵۶) شیمی و فیزیکدان ایتالیایی نظریه مولکولی گازها را تفسیر نمود و در سال ۱۸۱۱ مشهورترین فرضیه فیزیک را پیشنهاد کرد یعنی: تعداد مولکولها یا اتمهای موجود در حجمهای مساوی از گازهای مختلف باهم برابرند و از آنجا عدد مشهور آووگادرو یعنی 6.02×10^{23} (تعداد اتمها یا مولکولهای یک مول از ماده) را بدست آورد.

1. Robert Boyle (1627-1691) ایرلند

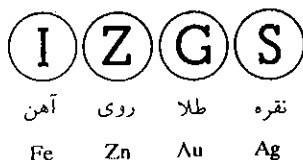
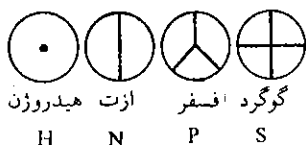
2. John Dalton (1766-1844) انگلستان

3. Gay-Lussac (1778-1850) فرانسه

4. Amédéo Avogadro (1776-1856) ایتالیا



علامات اختصاری عناصر در زمان ارسطو (۴۰۰ سال قبل از میلاد).



علامات اختصاری عناصر در زمان دالتون.

امروزه ما به خوبی می‌دانیم که این نظریه صد درصد صادق نیست، ولی به هر حال اولین عبارت صحیح و کمی در مورد ترکیبات شیمیایی بود، و چون قوانین ذکر شده در فوق پایه‌های تجربی نظریه اتمی هستند؛ لذا این قوانین را برحسب اهمیت آنها در توسعه نظریه اتمی مطالعه می‌نماییم و نیز درضمن مطالعه متوجه درجه اعتبار هر کدام خواهیم شد.

ب) قانون نسبتهای مشخص وزنی یا قانون پروسست (Proust 1807)^۱

در موقع تهیه یک جسم مرکب مشخص، عناصر متشکله همیشه می‌توانند با نسبت وزنی مشخص و ثابتی با هم ترکیب گردند. روش تهیه این جسم مرکب هر چه می‌خواهد باشد، مهم آنست که دو جسم ساده همیشه با نسبت ثابت وزنی با یکدیگر ترکیب می‌شوند. در پاره‌ای موارد قانون مذکور نقض می‌گردد. بور از دو ایزوتوپ B^{11} و B^{10} تشکیل یافته و جرم متوسط بور موجود در طبیعت در اثر تغییر نسبت درصد این دو ایزوتوپ از $10/82$ به $10/84$ تغییر می‌نماید، و چون نسبت درصد وزنی کلیه ترکیبات بستگی به جرم اتمی متوسط عناصر متشکله ترکیب دارد بنابراین، قانون نسبتهای مشخص وزنی در مورد بور صادق نیست.

به هر حال خوشبختانه نسبت درصد ایزوتوپی اغلب عناصر در طبیعت ثابت و یا تغییرات آن بسیار ناچیز است. در مورد ترکیباتی که طرز تهیه آنها از معادلات شیمیایی پیروی نمی‌کنند این قانون کاملاً رد می‌شود. مثلاً در مس (I) سولفید ممکن است فرمول به صورتهای Cu_2S و Cu_3S_2 باشد، و یا در مورد تیتان اکسید می‌توان با تغییر روش تهیه، ترکیباتی به صورت Ti_2O_3 و Ti_2O یا TiO داشت. بنابراین، نسبت وزنی عناصر مس و تیتان در دو ترکیب فوق نسبت ثابتی نیست. البته این عدم تطبیق اغلب در مورد ترکیبات عناصری که از معادلات شیمیایی پیروی می‌کنند وجود نداشته و بخصوص در حالت گازی این قانون کاملاً صادق است. مثلاً در مورد نیتروژن منو اکسید NO در همه حال نسبت ازت به اکسیژن $1/7$ و یا در NO_2 نیتروژن دی اکسید نسبت آنها $1/2$ است.

پ) قانون نسبتهای چندتایی دالتون (Dalton)

اگر مقادیر مختلفی از یک عنصر که با مقدار معینی از عنصر دیگر ترکیب می‌شوند، بیش از یک ترکیب تشکیل دهند، نسبت وزنی مقادیر مختلف عنصر عددی کامل است. اکسیدهای ازت این اصل را بخوبی توجیه می‌کنند:

وزنهای مختلفی از ازت که با 16 گرم اکسیژن ترکیب شده و تولید مولکولهای NO و NO_2 و N_2O را می‌نمایند عبارتست از 7 ، 14 ، و 28 و نسبت وزنی ازت در این سه مولکول عبارت از 1 ، 2 ، 4 می‌باشد. این قانون بعد از انتشار فرضیه دالتن در مورد نسبت اعداد کامل در ترکیبات، به صورت تجربی بررسی شد و نتیجه آن سبب استحکام عقیده علمی دالتن گردید.

قانون اعداد متناسب

دو ماده A و B را در نظر گرفته (عنصر یا ترکیب) و نیز فرض کنید که A و B می‌توانند با هم ترکیب شوند، و نیز هر کدام از آنها با یک عنصر یا جسم سومی همانند C قادرند تولید ترکیبی بنمایند. اگر وزن ثابتی از C با وزنهای متفاوتی از A و B ترکیب شود، نسبت وزنی A

۱. Proust (1754-1826) فرانسه



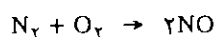
دالتون (۱۸۴۴-۱۷۶۶) شیمی و فیزیکدان انگلیسی. پسر بافنده ساده‌ای از اهالی منچستر بود که به علت اکتشافات فراوان در فیزیک و شیمی به عنوان عضو انجمن سلطنتی لندن و سپس به عنوان عضو خارجی آکادمی علوم پاریس انتخاب شد. در واقع پدر نظریه اتمی است زیرا برای اولین بار پایه‌ای علمی و شکل کمی (چندی) به نظریه یونانیان قدیم درباره وجود اتم و غیرقابل تقسیم بودن آن داد و نیز گفت اتم عناصر مختلف جرمهای متفاوتی دارند و در ترکیبات با نسبتهای ساده‌ای وارد می‌شوند. در سال ۱۷۹۳ کتاب هواشناسی و مشاهدات تجربی را نوشت و در سال ۱۸۰۸ فلسفه جدید سیستم شیمی را نوشت.

به B معمولاً عددی است غیرکامل. این نسبت را R بنامید. موقعی که A بر روی B تأثیر می‌گذارد قانون اعداد متناسب می‌گوید که نسبت یا وزن A به وزن B برابر است با nR که n می‌تواند نسبت ساده و یا عدد کاملی باشد. این قانون را اگر با یک مثال تشریح نماییم درک آن سهلتر خواهد شد.

اگر ازن A و اکسیژن B با هیدروژن C ترکیب شده و بترتیب مولکولهای NH_3 و H_2O را بوجود آورند، یک گرم هیدروژن با $4/66$ گرم ازن تولید آمونیاک و با ۸ گرم اکسیژن تولید آب می‌نماید بنابراین، R برابر است با:

$$R = \frac{4/66}{8} = 0/583$$

و از طرف دیگر ازن با اکسیژن طبق واکنش زیر مثلاً تولید گاز NO می‌نماید.



نسبت r در این مولکول عبارتست از $r = \frac{28}{32} = 0/875$ بنا بر قانون اعداد متناسب $r = nR$

$$0/875 = 0/583 n$$

$$n = \frac{0/875}{0/583} = \frac{3}{2}$$

برای سایر ترکیبات اکسیژنه ازن ارزش n متفاوت است ولی همیشه نسبت آن ساده است. بدین ترتیب قانون اعداد متناسب کمک بزرگی به پیدایش نظریه اتمی ماده نموده زیرا وزنهای عناصر یا ترکیبات A و B و C که باهم ترکیب می‌شوند متناسب با جرم مولکولی یا متناسب با تعداد اتمها و مولکولهای این اجسام است، و بنابراین، تعداد مولکولها یا اتمهاست که با نسبتی ساده در ترکیبات وارد می‌شوند، و از آنجا فرضیه وجود جرم اتمی مشخص کننده بیان گردید؛ و این قانون با روشی خسته کننده ولی ساده وضعیت عمومی ماده و ترکیبات شیمیائی را روشن نمود.

ت) تعیین جرم اتمی و فرمول مولکولی

وجود اتمها با جرمهای مشخص و تمایل آنها به ترکیب با نسبتهای ساده دانشمندان را به تعیین جرم اتمی و فرمول مولکولی اجسام راهبری نمود. واضح است که اگر یکی از این دو مشخص باشد دیگری به سهولت معین خواهد شد. مثلاً اگر بدانیم که در مس اکسید به ازای هر اتم اکسیژن یک اتم مس موجود است و یا اثبات این موضوع به روش تجربی که به ازای $63/5$ گرم مس 16 گرم اکسیژن وجود دارد متوجه خواهیم شد که نسبت وزن یک اتم مس و وزن یک اتم اکسیژن $63/5$ و 16 است، و یا به عبارت دیگر جرم اتمی مس در مقیاسی که جرم اتمی اکسیژن 16 است برابر با $63/5$ می‌باشد. و این بسیار مشکل است که بدون شناختن فرمول جسم جرم اتمی عناصر متشکله آن را تعیین نماییم، و همین مسئله مهمی بود که افکار دانشمندان اوائل قرن نوزدهم را به خود مشغول داشته بود.

ابتدا دالتن فرمول آب را HO دانست زیرا با استدلالی ساده می‌گفت اگر دو عنصر بیشتر از یک ترکیب ندهند مولکول حاصله از ترکیب آنها دارای یک اتم از هر کدام است و بنابراین فرمول آب باید HO باشد یعنی، در مقیاسی که جرم اتمی هیدروژن یک است جرم اتمی اکسیژن ۸ خواهد بود.

کارهای Gay Lussac در سال ۱۸۰۸ راه صحیح تعیین فرمول مولکولی گازها را مشخص

نمود. آزمایش واکنشهای شیمیایی در فاز گازی نشان داد حجم گازهایی که در شرایط عادی S.T.P^۱ بر روی هم اثر می‌گذارند تقریباً از نسبتهای ساده‌ای پیروی می‌کنند یعنی، در حقیقت قانون اعداد متناسب را در حالت گازی بررسی نمود، و صحت آن را اظهار داشت.

دالتن از این موضوع نتیجه گرفت و گفت که تعداد مولکولها یا اتمهای مختلف موجود در حجمهای مساوی نسبت ساده‌ای باهم دارند. اگرچه این فرضیه بعدها به وسیله خود دالتن رد شد ولی در سال ۱۸۱۱ آووگادرو آن را بدین ترتیب تأیید نمود که تعداد مولکولها یا اتمهای موجود در حجمهای مساوی از گازهای مختلف باهم برابرند.

در سال ۱۸۱۹ Petit^۲ و Dulong^۳ گرمای ویژه فلزات مخصوصی را اندازه گرفته و متوجه شدند که ارزشهای بدست آمده بر حسب نوع فلز تغییرات قابل ملاحظه‌ای دارد. بعد از اندازه‌گیری گرمای ویژه تعداد زیادی از عناصر بر روی نمونه‌های مشخصی از عناصر (نه تنها از نظر وزن بلکه از نظر تعداد اتمها) Petit و Dulong اظهار داشتند که حاصلضرب جرم اتمی یک عنصر در گرمای ویژه آن در حالت جامد مقدار ثابتی است یعنی:

$$\# ۶ \text{ جرم اتمی} \times \text{گرمای ویژه} (\text{Cal.g}^{-1} \cdot \text{degree}^{-1})$$

با وجود آنکه این قانون طبیعت تقریبی دارد با وجود این می‌تواند به کمک تجزیه دقیق شیمیایی روش حساسی جهت تعیین جرم اتمی عناصر باشد.

به ترتیب برابر ۳۱/۷۷ و ۱۲۷/۰۸ است. بنابراین روش تقریبی Petit و Dulong اجازه می‌دهد که از مقادیر فوق مقدار صحیح آن را به عنوان جرم اتمی من انتخاب نماییم. گرمای ویژه من عبارتست از: $\text{Cal.g}^{-1} \cdot \text{degree}^{-1}$ ۰/۰۹۳ با توجه به رابطه زیر:

$$\# ۶ \text{ گرمای ویژه من} \times \text{جرم اتمی من}$$

$$۶۴ = \frac{۶}{۰/۰۹۳} \text{ جرم اتمی من}$$

بنابراین می‌توان مقدار ۶۳/۵۴ را به عنوان جرم اتمی صحیح من اختیار کرد.

مثال - تجزیه دقیق شیمیایی من کلرید نشان می‌دهد که به ازای ۰/۳۲۸۶ گرم کلر ۰/۵۸۸۸ گرم من وجود دارد. اگر جرم اتمی کلر ۳۵/۴۶ باشد جرم اتمی من چقدر است؟

بدیهی است که در آن عصر فرمول من کلرید مشخص نبود، و لذا می‌توانستند چندین فرمول برای من کلرید به صورت CuCl و Cu_2Cl و ... پیشنهاد کنند.

اگر فرمول من کلرید CuCl باشد جرم اتمی من

$$\frac{۳۵/۴۶ \times ۰/۵۸۸۸}{۰/۳۲۸۶} = ۶۳/۵۴$$

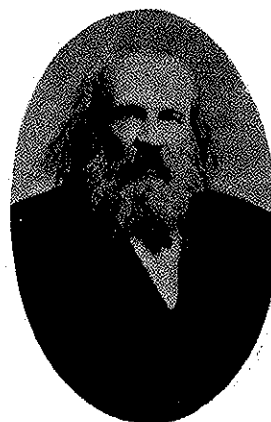
خواهد بود ولی اگر فرمول آن Cu_2Cl یا CuCl_2 باشد جرم اتمی من

کوششهای محققین در سالهای ۱۸۱۱ تا ۱۸۵۸ بالاخره منجر به پیداشدن طرق صحیح دیگری برای تعیین جرم اتمی شد. در سال ۱۷۵۸ کانیزارو^۴ Cannizzaro روش تقریباً درستی با اتکا به فرضیه آووگادرو پیشنهاد کرد. در سال ۱۸۶۹ مندلیف^۵ Mendéliev با انتشار جدول تناوبی خود، راه صحیح بدست آوردن اوزان اتمی عناصر را نشان داد. مندلیف عناصر را برحسب جرم اتمی صعودی آنها که به کمک روش کانیزارو بدست آورده بود در جدولی تنظیم نمود. خانه‌های خالی موجود در جدول، عناصری را که تا آن زمان کشف نشده بودند نشان می‌داد. برای اورانیوم جرم اتمی ۱۲۰ را در نظر گرفته بودند ولی مندلیف

1. Standard Pressure and Temperature
2. Alexis-Therese Petit (1791-1820) فرانسه
3. Pierre-Louis Dulong (1785-1838) فرانسه
4. Cannizzaro (1826-1910) ایتالیایی
5. Mendéliev (Dimitri Ivanovitch 1834-1907) روسیه

محلی در کنار قلع برای اورانیم در جدولش ندید. این بود که گفت جرم اتمی اورانیم لااقل باید $240 = 120 \times 2$ باشد و این تقریباً درست است، و نیز جرم اندیم را ۷۶ می‌دانستند، و مندلیف آن را اصلاح کرد، و گفت که جرم اتمی اندیم باید حداقل $114 = 76 \times \frac{3}{2}$ باشد. مطالب بحث شده در فوق تاریخچه مختصری از چگونگی پیدایش روشهای اولیه برای تعیین جرم اتمی بود. باید یادآور شد روشهای دقیق تعیین جرم اتمی که امروزه بکار می‌برند متعدد بوده و ما فقط سه طریقه مهم را که اغلب بکاربرده می‌شوند مطالعه می‌نماییم.

۱. تعیین دقیق جرمهای مؤثر یا شرکت کننده در واکنش
۲. چگالی گازها
۳. طیف سنجی جرمی



مندلیف (۱۸۳۴-۱۹۰۷) شیمی دان روسی. ابتدا تحصیلاتش را در پاریس نمود و مدتی بعد در پنسیلوانی و سپس در ففاز درباره استخراج نفت مطالعه کرده است. در سال ۱۸۶۸ کتابی درباره شیمی نوشت. کار پرارزش او دسته بندی تناوبی عناصر است که در سال ۱۸۷۹ منتشر شد و مدتها به نام جدول مندلیف مشهور بود. جاهای خالی عناصر را به کمک خواص تناوبی آنها پیش‌گویی نموده بود. با کشف گالیوم Ga و اسکاندیم (Sc) و ژرمنیم (Ge) فرضیه او خیلی زود مورد قبول همگان قرار گرفت.

روشهای (۱) و (۲) در واقع همان روشهای قدیمی است که با تغییرات جزئی بهتر و قابل استفاده گردیده‌اند و حال آنکه طیف سنجی جرمی روشی است کاملاً متمایز و جدید که مسأله را به نوعی دیگر حل نموده است.

قبل از مطالعه روشهای دقیق تعیین جرم اتمی بهتر اینست ارزش اعداد بکار برده شده در مقیاس جرم اتمی را بررسی نماییم. جرمهای اتمی عبارتند از اعدادی نسبی که ارزش حقیقی آنها بستگی به نمونه یا مبدأ انتخاب شده دارد. در گذشته فیزیکدانان مبدأ جرم را ایزوتوپ فراوان اکسیژن که اکسیژن ۱۶ (O^{16}) باشد در نظر می‌گرفتند و به آن جرم ۱۶ را نسبت می‌دادند، در صورتی که شیمیدانها جرم متوسط مخلوط طبیعی اکسیژن را که متشکل از سه ایزوتوپ (O^{16} و O^{17} و O^{18}) است در نظر گرفته و جرم اتمی ۱۶ را به آن نسبت می‌دادند. این دو مبدأ مختلف سبب بوجود آمدن دو مقیاس جرم اتمی متفاوت شد بنابراین مقیاس فیزیکدانها جرم اتمی مخلوط طبیعی اکسیژن برابر با $16/0044$ می‌شد.

در سال ۱۹۶۱ برای برطرف کردن مشکلات حاصله از دو مقیاس مختلف مبدأ واحدی را انتخاب نمودند. بدین ترتیب که جرم اتمی ۱۲ را به ایزوتوپ فراوان کربن یعنی C^{12} نسبت دادند.

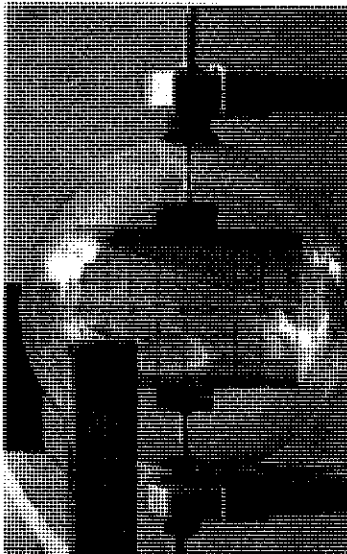
به کمک روش جرمهای مؤثر جرم اغلب عناصر را تعیین کرده و صحت اعداد بدست آمده را به کمک روشهای دیگر از جمله طیف سنجی جرمی که بعداً شرح داده خواهد شد تحقیق می‌نمایند. اصول این روش بسیار ساده و مبتنی بر یک واکنش کمی شیمی است. بدین ترتیب که عنصر مورد مطالعه را بر عنصری که جرم اتمیش مشخص است تأثیر می‌دهند. به این ترتیب یک واکنش کمی شیمیایی انجام می‌گیرد که می‌توان نسبت جرمهای مؤثر دو عنصر شرکت کننده در واکنش را محاسبه نمود و چون اتمهای عناصر با نسبتهای ساده‌ای با هم ترکیب می‌شوند بنابراین، نسبت جرمهای مؤثر شرکت کننده در واکنش کاملاً برابر نسبت جرم اتمی و یا ضریب صحیحی از آن است. به عنوان مثال اگر $1/292$ گرم نقره با $0/9570$ گرم برم ترکیب شده و تولید نقره برومید نماید نسبت جرمهای مؤثر برابر است با:

$$\frac{1/292}{0/9570} = 1/350 \quad \text{که معادل با نسبت جرم اتمی نقره به برم است یعنی اگر جرم نقره}$$

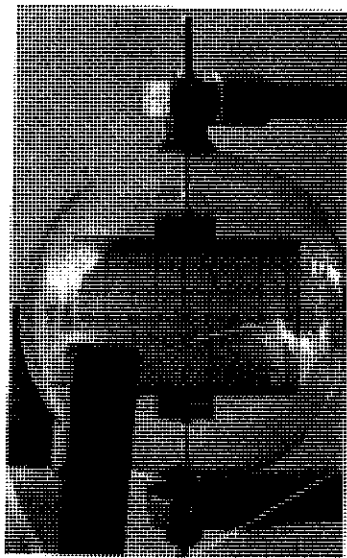
مشخص باشد با یک تقسیم ساده جرم اتمی برم مشخص خواهد شد:

$$\frac{M_{Ag}}{M_{Br}} = 1/350 \quad \text{و با در نظر گرفتن جرم اتمی نقره برابر با } 107/87 \text{ خواهیم داشت:}$$

$$\frac{107/87}{M_{Br}} = 1/350 \quad \text{یا} \quad M_{Br} = \frac{107/87}{1/350} = 79/90$$



اثر میدان مغناطیسی بر روی مسیر الکترون.



تغییر مسیر الکترون بستگی به قطب آهن ربا دارد.

برای هر عنصر چندین واکنش شیمیایی را انجام داده و در همه این واکنشها باید دقت شود که مواد بکار برده شده کاملاً خالص باشند و نیز واکنشها بطور کامل انجام گیرند. برای بدست آوردن جرم اتمی و یا جرم مولکولی به وسیله روش اندازه گیری چگالی گازها باید دقت نمود که به علت نیروی جاذبه بین مولکولی، اصل آووگادرو فقط در فشارهای پایین قابل اجراست زیرا برحسب طبیعت و نوع گاز در فشارهای بالاتر از فشار جو تعداد مولکولها در حجمهای مساوی متفاوت خواهد بود. در فشارهای پایین نسبت چگالی ایده آل دو گاز بهم باید مساوی نسبت جرم مولکولی دو گاز بهم باشد زیرا در حجمهای مساوی از گازهای مختلف تعداد مولکولها مساویند.

به عنوان مثال چگالی ایده آل نئون گازی 0.9004 g/liter است در صورتی که، چگالی ایده آل اکسیژن برابر 1.428 g/liter می باشد. نسبت این دو چگالی بهم مثل نسبت جرم مولکولی این دو گاز به هم است.

$$\frac{0.9004}{1.428} = R$$

اگر جرم مولکولی اکسیژن برابر با 31.998 باشد می توان نوشت:

$$\frac{\text{جرم مولکولی نئون}}{\text{جرم مولکولی اکسیژن}} = \frac{M_{\text{Ne}}}{M_{\text{O}_2}} = R$$

$$M_{\text{Ne}} = R M_{\text{O}_2}$$

$$M_{\text{Ne}} = \frac{0.9004}{1.428} \times 31.998 = 20.18$$

ث) روش تعیین جرم اتمی یا مولکولی به کمک طیف سنجی جرمی

این روش دقیق ترین و حساسترین روشی است که تا به حال انجام پذیرفته است. اصول آن بسیار ساده ولی اجرا و اندازه گیری آن قدری مشکل و احتیاج به مهارت و ورزیدگی در کارهای عملی دارد.

اصول - یک ذره باردار متحرک بسرعتی یکنواخت در خلاء تحت تأثیر یک میدان مغناطیسی نیرویی تحمل می کند که سبب تغییر مسیرش می شود. انحراف ذره از مسیر اولیه بستگی به جرم و بار الکتریکی ذره دارد. اگر سرعت ذره باردار تحت تأثیر یک میدان الکتریکی به اختلاف پتانسیل U تشدید شده باشد، انرژی جنبشی ذره در اثر این میدان عبارتست از:

$$\frac{1}{2} M v^2 = e.U \quad (1-1)$$

که در این رابطه e و m به ترتیب بار و جرم و سرعت ذره می باشد، نیروی وارده بر ذره از طرف میدان مغناطیسی عبارتست از:

$$F = \vec{e} \cdot \vec{v} \cdot \vec{B} = \frac{m v^2}{r}$$

$\frac{m v^2}{r}$ عبارتست از نیروی گریز از مرکز وارده از طرف میدان بر ذره، که در این رابطه e و m و $\vec{v}$ به ترتیب بار و جرم و سرعت ذره و B شدت میدان مغناطیسی است. اگر $\vec{v}$ و B عمود بر هم باشند می توان نوشت:

۱. چگالی ایده آل عبارت از چگالی گازی است که در موقع اندازه گیری دقت شده که هیچ نیروی بر مولکولهای گاز وارد نشده باشد. در بخش مربوط به گازها به این موضوع اشاره خواهد شد.

$$F = e v B = \frac{mv^2}{r}$$

و از آنجا:

$$e.B = \frac{mv}{r} \quad (1-2)$$

از رابطه (۱-۱) سرعت ذره را محاسبه نموده:

$$v = \sqrt{\frac{2eU}{m}}$$

و اگر مقدار v را در رابطه (۱-۲) قرار دهیم، خواهیم داشت:

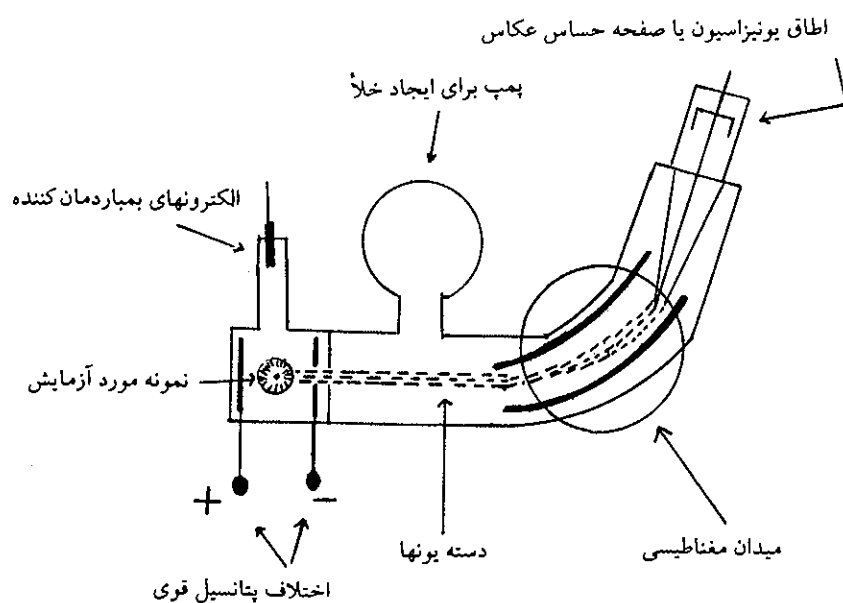
$$e.B = \frac{m}{r} \times \sqrt{\frac{2eU}{m}}$$

که از آنجا:

$$\frac{e}{m} = \frac{2U}{B^2 r^2} \quad \text{یا} \quad r = \sqrt{\frac{2mU}{e}} \times \frac{1}{B}$$

بنابراین، دو یون با بار و انرژی برابر در اثر اختلاف جرم، تحت تأثیر میدان مغناطیسی از هم جدا می‌شوند.

شکل (۱-۱) قسمت‌های مختلف یک دستگاه طیف سنج جرمی را نشان می‌دهد.



شکل (۱-۱) نمای یک دستگاه طیف‌سنج جرمی.

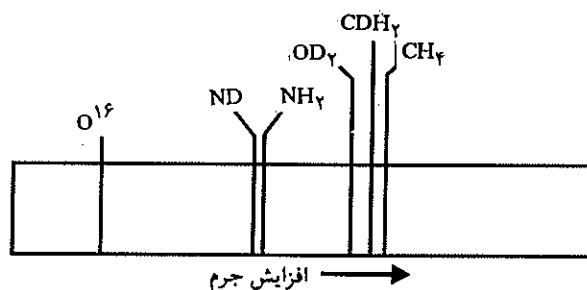
همانطوری که مشاهده می‌شود یک دستگاه طیف‌سنج جرمی از سه قسمت اصلی تشکیل گردیده است. قسمت اول منبع یونهای گازی، قسمت دوم خلأ و محل تأثیر میدان مغناطیسی و بالاخره قسمت سوم شامل یک دستگاه تشخیص دهنده، خواه صفحه حساس عکاسی و خواه دستگاه الکتریکی برای تعیین مقدار بارها می‌باشد. منبع یونها معمولاً تشکیل شده از یک اتاقک که در آن مولکولهای گاز در اثر بمباران الکترونی تبدیل به یونهای باردار می‌شوند و یا جامد گرم شده (در درجه حرارت خیلی بالا) که در ضمن انتشار دادن مولکولهای خنثی تعدادی یونهای باردار نیز تولید می‌نماید.

در مورد مولکولهای گازی کافی است سیمی از تنگستن به دو سر دستگاه مولدی وصل نمایند در این حال دسته‌ای از الکترون تولید می‌شود. در اثر اختلاف پتانسیل موجود در اتاقک الکترونها سرعتی پیدا کرده و به مولکولهای گاز موجود برخورد می‌نمایند. در اثر این برخورد مولکول گاز تولید یونهای مثبت می‌نماید. البته بعضی اوقات یونهای مثبت بوجود آمده ممکن است قسمتی از مولکول اصلی باشد. به عنوان مثال، بمباران الکترونی بخار آب نه تنها تولید یونهای H_2O^+ می‌نماید بلکه OH^+ و O^+ و H^+ نیز تولید می‌کند. و یا در مورد جامد، نمونه مورد آزمایش را بر روی سیم فلزی تنگستن قرار داده و با اتصال سیم به دستگاه مولدی سیم گرم شده و نمونه را به درجه حرارت بالا می‌برد، که در اثر آن تولید مولکولها و یونهای مثبت گازی می‌نماید.

به هر حال یونهای مثبت بوجود آمده در اثر میدان الکتریکی موجود در اتاقک سرعتی پیدا کرده و از شکاف تعبیه شده در آن به داخل لوله خمیده‌ای رانده می‌شود و به علت وجود خلأ زیاد در داخل لوله به درون میدان مغناطیسی هدایت می‌گردند. این میدان یونها را از مسیر اصلی خود بر حسب نسبت بار آنها به جرمشان منحرف می‌نماید. یونهایی که نسبت بار آنها به جرمشان (یعنی $\frac{e}{m}$) یکسان است از مسیر اصلی خود به یک اندازه منحرف می‌شوند و حال آنکه یونهایی که نسبت بار به جرمشان ($\frac{e}{m}$) کوچکتر است از مسیر اصلی خود بیشتر منحرف می‌گردند.

دستگاه تشخیص دهنده غالباً تشکیل شده از یک صفحه حساس عکاسی که محل و شدت دسته یونهایی را که $\frac{e}{m}$ آنها باهم یکسانند نشان می‌دهد. برای هر تصویر واقع در روی صفحه حساس می‌توان شعاع انحراف را اندازه گرفت و با دانستن شدت میدانهای مغناطیسی و الکتریکی نسبت $\frac{e}{m}$ را محاسبه نمود. دقت طیف‌سنج جرمی به اندازه‌ای زیاد است که می‌توان مقایسه دقیقی از عناصر یا مولکولهایی که جرم آنها بهم نزدیک است نمود.

مثلاً یونهای $^{16}\text{O}^+$ و $^{12}\text{CH}_4^+$ و $^{12}\text{CDH}_4^+$ و $^{12}\text{CD}_4^+$ و $^{14}\text{NH}_4^+$ همه دارای جرم تقریبی ۱۶ هستند ولی همانطوری که در شکل (۱-۲) پیداست، طیف‌سنج جرمی قادر است مقدار جزئی اختلاف موجود بین این یونها را تشخیص دهد.



شکل (۱-۲) طیف جرمی چند یون به جرم تقریبی ۱۶

همانطور که از شکل فوق پیداست علاوه بر اندازه‌گیری جرم اتمی و مولکولی عناصر، به کمک طیف‌سنج جرمی می‌توان بطور دقیق جرم اتمی ایزوتوپهای مختلف یک عنصر را اندازه گرفت. همانطوری که می‌دانیم جرم اتمی عناصری که بیشتر از یک ایزوتوپ دارند عبارتست از جرم اتمی متوسط کلیه ایزوتوپهای آن، با در نظر گرفتن نسبت درصد آنها. مثلاً کلر از دو ایزوتوپ Cl^{35} و Cl^{37} تشکیل گردیده که نسبت درصد آنها در طبیعت به ترتیب

عبارتست از ۷۰ و ۳۰ درصد و در نتیجه جرم اتمی متوسط کلر برابر با ۳۵/۴۵۳ می‌باشد. بنابراین، موقع تعیین جرم اتمی عناصر به کمک طیف‌سنج جرمی لازم است که قبل از محاسبه جرم اتمی، با دقت مقدار درصد یا فراوانی هریک از ایزوتوپهای عنصر مورد اندازه‌گیری را مشخص نمود و سپس با تعیین جرم اتمی متوسط آن را محاسبه کرد.

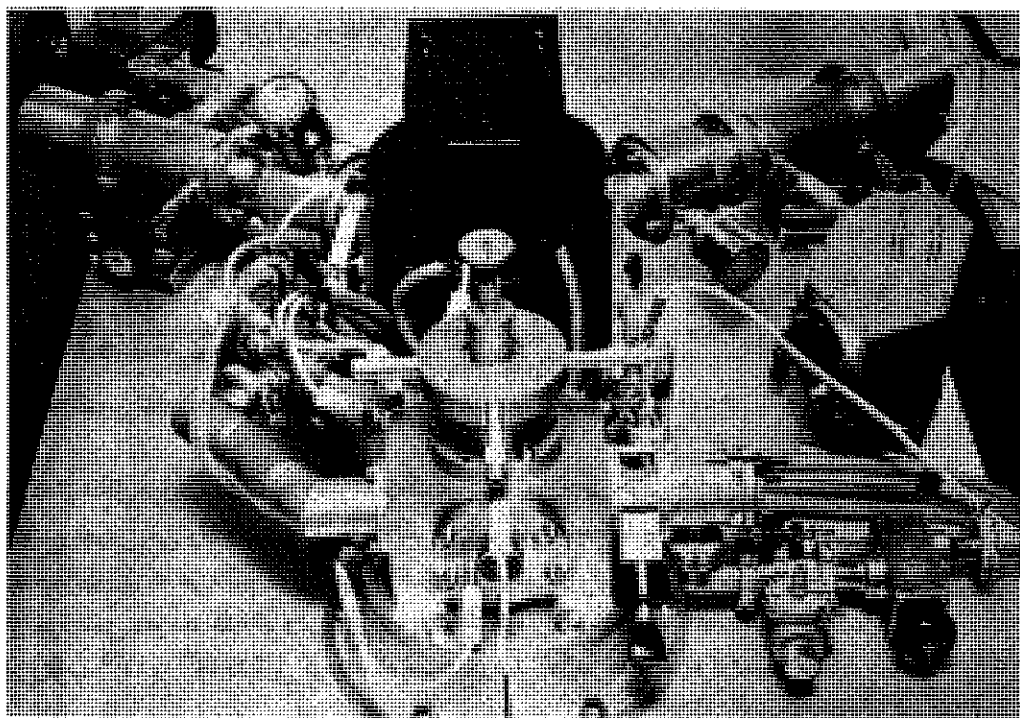
تعیین فراوانی یا مقدار درصد هر ایزوتوپ نیز ممکن است به کمک طیف‌سنج جرمی انجام گیرد ولی در این حالت به جای صفحه حساس عکاسی بایستی شدت یونها را به کمک یک دستگاه اندازه‌گیری الکترونیسته اندازه گرفت. مثلاً، برای محاسبه جرم اتمی متوسط کربن با اندازه‌گیری شدت یونهای بوجود آمده، مشاهده می‌شود که ۹۸/۸۹۲ درصد نمونه مورد آزمایش از کربن C^{12} به جرم اتمی ۱۲ (مبدأ واحد جرم) و ۱/۱۰۸ درصد کربن C^{13} به جرم اتمی ۱۳/۰۰۳۳ تشکیل شده است. بنابراین، جرم اتمی متوسط کربن موجود در طبیعت عبارتست از ۱۲/۰۱۱۱ زیرا:

$$۱۲/۰۰۰۰ \times ۰/۹۸۸۹۲ = ۱۱/۸۶۷۰$$

$$۱۳/۰۰۳۳ \times ۰/۰۱۱۰۸ = \frac{۰/۱۴۴۱}{۱۲/۰۱۱۱}$$

همانطوری که ذکر گردید دقت و حساسیت طیف‌سنجی جرمی بسیار زیاد می‌باشد، بنحوی که می‌تواند اختلاف جرمی در حدود $۱۰^{-۶}$ گرم را نشان دهد. مسلماً این سؤال پیش می‌آید که پس چرا غالباً جرم اتمی عناصر را تا ۴ رقم اعشاری نشان می‌دهند. دلیل آن واضح است زیرا نسبت درصد ایزوتوپی عناصر و یا فراوانی ایزوتوپهای مختلف متغیر بوده و تغییرات آنها رقمهای اعشاری بیش از ۴ را تحت تأثیر قرار می‌دهد. بنابراین، بی‌مورد است که جرم اتمی یک عنصر را تا ۵ رقم اعشاری نشان داد زیرا تغییرات طبیعی نسبت درصد ایزوتوپی عناصر حتی گاهی می‌تواند رقم چهارم را هم تحت تأثیر قرار دهد.

معلومات عمومی



حل: (۱) محاسبه سرعت $\vec{v}_1$ یونهای وارد شده در انحراف دهنده مغناطیسی.

یونها در آغاز جنبشی ناچیز داشته و در شتاب دهنده به پتانسیل ۲۰ هزار ولت انرژی جنبشی معادل با حاصلضرب بارشان در اختلاف پتانسیل کسب می کنند و با استفاده از رابطه انرژی جنبشی می توان نوشت:

$$\frac{1}{2} m_1 v_1^2 = 2eU$$

بار یونهای Zn^{2+} معادل با دو برابر بار الکترون یعنی $2e$ است.

$$v_1 = \sqrt{\frac{2eU}{m_1}} \quad (1)$$

محاسبه فاصله FF_1

تحرک یک ذره در میدان مغناطیسی همیشه یکنواخت است بنابراین یونها سرعتهای اولیه خود را که در شتاب دهنده BF کسب کرده اند حفظ می کنند و نیز یونها مسیر دایره ای در میدان مغناطیسی دارند. بنابراین شعاع آنها بستگی به مقدار حرکتشان دارد.

$$P = q \cdot r \cdot B$$

$$m_1 v_1 = (2e) r_1 B \Rightarrow r_1 = \frac{m_1 v_1}{2eB}$$

با استفاده از رابطه (۱) و قرار دادن v_1 در آن و با دانستن اینکه $D_1 = 2r_1$ می توان نوشت:

$$D_1 = \frac{2 \sqrt{m_1 U}}{||\vec{B}|| \sqrt{e}}$$

$$D_1 = \frac{2 \sqrt{1/136 \times 10^{-25} \times 20000}}{0.18 \sqrt{1/6 \times 10^{-19}}} = 0.2979 \text{ m}$$

$$D_1 = 29.79 \text{ cm}$$

(۲) با محاسباتی نظیر آنچه که برای یونها $^{68}Zn^{2+}$ نمودیم، برای یونهای $^{70}Zn^{2+}$ خواهیم داشت:

$$D_2 = \frac{2 \sqrt{m_2 U}}{||\vec{B}|| \sqrt{e}}$$

فاصله جدائی دو یون از هم $d = D_2 - D_1$

$$d = \frac{2 \sqrt{m_2 U}}{||\vec{B}|| \sqrt{e}} - \frac{2 \sqrt{m_1 U}}{||\vec{B}|| \sqrt{e}} = D_2 - D_1$$

$$d = \frac{2 \sqrt{U}}{||\vec{B}|| \sqrt{e}} (\sqrt{m_2} - \sqrt{m_1})$$

۱. Tesla واحد اندازه گیری میدان مغناطیسی است که به T نمایش می دهند و اسم دانشمند یوگسلاوی کاشف جریان برق متناوب چند فازی است Nikola Tesla (1857-1943).

نوعی طیف سنج جرمی در مرکز مطالعات علمی ملی فرانسه (C.N.R.S. orsay) به کمک این دستگاه می توان ایزوتوپیایی را که اختلاف جرم آنها بسیار کم است تشخیص داد. این دستگاه بخصوص برای تجزیه سنگهای آورده شده از کره ماه مورد استفاده قرار گرفته است و بخصوص نسبت درصد ایزوتوپی آنها را با مواد موجود در روی کره زمین مقایسه کرده و از آنجا نتیجه گرفته اند که نسبت درصد ایزوتوپی در منظومه شمسی یکسان و نتیجه آنکه مبدأ سیارات منظومه شمسی یکی است.

مثالی برای کاربرد طیف سنج جرمی در مورد تشخیص ایزوتوپها و نحوه محاسبات می دهیم:

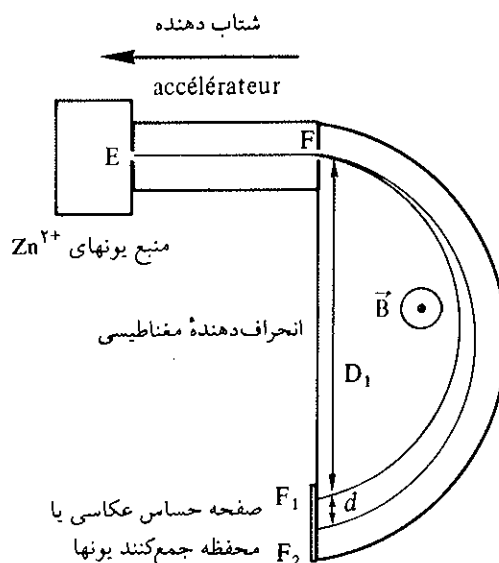
مثال - در یک طیف سنج جرمی نمونه مورد آزمایش یونها $^{68}Zn^{2+}$ به جرم $m_1 = 1/136 \times 10^{-25} \text{ kg}$ تولید می نماید. انرژی جنبشی این یونها در مبدأ ناچیز می باشد. اختلاف پتانسیل بین دو الکتروود شتاب دهنده ۲۰ هزار ولت می باشد یعنی: $U = V_E - V_F = 20000 \text{ V}$. با دانستن اینکه شدت میدان مغناطیسی یکنواخت و معادل با:

$$||\vec{B}|| = 0.18 \text{ T (Tesla)}^1$$

و نیز می توان قبول کرد که یونهای Zn^{2+} مسیر نیم دایره ای را طی می کنند.

(۱) با توجه به شکل زیر فاصله $D_1 = FF_1$ را حساب کنید (D_1 قطر میدان مغناطیسی است)

(۲) در واقع نمونه مورد آزمایش یونهای $^{70}Zn^{2+}$ (ایزوتوپی از روی) به جرم $m_2 = 1/169 \times 10^{-25} \text{ kg}$ را نیز تولید می کند. فاصله d که به کمک آن می توان این دو یون را از هم جدا نمود حساب کنید. بار الکترون معادل با کولومب $e = 1/6 \times 10^{-19}$ است.



مغناطیسی موجود در این بخش یکنواخت بوده و عمود بر مسیر یونها می‌باشد. جواب مثبت یا منفی به هریک از جملات زیر داده و جواب خود را تفسیر کنید.

- (a) یونها در داخل انحراف دهنده شتابی نمی‌گیرند
(b) مسیر یونها در داخل انحراف دهنده دایره‌ای است
(c) شعاع دایره با افزایش جرم یون افزایش می‌یابد
(d) یونهای U^{+} حاصل از ایزوتوپ ^{235}U بر روی صفحه حساس عکاسی در ناحیه FF_1 اثری در نقطه FF_2 باقی می‌گذارند به نحوی که $FF_2 = 12\text{ cm}$ است. فاصله جدا کننده دو یون (d) را از هم حساب کنید. به جای جرم از عدد جرمی استفاده کنید.
جواب سؤال آخر: با استفاده از معادلات تمرین قبل خواهیم داشت:

$$d = 12 \left(\sqrt{\frac{m_2}{m_1}} - 1 \right)$$

و از آنجا $7/64$ میلی‌متر.

$$d = \frac{2\sqrt{2000}}{0.8\sqrt{1/6 \times 10^{-4}}} (\sqrt{1/169 \times 10^{-25}} - \sqrt{1/136 \times 10^{-25}}) = 0.0222\text{ m}$$

$$d = 4/42\text{ mm}$$

بنابراین می‌توان دو یون $^{68}Zn^{2+}$ و $^{70}Zn^{2+}$ را که معادل دو واحد جرم اختلاف دارند با فاصله‌ای حدود $4/42$ میلی‌متر از هم جدا نمود. از این روش برای جدا کردن ایزوتوپهای ^{235}U از ^{238}U استفاده می‌شود.

اگر مطالب فوق را فهمیده‌اید تمرین زیر را جواب دهید.

- (۱) چرا اتمهای ^{235}U و ^{238}U را ایزوتوپهای اتم اورانیم گویند؟

(۲) برای جدا کردن این دو ایزوتوپ از هم از طیف‌سنجی مطابق شکل صفحه قبل استفاده می‌کنند یونهای که از سوراخ F وارد انحراف دهنده مغناطیسی می‌شوند سرعتی مشابه و برابر با v_1 و میدان

ج) اتم و مولکول - اتم گرم، مولکول گرم و مول

واحد اصلی در شیمی، اتم یا مولکول است بنابراین، تعجب‌آور نخواهد بود اگر اهمیت بسیار زیادی به اندازه‌گیری تعداد مولکولهای موجود در سیستمهای شیمیایی بدهیم. تعداد مولکولها در یک دستگاه مشخص شیمیایی پایه و اساس دلایل و روابط نظری مربوط به دستگاه است.

در عصر حاضر به کمک نظریه اتمی قادر هستیم حتی تعداد اتمهای نظامهای بسیار کوچک شیمیایی را تشخیص دهیم.

عملیات عادی و روزمره‌ای که در آزمایشگاه شیمی انجام می‌گیرد طریق ساده‌ای است که با توسل به آن می‌توان تعداد بسیاری از اتمها را شمارش کرد.

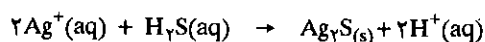
با وزن کردن یک نمونه و شناختن فرمول شیمیایی آن به سهولت می‌توان تعداد اتمهای موجود در آن نمونه را تعیین نمود. از مطالعه نظریه اتمی متوجه می‌شویم که تعداد اتمهای موجود در یک اتم گرم کلیه ترکیبات شیمیایی با هم برابرند (زیرا تعداد اتمهای موجود در یک اتم گرم از هر عنصر مساوی تعداد اتمهای موجود در یک اتم گرم سایر عناصر است). همانطوری که گفته شد آوگادرو اظهار داشت که حجمهای مساوی از کلیه گازها در شرایط عادی S.T.P دارای تعداد مولکولهای مساوی هستند، و با محاسبه ثابت نمود که یک مولکول گرم کلیه گازها در شرایط عادی $22/4$ لیتر حجم دارد و تعداد مولکولهای موجود در این $22/4$ لیتر برابر $6/023 \times 10^{23}$ است و از آنجا نام عدد آوگادرو به این تعداد مولکول یا اتم اطلاق می‌شود. بنابراین، طبق تعریف عمومی عدد آوگادرو یا N عبارتست از تعداد اتمهای کربن موجود در 12 گرم کربن (C^{12}) کلمات مولکول گرم و اتم گرم کلمات سنگین بوده و امروز کلمه mole جانشین آنها گردیده است. یک مول عبارت از مقدار ماده‌ای است که از $6/023 \times 10^{23}$ ذره و یا مولکول و یا اتم تشکیل شده یا به عبارت دیگر، اگر به اندازه عدد آوگادرو اتم و یا مولکول از یک عنصر و یا یک جسم خالص مرکب گردیم آیند، تشکیل یک مول را می‌دهند. این تعریف کلی‌تر از مولکول گرم و یا اتم گرم بوده و شامل هر نوع بخصوص از ماده (ذره، اتم یا مولکول) می‌شود و بدین ترتیب صحیح است اگر بگوییم یک

مول هلیوم یا یک مول الکترون و یا یک مول Na^+ و یا بیان کلمه مول مشخص می‌نماییم که منظور ما تعدادی اتم هلیوم، الکترون و یا یون Na^+ معادل عدد آووگادرو می‌باشد. از طرف دیگر عبارت یک مول هیدروژن یا یک مول اکسیژن تقریباً بی‌معنی و نباید خاطر نشان سازیم که یک مول اتم هیدروژن یا یک مول مولکول هیدروژن که در اولی منظور ما 6.023×10^{23} اتم هیدروژن (H) و در دومی 6.023×10^{23} مولکول هیدروژن (H_2) است.

با این تعاریف مشاهده می‌کنیم که جرم یک مول از هر ماده‌ای برابر با جرم اتمی یا جرم مولکولی ماده است بر حسب گرم. تبصره ۱ - عدد آووگادرو به کمک روشهای مختلف تعیین گردیده و چند روش مهم آن در پایان فصل مربوط به خواص گازها به صورت ضمیمه توضیح داده خواهد شد.

چ) روابط و معادلات شیمیایی

یک واکنش شیمیایی عبارت است از یک پدیده فیزیکی عیناً شبیه بلند کردن یک وزنه یا غیره، زیرا در یک واکنش شیمیایی یک سیستم اتمی از حالتی به حالتی دیگر تبدیل می‌شود. به عنوان مثال اجزا شرکت‌کننده در واکنش زیر عبارتند از:



۲ یون H^+ محلول در آب + رسوب نقره سولفید $\rightarrow$ هیدروژن سولفید محلول در آب + ۲ یون نقره محلول در آب (aq)

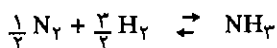
اتمهای نقره و هیدروژن و گوگرد در یک ترتیب یا حالت فیزیکی بخصوص مثلاً نقره در حالت محلول به صورت یونهای نقره و یا هیدروژن و گوگرد به صورت ترکیب در محلول آبکی به حالت هیدروژن سولفید وجود دارند و فراورده واکنش باز همان اتمهای گوگرد و نقره و هیدروژن است منتها در ترتیب با آرایشی دیگر و کاملاً متفاوت. اتمهای نقره و گوگرد به صورت یونهایی گردهم آمده رسوب نقره سولفید را تشکیل می‌دهند و اتمهای هیدروژن در محلول آبکی به صورت یونهای H^+ در محیط پراکنده می‌شوند. از آنچه که گفته شد چنین برمی‌آید که عمل رابطه شیمیایی عبارت از تشریح چگونگی واکنش (خواه کمی خواه کیفی)، به وسیله رابطه‌ای ساده و دقیق می‌باشد. برای تشریح یک واکنش شیمیایی به صورت کیفی لازم است که حالت و شرایط مواد مؤثر یا شرکت‌کننده در واکنش و فراورده‌های حاصل قید گردد.

در مثال فوق محلول هیدروژن سولفید شامل یونهای H^+ و SH^- و S^{--} و همچنین مولکول H_2S می‌باشد با وجود این در اغلب موارد نوشتن کلیه یونهای فوق بی‌مورد و رابطه را پیچیده و مفصل می‌کند. در حقیقت مطالعه محلول آبکی هیدروژن سولفید نشان می‌دهد که قسمت اعظم هیدروژن سولفید به صورت مولکولهای تفکیک نشده می‌باشد و مقدار جزیی به صورت یونهای SH^- و باز به مقدار جزیی‌تر به صورت یونهای S^{--} است بنابراین، بهتر این است که در موقع نوشتن رابطه، ماده‌ای را که غلظت آن در محلول بیشتر است نوشت. برعکس در محلول سدیم هیدروکسید اشباع شده از گاز هیدروژن سولفید قسمت اعظم هیدروژن سولفید به صورت یونهای HS^- خواهد بود بنابراین، در این حالت لازم است هیدروژن سولفید را به صورت یونهای HS^- رابطه قرار دهیم.

در موقع نوشتن روابط شیمیایی، راه ساده‌ای را انتخاب می‌کنیم بدین معنی که از ذکر

اجسام شیمیایی که عملاً در واکنش شرکت می‌کنند ولی بدون تغییر می‌مانند خودداری می‌نماییم.

در مثال فوق مثلاً اگر یونهای نقره (Ag^+) به صورت محلول آبکی نقره نیترات باشد می‌دانیم که یونهای نیترات (NO_3^-) در حین واکنش تغییری پیدا نمی‌کنند بنابراین، هیچ لزوم و یا فایده‌ای ندارد که این یون را در طرفین رابطه اضافه کنیم. ضرایبی که در روابط شیمیایی ظاهر می‌شوند جنبه کمی واکنش را تشریح می‌کنند. در اغلب موارد این ضرایب تعداد نسبی مولکولهای شرکت‌کننده در واکنش را نشان می‌دهند مثلاً در واکنش تهیه آمونیاک باید نوشت:

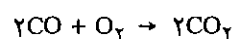


این رابطه نشان می‌دهد که تعداد مولکولهای آمونیاک بوجود آمده دو برابر تعداد مولکولهای ازت و دو سوم تعداد مولکولهای هیدروژن مصرفی است.

یک رابطه شیمیایی باید، مشخص کننده اصل مهم بقای اتمها و یا بقای بارها باشد، یعنی در واقع در یک رابطه شیمیایی باید تساوی مطلق از نظر تعداد اتمها و تعداد بارها وجود داشته باشد. مثلاً در مثال تأثیر SH_2 بر یونهای نقره، تعداد اتمهای نقره یا گوگرد یا هیدروژن در طرفین یکسان و این مطلب بسیار با اهمیتی است، زیرا اصل بقای اتمهاست که به ما اجازه می‌دهد روابط شیمیایی را بنویسیم. بعلاوه یک رابطه شیمیایی تشریح می‌کند که در حین عمل هیچ بار الکتریکی بوجود نخواهد آمد و یا از بین نخواهد رفت. در مثال فوق دو یون نقره که هرکدام یک بار مثبت دارند در طرف راست و در طرف چپ بارها تغییر محل داده به صورت دو یون هیدروژن ظاهر می‌شوند. در بخش مربوط به اکسایش و کاهش اهمیت اصل بقای بارها را برای تساوی یک واکنش اکسایش و کاهش مطالعه خواهیم کرد.

ح) معادلات شیمیایی و محاسبات مربوطه

از تعریف مول و اصل بقای اتمها استفاده کرده و مسأله رابطه جرم را در واکنشهای شیمیایی مطالعه می‌کنیم. به عنوان مثال رابطه شیمیایی زیر را در نظر بگیریم.



رابطه فوق تشریح می‌کند که $2n$ مولکول کربن مونوکسید و n مولکول اکسیژن برای تولید $2n$ مولکول انیدرید کربنیک بکار برده شده است، که در آن n می‌تواند هر عدد دلخواهی باشد. مثلاً اگر n برابر با 6.023×10^{23} باشد رابطه مذکور نشان می‌دهد که دو مول کربن مونوکسید به اضافه یک مول اکسیژن می‌توانند تولید دو مول انیدرید کربنیک کنند و توجیه این مطلب موضوع مهمی را مشخص می‌کند و آن اینکه یک مول متشکل از یک تعداد معین و مشخص ذره یا مولکول است بنابراین، کلیه مطالب گفته شده در مورد اعداد نسبی مولکولها و یا اتمها را می‌توان به تعداد نسبی مولها اطلاق کرد. این استدلال پایه و اساس کلیه معادلات و محاسبات شیمیایی است.

حال مسأله را از نظر کمیت بررسی کنیم، مثلاً در مورد سوختن 12 گرم کربن مونوکسید در مجاورت مقدار زیادی اکسیژن می‌خواهیم بدانیم وزن انیدرید کربنیک به دست آمده از این عمل چقدر است. روش عمومی برای حل این مسأله مربوط می‌شود به اطلاعات کیفی و یا کمی که رابطه شیمیایی در دسترس ما قرار می‌دهد. در این مثال رابطه شیمیایی نشان

می‌دهد که به ازای یک مول کربن مونوکسید یک مول انیدرید کربنیک لازم است و چون یک مول کربن مونوکسید حتماً در یک مول انیدرید کربنیک وجود دارد بنابراین، بطور عمومی می‌توان نوشت:

تعداد مولهای کربن مونوکسید مصرف شده = تعداد مولهای انیدرید کربنیک بدست آمده

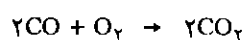
$$\text{تعداد مولهای CO مصرف شده} = \frac{\text{وزن CO}}{\text{جرم مولکولی}} = \frac{۱۲}{۲۸} = \text{تعداد مولهای CO}_2 \text{ تولید شده}$$

$$\text{وزن CO}_2 = \text{تعداد مولهای CO}_2 \times \text{وزن هر مول CO}_2$$

$$\text{وزن CO}_2 = ۴۴ \times \frac{۱۲}{۲۸} = ۱۸/۹$$

$$\text{وزن CO}_2 = ۱۸/۹$$

در ضمن به کمک تناسب ساده می‌توان این مسأله را حل کرد.



$$۲ \times ۲۸ \qquad ۲ \times ۴۴$$

$$x = \frac{۱۲ \times ۲ \times ۴۴}{۲ \times ۲۸} = ۱۸/۹ \text{ گرم}$$

ولی راه حل اول بهتر است زیرا در روش تساوی مولها از اصل بقای اتمها مستقیماً استفاده می‌شود، (تعداد مولهای CO برابر با تعداد مولهای CO₂ است زیرا هر کدام از آنها متشکل از تعداد مساوی اتم کربن می‌باشند) و این برتری به هر اندازه که مسأله پیچیده‌تر باشد مشخص‌تر خواهد شد. برتری دیگر، آن در موقع تعیین فرمول خام ترکیبات شیمیایی است.

فرمول خام هر ترکیب مشخص کننده تعداد نسبی اتمهای موجود در ترکیب است.

به صورت تجربی وزن عناصر لازم برای ساختن یک ترکیب مصنوعی یا سنتزی را برای تهیه مقدار از جسم مرکب، اندازه می‌گیرند و یا با تجزیه شیمیایی وزن عناصر موجود در یک نمونه از جسم مرکب را که فرمولش نامشخص است بدست می‌آورند. اغلب نتیجه را بر حسب نسبت درصد هر یک از عناصر بیان می‌نمایند. مثلاً یک نمونه آهن سولفید از ۴۶/۵ درصد آهن و ۵۳/۵ درصد گوگرد تشکیل شده است، فرمول خام این سولفید چیست؟

با دانستن اینکه فرمول خام عبارتست از، تعداد نسبی اتمهای عناصر موجود در ترکیب و یا به عبارت دیگر تعداد نسبی مولهای عناصر موجود در ترکیب. در یک گرم این سولفید ۰/۴۶۵ گرم آهن و ۰/۵۳۵ گرم گوگرد وجود دارد و چون تعداد مول آهن عبارتست از:

$$\frac{\text{وزن آهن موجود در نمونه}}{\text{جرم اتمی آهن}} = \frac{۰/۴۶۵}{۵۵/۸} = ۰/۰۰۸۳۳$$

و نیز تعداد مولهای گوگرد عبارتست از:

$$\frac{\text{وزن گوگرد موجود در نمونه}}{\text{جرم اتمی گوگرد}} = \frac{۰/۵۳۵}{۳۲/۱} = ۰/۰۱۶۶$$

تعداد نسبی مولها و یا اتمها عبارتست از:

$$\frac{\text{تعداد اتمهای آهن}}{\text{تعداد اتمهای گوگرد}} = \frac{۰/۰۰۸۳۳}{۰/۰۱۶۶} = \frac{۱}{۲}$$

بنابراین، در ترکیب آهن سولفید نسبت مولهای آهن به گوگرد مثل ۱ است به ۲، از آنجا

فرمول خام آهن سولفید مورد بحث S_7Fe می باشد یعنی، یک اتم آهن و دو اتم گوگرد باهم تشکیل این سولفید را داده اند.

در مطالبی که گذشت اشاره ای به رابطه موجود بین وزن یک ماده و تعداد مولهای موجود در آن نمودیم. در واقع توزین، تنها روش تعیین تعداد مولهای یک ماده نمی باشد. قانون آووگادرو تأکید می کند که در 273° درجه مطلق و فشار یک اتمسفر S.T.P یک مول از هر گاز حجمی برابر با $22/4$ لیتر اشغال می کند. بنابراین، مولهای موجود در هر نمونه از گاز را می توان با مقایسه حجم نمونه و حجم یک مول از گاز در شرایط متعارفی بدست آورد.

$$\frac{\text{حجم نمونه ای از گاز در شرایط S.T.P}}{\text{حجم یک مول از گاز در شرایط S.T.P}} = \text{تعداد مولهای موجود در نمونه}$$

مثلاً اگر حجم نمونه ای از گاز در شرایط عادی S.T.P برابر با V باشد تعداد مولهای موجود در این نمونه برابر با $\left(\frac{V}{22/4}\right)$ (تعداد مولها) است.

در مورد واکنشهای شیمیایی که کلیه اجزاء یا یکی از اجزاء که حالت گازی دارد به کمک این رابطه به خوبی می توان تعداد مولهای این جزء را محاسبه و از آنجا تعداد مولها و یا وزن سایر اجزاء را حساب نمود. مثلاً در مورد واکنش تجزیه پتاسیم کلرات $KClO_3$ جامد، رابطه شیمیایی عبارتست از:



از تجزیه مقداری پتاسیم کلرات در فشار یک جو و 273° درجه مطلق، 637 سانتیمتر مکعب اکسیژن حاصل شده است. وزن پتاسیم کلرات تجزیه شده و وزن پتاسیم کلرید حاصل چقدر است؟

به سهولت می توان تعداد مولهای اکسیژن را حساب کرد زیرا:

$$\text{تعداد مولهای اکسیژن} = \frac{637}{22/4} = 0/284 \text{ mol}$$

با دانستن تعداد مولهای اکسیژن بوجود آمده به سهولت تعداد مولهای سایر اجزاء محاسبه می شود زیرا هر مول $KClO_3$ مقدار $3/2$ مول اکسیژن تولید می کند و از آنجا:

$$\text{تعداد مولهای اکسیژن} = \text{تعداد مولهای } KClO_3 \times \frac{3}{2}$$

$$\text{تعداد مولهای } KClO_3 = \frac{2}{3} \times 0/284 = 0/189$$

$$122/5 \times \text{تعداد مولهای } KClO_3 \text{ مصرفی} = \text{وزن } KClO_3 \text{ مصرفی}$$

$$\text{گرم } KClO_3 \text{ مصرفی} = 0/189 \times 122/5 = 2/32$$

و نیز در مورد KCl ، چون جرم یک مول از آن برابر با $74/55$ گرم است و از طرف دیگر تعداد مولهای KCl بوجود آمده برابر با تعداد مولهای $KClO_3$ مصرفی است لذا وزن KCl بوجود آمده عبارتست از:

$$74/55 \times 0/189 = 1/41 = \text{وزن } KCl \text{ بوجود آمده.}$$

راه صحیح و قابل استفاده برای کلیه مسایل مربوط به معادلات شیمیایی در تعیین وزن یا تعداد مولها یا حجم گازها عبارت از، کاربرد قانون مهم بقای اتمها در واکنش شیمی است، که از آنجا تساوی مولها در واکنش حاصل می شود، و ما مطالعه خود را با تشریح دو مسأله معمولی شیمی خاتمه می دهیم.

در اثر سوختن ۳/۳ گرم گاز کربنیک و ۰/۸۹۹ گرم آب تولید نموده، فرمول خام ترکیب فوق چیست؟

تمرین (۱-۵) مقدار ۴/۰۰۸ گرم پتاسیم کلرات (KClO₃) را تبدیل به ۲/۴۳۸ گرم پتاسیم کلرید (KCl) و اکسیژن نمودیم، سپس کلیه را در آب حل نموده و بر روی محلول حاصل نقره نیترات اضافه نمودیم. پتاسیم کلرید ۴/۶۸۷ گرم رسوب نقره کلرید تولید نمود، پس از تجزیه دقیق نقره کلرید متوجه شدیم که رسوب شامل ۳/۵۳۱ گرم نقره است.

جرم اتمی نقره، جرم مولکولی پتاسیم کلرید چیست؟

$$MO = 15/999$$

تمرین (۱-۶) مخلوطی از ۱/۶۷ گرم آلومینیم و روی بطور کامل در اسید حل شده و ۱/۶۹ لیتر هیدروژن، در ۲۷۳ درجه مطلق و فشار جو تولید می‌نماید، وزن آلومینیم در مخلوط چیست؟

تمرین (۱-۷) مخلوطی از یک گرم مس (I) اکسید (Cu₂O) و مس (II) اکسید (CuO)، پس از احیای کامل ۰/۸۳۹ گرم مس فلزی تولید می‌نماید، وزن CuO در مخلوط اولیه چه بوده است؟

تمرین (۱-۸) وزنهای مساوی از ید و روی را باهم مخلوط کرده و سپس تبدیل به ZnI₂ نمودیم، وزن روی باقی مانده چیست؟

تمرین (۱-۹) ۰/۵۶ گرم مخلوط KBr و NaBr را در محلول مائی محتوی یونهای Ag⁺ وارد نمودیم، کلیه برم موجود در مخلوط رسوب کرد، وزن رسوب حاصل ۰/۹۷ گرم شد، نسبت درصد NaBr موجود در مخلوط چیست؟

تمرین (۱-۱۰) آنتیمون اکسید شامل ۲۴/۷۳ درصد اکسیژن است فرمول خام این اکسید چیست؟

تمرین (۱-۱۱) ده سانتیمتر مکعب محلول غلیظ سدیم کلرید را به کمک روی اورانیل استات رسوب داده، رسوب حاصل که عبارتست از استات سه گانه همراه با ۶ مولکول آب ۳/۵۰۷ گرم وزن دارد. وزن سدیم کلرید اولیه چیست؟

تمرین (۱-۱۲) بر روی ده سانتیمتر مکعب محلول غلیظ روی کلرید مقدار زیادی سدیم فسفات و آمونیم کلرید اضافه نمودیم رسوب حاصل بعد از کلسینه نمودن عبارت از روی پیرو فسفات بدون آبست که ۰/۵۳۷ گرم وزن دارد. وزن روی کلرید موجود در محلول چیست؟

تمرین (۱-۱۳) ۳/۲ گرم آهن اکسید را در جریان گاز هیدروژن حرارت داده تا تبدیل به ۲/۲۴ گرم آهن فلزی شود فرمول خام آهن اکسید چیست؟

مثال (۱-۱) نمونه‌ای از کلسیم به وزن ۱/۳۵ گرم در مجاورت هوا کلاً تبدیل به ۱/۸۸ گرم CaO شد. اگر جرم اتمی اکسیژن ۱۶ باشد جرم اتمی کلسیم چند است؟

حل - فرمول کلسیم اکسید معلوم می‌دارد که:

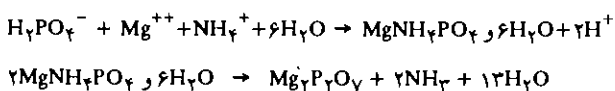
تعداد مولهای کلسیم = تعداد مولهای اکسیژن

$$\frac{1/88 - 1/35}{16} = \text{تعداد مولهای اکسیژن} = \text{تعداد مولهای کلسیم} = 0/0333$$

$$\frac{1/35}{0/0333} = \text{تعداد مولهای کلسیم} = 0/033$$

$$\text{جرم اتمی کلسیم} = \frac{1/35}{0/0333} = 40/1$$

مثال (۱-۲) در حین تعیین مقدار فسفر به طریق وزنی محلول آبکی یونهای دی هیدروژن فسفات H₂PO₄⁻ را با محلولی از یونهای آمونیم و منیزیم مخلوط کرده تا رسوب (MgNH₄PO₄ و ۶H₂O) فسفات آمونیم و منیزیم حاصل شود. رسوب حاصل را گرم کرده تا تجزیه شده و تبدیل به پیروفسفات منیزیم Mg₂P₂O₇ شود که آن را وزن می‌نمایند. واکنشهای مربوطه عبارتند:



محلولی از H₂PO₄⁻ مقدار ۱/۰۵۴ گرم Mg₂P₂O₇ تولید کرده وزن اولیه NaH₂PO₄ چقدر است؟

حل - کاربرد اصل بقا تعداد اتمهای فسفر (یا تعداد مولهای فسفر) جوابگوی مسأله می‌باشد. زیرا:

تعداد مولهای فسفر = تعداد مولهای NaH₂PO₄ = دو برابر تعداد مولهای Mg₂P₂O₇

$$Mg_2P_2O_7 = \frac{1/054}{222/5} = 0/002437$$

بنابراین:

$$NaH_2PO_4 = 2 \times 0/002437 = 0/004874$$

$$NaH_2PO_4 \text{ وزن} = 0/004874 \times 119/9 = 1/136 \text{ gr}$$

تمرین (۱-۳) مقدار ۲۷/۶ گرم K₂CO₃ را به کمک یک سری تبدیلات شیمیایی مبدل به K₂Zn₃[Fe(CN)₆]_۲ نموده‌ایم، وزن ترکیب اخیر چیست؟

تمرین (۱-۴) یک گرم از ترکیبی که دارای هیدروژن و کربن است

شیمی عمومی

دکتر علی افضل صمدی

نشر نی

بخش دوم

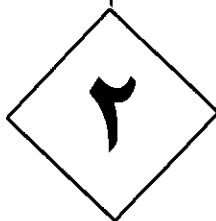
ساختار الکترونی اتم

چاپ دوم به صورت اینترنتی و رایگان

بهمن ماه ۱۳۸۸

ساختار الکترونی اتم

۳۷	۲-۱ نخستین تلاشها و مدلها
۳۸	الف (آزمایش راترفورد
۴۲	معلومات عمومی
۴۳	ب (فرضیه کوانتایی پلانک
۴۴	پ (اثر فتو الکتریک
۴۷	ت (اتم بوهر
۴۹	ث (ساختار اتم بر طبق مدل اتمی بوهر
۵۳	ج (طیف پرتو λ و عدد اتمی
۵۵	۲-۲ مکانیک کوانتومی
۵۵	الف (دوگانگی موج و ذره
۵۶	ب) اثبات تجربی فرضیه لویی دو بروی آزمایش دایس و ژرمر
۵۹	پ) اصل عدم قطعیت
۶۰	ت) مثالی برای تعیین وضعیت یک ذره
۶۱	ث) معادله شرودینگر
۶۶	ج) مکانیک موجی و احتمال وجود الکترون
۶۸	چ) شکلاوربیتالها
۷۱	ح) اتمهای چندالکترونی
۷۲	۲-۳ مشخصات درونی اتمها
۷۲	الف) آرایش اوربیتالها و جدول تناوبی
۷۸	ب) برانگیختگیو یونیدگی
۸۵	پ) تعیین ترازهای انرژی در مه‌ای سنگین تر از هیدروژن



ساختار الکترونی اتم

۱-۲ نخستین تلاشها و مدلها

۲-۲ مکانیک کوانتومی

۳-۲ مشخصات درونی اتمها

۲-۱ نخستین تلاشها و مدلها

مقدمه: نخستین اطلاع درباره چگونگی الکتریسته و ساختمان الکتریکی اتم در سال ۱۸۳۳ در نتیجه تحقیقات فاراده^۱ راجع به الکتریسته و مهاجرت بارهای الکتریکی عناصر از الکترودی به الکتروود دیگر حاصل گردید که در فصول آینده چگونگی آن بررسی خواهد شد. نتیجه کارهای فاراده به صورت زیر خلاصه می شود:

۱. وزن عنصر بخصوصی که بر روی یک الکتروود رسوب می نماید متناسب با مقدار بارهای الکتریکی است که فرم اکسیده این عنصر می گیرد.

۲. وزن مواد مختلفی که به ازای مقدار مشخصی الکتریسته رسوب کرده و یا به صورت گاز خارج شده و یا وزن مقداری از الکتروود که در محلول حل شده، متناسب با جرم مولکولی یا مضرب صحیحی از جرم مولکولی یا اکیوالان گرم است.

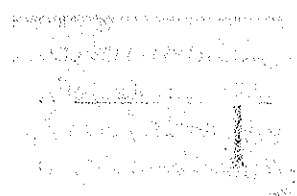
$$\left(\frac{\text{جرم مولکولی}}{\text{تغییر ظرفیت (تعداد الکترونهاي تعویض شده)}} = \text{اکیوالان گرم} \right)$$

فاراده بنیانگذار قوانین الکترولیز نتوانست نتیجه کاملی از تحقیقات خود بگیرد و فقط در جمله بخصوصی ارتباط پیوند شیمیایی و بار الکتریکی را خاطر نشان ساخت.

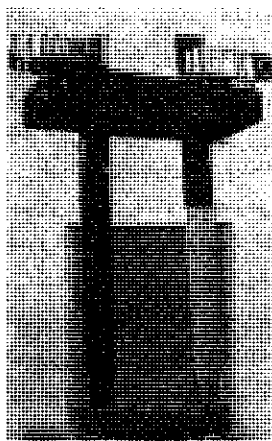
«بالاخره قانع شدم که نیروی جاذبه یا تمایل شیمیایی معمولی همان نیرویی است که به صورت الکتریکی سبب تجزیه یک ماده می شود، و یا باعث رسوب یک عنصر در کاتد می گردد».

استونی^۲ اولین کسی بود که در سال ۱۸۷۴ نام الکترون را به عنوان ذره بنیادی الکتریسته بیان کرد. با مطالعه، قابلیت هدایت الکتریکی گازها در فشار کم دلایل تجربی برای اثبات وجود الکترون بدست آمد. گازها معمولاً عایق الکتریسته بوده با وجود این، موقعی که تحت تأثیر میدان الکتریکی قوی و در تحت فشار بسیار کم (کمتر از ۰/۱ آتمسفر) قرار می گیرند مقاومت آنها کم شده، و جریان را هدایت می کنند، و از خود پرتوهای نورانی منتشر می سازند. اگر فشار گاز به 10^{-4} آتمسفر برسد و اختلاف پتانسیل برابر با ۵۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰ ولت باشد، محفظه شیشه ای محتوی گاز به طور خفیف فلورسانت می شود.

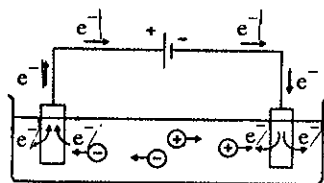
در سال ۱۸۹۰ پژوهندگان نشان دادند که فلورسانت حاصله در روی محفظه شیشه ای، نتیجه بمباران شیشه به وسیله پرتوهای کاتدی منتشره از کاتد می باشد که حامل بارهای منفی بوده، و به سوی الکتروود مثبت و یا جدار محفظه شیشه ای تابیده می شوند.



رسوب قلع در کاتد و آزاد شدن کلر در آن



رسوب مس در کاتد و انحلال آهن در آن



انتقال الکترون در ظرف الکترولیز باعث رسوب عنصر بر روی الکتروود می شود.

1. Michael Faraday (1791-1867) انگلستان 2. George Stoney (1826-1911) ایرلند

در سال ۱۸۹۷ تامسون^۱ با دو روش مختلف مقدار $\frac{e}{m}$ را محاسبه کرد و نتیجه گرفت که پرتوهای کاتدی عبارتند از الکترون و بالاخره میلیکان^۲ بار الکترون یا واحد بار الکتریکی را محاسبه نمود که مقدار آن (1.6×10^{-19} کولمب، یا $4/8 \times 10^{-10}$) می باشد.

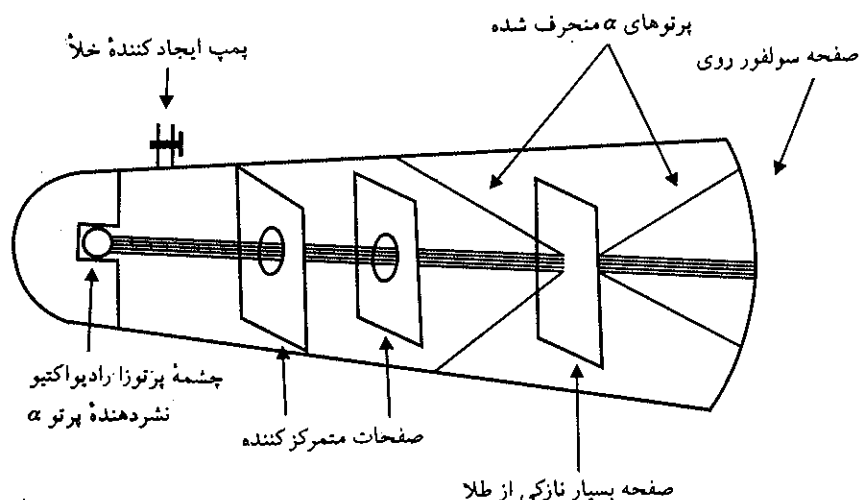
بعد از کشف الکترون و تعیین بار آن، دانشمندان شروع به تحقیق برای مشخص کردن ساختمان اتم کردند. تعیین ابعاد اتم به سهولت انجام می گیرد زیرا اگر حجم مولی یک جامد ($\frac{cm^3}{mol}$) را قسمت بر عدد آووگادرو کنیم به طور تقریب حجم اتمی عناصر در حدود 10^{-24} سانتیمتر مکعب بدست می آید، و از آنجا شعاع تقریبی اتم در حدود $10^{-8} = \sqrt[3]{10^{-24}}$ سانتیمتر است.

به عنوان مثال، اگر حجم یک مول مس برابر با 7.09 سانتیمتر مکعب باشد. حجم یک اتم آن برابر با $\frac{7.09}{6.02 \times 10^{23}}$ یعنی در حدود 1.17×10^{-23} سانتیمتر مکعب می باشد.

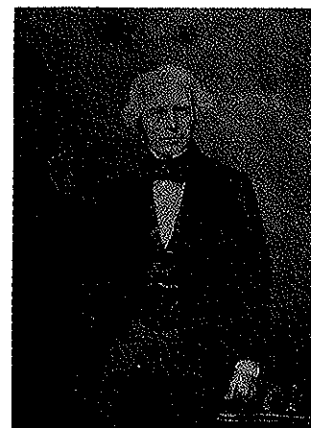
تامسون گمان می کرد که اتم کروی بوده و به طور یکنواخت بارهای مثبت به شعاع 10^{-8} سانتیمتر در داخل پراکنده و در محیط خارجی این کره بارهای منفی قرار دارند، و بارهای منفی و مثبت از نظر تعداد باهم مساوی بوده و لذا اتم از نظر خارجی خنثی می باشد. ولی این عقیده تامسون در سال ۱۹۱۱ رد شد، و راترفورد با آزمایش مشهور خود (انحراف ذرات α به وسیله ورقه نازکی از طلا) ثابت کرد که اتم ساختاری غیر یکنواخت داشته، هسته در مرکز متشکل از بارهای مثبت و به جرم زیاد و الکترونها به فاصله نسبی بینهایت زیاد در خارج هسته قرار دارند.

الف) آزمایش راترفورد

شکل (۱-۲) به طور خلاصه آزمایش معروف راترفورد یعنی شکست پرتو α را به وسیله صفحه نازک طلا نشان می دهد. آزمایشی که نتیجه آن اثر بسیار زیادی در پیدایش نظریه اتمی جدید داشت و سبب شناخت ساختار اتمی ماده گردید.



شکل (۱-۲) تصویری از دستگاه بکار برده شده در آزمایش راترفورد



فسار داده (۱۸۵۷-۱۷۹۱) شیمی و فیزیکدان بسیار مشهور انگلیسی شرح تحقیقات و اکتشافاتش آنقدر زیاد است که صفحات متعددی لازم دارد و در این مختصر ممکن نیست. در خانواده بی بضاعتی به دنیا آمد. پدرش آهنگر ساده ای بود زندگی خود و چهار فرزندش را به سختی تأمین می کرد. بنابرین فاراده در جوانی تحصیلات زیادی نکرد و به عنوان پادو در یک کتاب فروشی در لندن کار می نمود.

کاشف بسیاری از پدیده های شیمی و فیزیک و بخصوص در قلمرو الکترولیز و الکتریسته است. در سال ۱۸۳۲ نظریه و قوانین الکترولیز را بنیان گذاشت. اصول موتورهای برقی را او شناخت. اکتشافات او در سه جلد کتاب قطور به نام تحقیقات تجربی در الکتریسته در سالهای ۱۸۳۹ و ۱۸۴۴ و ۱۸۵۵ منتشر شده و نیز در سال ۱۸۵۹ کتاب تحقیقات تجربی در شیمی فیزیک را منتشر نمود. عضو انجمن سلطنتی لندن و عضو افتخاری آکادمی علوم پاریس بود تحقیقات و بخصوص جمله مشهور او کمک زیادی به شناخت ساختار اتمها کرد.

«بالاخره قانع شدم که نیروی جاذبه یا تمایل شیمیایی معمولی همان نیرویی است که به صورت الکتریکی سبب تجزیه یک ماده می شود، و یا باعث رسوب یک عنصر در کاند می گردد».



تومسن طبیعت ماده را مورد مطالعه قرار داده و بار الکترون را نسبت به جرمش با دستگاهی که خود ساخته بود به دست آورد. در سال ۱۹۰۶ برنده جایزه نوبل شد.

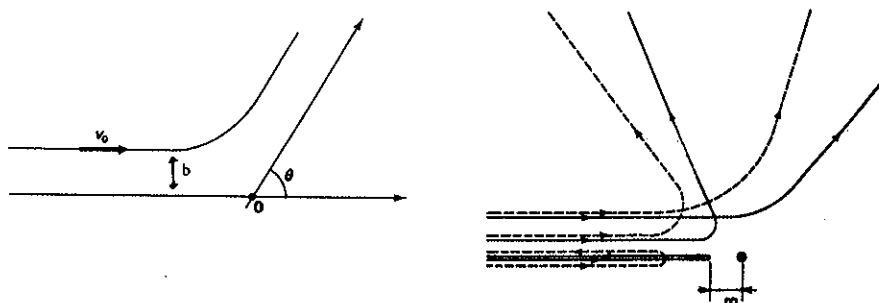


راترفورد در سال ۱۹۰۳ توجه بسیار مناسبی از پدیده پرتوزایی نمود و در سال ۱۹۰۹ نسبت $\frac{e}{m}$ ذرات α را بدست آورده و نشان داد که این ذرات از هسته اتم هلیوم دوبار یونیده درست شده‌اند.

در سال ۱۹۱۱ با آزمایش مشهور خود ثابت نمود که اتم ساختاری یکنواخت داشته هسته در مرکز و الکترون‌ها در اطراف آن مشابه سیارات اطراف خورشید در منظومه شمسی است. در سال ۱۹۱۹ اولین تبدیل اتمی مصنوعی را انجام داد و اتم ازت را تبدیل به اتم اکسیژن نمود. برنده جایزه نوبل ۱۹۰۸ و عضو و رئیس انجمن سلطنتی لندن بود.

یک دسته پرتو α به‌طور موازی بعد از متمرکز شدن به‌وسیله دو شکاف به سمت صفحه نازکی از طلا (به قطر 10^{-4} اتم) تابیده می‌شوند. انتشار زاویه‌ای ذرات منکسر شده را می‌توان به کمک شمارش نقاط درخشان تولید شده بر روی صفحه‌ای از روی سولفید مطالعه نمود. نتیجه حاصله از این آزمایش مفهوم جالبی دارد زیرا دلیل این امر که اغلب ذرات بدون انحراف از صفحه فلزی عبور و فقط تعداد محدودی از آنها منحرف می‌شوند و انحراف آنها از صفر تا 180° درجه می‌باشد، ساختار غیریکنواخت اتم را مشخص می‌نماید.

موقعی که راترفورد این آزمایش را برای اولین مرتبه انجام می‌داد، می‌دانست که ذرات α عبارتند از هسته اتم هلیوم و یا اتم هلیوم دو مرتبه یونیده به جرم اتمی ۴ و عدد اتمی ۲ و نیز توانست به کمک روش انحراف مغناطیسی (طیف‌نگار جرمی) سرعت ذرات α را اندازه بگیرد. بنابراین، برایش تعجب‌آور بود که ذره‌ای به سرعت $V = 1/6 \times 10^9 \text{ cm/sec}$ و جرم اتمی ۴ انحرافی به این اندازه تحمل نماید. لذا با خود گفت که اتم بایستی مرکز تجمع بارهای الکتریکی زیادی باشد، و نیز نتیجه گرفت که جرم جسمی که سبب انحراف ذره α می‌شود بایستی بسیار زیاد باشد، زیرا الکترون با جرم ناچیز خود کوچکترین اثری بر روی ذره α نداشته و نمی‌تواند سبب انحراف آن شود. مضافاً مشاهده این امر که فقط تعداد محدودی از ذرات α بشدت منحرف شده‌اند به او اجازه داد که فرض کند، نیروی الکتریکی و جرم بسیار زیادی در ناحیه بسیار کوچکی از حجم اتم متمرکز شده است (امروزه ثابت شده که چگالی هسته اتم در حدود 10^{14} گرم بر سانتیمتر مکعب است). عدم انحراف اغلب ذرات به علت دور بودن از این ناحیه می‌باشد. بنابراین، بر خلاف آنچه که تامسون فکر می‌کرد، اتم باید ساختاری غیریکنواخت داشته باشد، و با خود گفت چون الکترون‌های اتم در حجمی به شعاع 10^{-8} سانتیمتر وجود دارد لذا بارهای الکتریکی مثبت اتم باید در هسته‌ای بینهایت کوچک و در مرکز با جرمی بسیار زیاد متمرکز شده باشند. راترفورد فرض کرد که نیروی بین ذره α و هسته اتم باید از قانون کولمب (کولن) (قانون دافعه کولنی) پیروی کند و نشان داد که مسیر ذره α فکای منحرف شده نیز باید یک هذلولی به زاویه θ باشد که عبارتست از زاویه خارجی مجانب هذلولی و مربوط است به اشتباه در هدف‌گیری که آن را پارامتر خطا در مسیر نیز گویند و به b نمایش می‌دهند شکل (۲-۲).



شکل (۲-۲) مسیر ذرات α در حین عبور از کنار هسته‌ای به بار $+Ze$

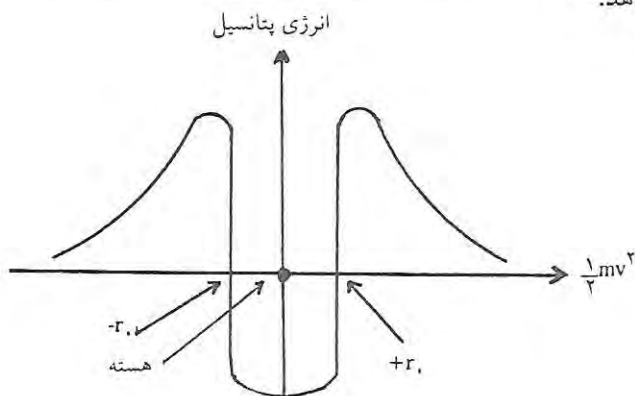
همانطور که از شکل استنباط می شود مقدار زاویه θ نسبت عکس با مقدار b دارد. هرچه b کوچکتر باشد زاویه انحراف بزرگتر و زمانی که b برابر صفر است زاویه انحراف برابر با 180° درجه می باشد یعنی ذره α درست در جهت عکس مسیر اولیه خود منحرف می شود. در این حالت راترفورد نتیجه گرفت و گفت که انرژی جنبشی اولیه ذره برابر با انرژی پتانسیل حاصله از نیروی دافعه کولنی است. نیروی دافعه کولنی بین ذره α و هسته اتم هدف برابر است با:

$$F = \frac{zZe^2}{r^2}$$

که در آن z عدد اتمی ذره α و Z عدد اتمی هسته هدف (طلا) و r فاصله بین پرتو α و هسته اتم طلا و e واحد بار الکتریکی (4.8×10^{-10} esu) است. در حالتی که مسیر ذره α عمود بر هسته اتم هدف یعنی $b = 0$ باشد بتدریج که ذره به هسته نزدیک می شود r کوچک و در نتیجه نیروی کولنی بیشتر شده و در اثر این نیرو انرژی جنبشی ذره α رفته رفته کم می شود ولی بر عکس بتدریج بر انرژی پتانسیل آن افزوده خواهد شد. در فاصله ای برابر با r_0 انرژی جنبشی ذره α برابر صفر و برعکس انرژی پتانسیل ذره ماکزیمم مقدار خود را خواهد داشت یعنی، انرژی پتانسیل حاصله از دافعه کولنی بر روی ذره α درست برابر با انرژی جنبشی اولیه این ذره شده و همین امر به راترفورد اجازه داد که فرمولی به صورت زیر بنویسد:

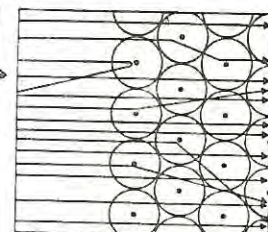
$$Ec = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{zZe^2}{r_0}$$

شکل (۲-۳) افزایش انرژی پتانسیل ذره α را در موقع نزدیک شدن به هسته بر حسب r نشان می دهد.



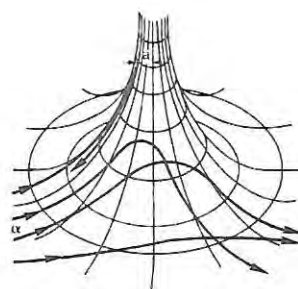
شکل (۲-۳) سد پتانسیل هسته در مقابل ورود یا خروج ذره α در دو بُعد $+r_0$ و $-r_0$ فاصله ذره α از مرکز هسته

ذره α که حدود 180° درجه تغییر مسیر داده است



هسته اتمهای طلا

نموداری از مسیر ذرات α موقعی که از صفحه نازک طلا عبور می کنند، از تمام ذرات عبور نموده فقط یکی به هسته نزدیک شده و حدود 180° درجه تغییر مسیر می دهد.



نموداری از سد پتانسیل هسته در مقابل ورود ذرات α در سه بُعد فضائی

اگر انرژی جنبشی ذره α بیشتر از انرژی پتانسیل حاصله از دافعه کولنی باشد، α به هسته برخورد کرده یا وارد در هسته می شود، و یا از آن می گذرد. در این حال گوییم که قانون کولن نقض گردیده است. ولی اگر انرژی جنبشی ذره α کمتر و یا برابر با انرژی پتانسیل حاصله از دافعه کولنی باشد ذره α تا فاصله ای برابر r_0 به هسته نزدیک و سپس برمی گردد. بنابراین، در حالتی که ذره α 180° درجه از مسیر اولیه خود منحرف شده می توانیم بگوییم که انرژی جنبشی اش در لحظه ای که به فاصله r_0 رسیده صفر و انرژی پتانسیلی برابر با $\frac{zZe^2}{r_0}$ کسب

کرده که بلافاصله این انرژی پتانسیل تبدیل به انرژی جنبشی می شود و ذره α را به عقب می راند یعنی، در واقع r_0 عبارتست از مینیمم فاصله ای که پرتو α می تواند به هسته اتم هدف نزدیک شود. راترفورد پیشنهاد کرد که می توان r_0 را به عنوان مبدأ شعاع هسته ای در نظر گرفت.

یک ذره α حاصل از تجزیه رادیوم (^{226}Ra) دارای $4/78$ میلیون الکترون ولت انرژی جنبشی است. یعنی:

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = 4/78 \times 10^6 \text{ ev}$$

که بر حسب ارگ برابر است با:

$$\frac{1}{2}mv^2 = 4/78 \times 10^6 \times 1/6 \times 10^{-12} = 7/65 \times 10^{-6} \text{ ارگ}$$

اگر عدد اتمی هدف مشخص باشد با استفاده از رابطه راترفورد می توان به سهولت مقدار r_0 را محاسبه نمود. به عنوان مثال، اگر هدف صفحه نازکی از فلز روی به عدد اتمی ۳۰ باشد، شعاع تقریبی هسته اتم روی به صورت زیر محاسبه می شود:

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{z \cdot Ze^2}{r_0}$$

$$r_0 = \frac{zZe^2}{E_c}$$

$$r_0 = \frac{2 \times 30 \times (4/78 \times 10^{-12})^2}{7/65 \times 10^{-6}} = 1/802 \times 10^{-12} \text{ Cm}$$

چون ذره α می تواند به فاصله 10^{-12} سانتیمتری هسته برسد، و باز با نیروی دافعه کولنی منحرف شود بنابراین، شعاع هسته اتم باید کوچکتر و یا حداکثر برابر با 10^{-13} سانتیمتر باشد.

آزمایشهای دیگری با ذرات α که انرژی جنبشی آنها بیشتر بوده، و به سوی هدفهایی از عناصر سبکتر پرتاب شده اند، نشان می دهد که اگر ذرات به فاصله $0/8 \times 10^{-12}$ سانتیمتری برسند دافعه کولنی و یا به عبارت دیگر سد پتانسیل هسته (شکل ۳-۲) شکسته می شود. این تجارب به ما اجازه می دهد که واحد شعاع هسته ای را 10^{-13} سانتیمتر بدانیم.

همانطوری که قبلاً گفتیم شعاع اتم برابر 10^{-8} و شعاع هسته 10^{-13} سانتیمتر است. اگر نسبت این دو را به هم بسنجیم متوجه می شویم که اتم در واقع توخالی می باشد، و بنابراین فرضیه تامسون مطرود گردیده، و بدین ترتیب اولین بیان تجربی برای شناخت ساختار اتم به وسیله راترفورد بیان گردید. و بالاخره ژان پرن^۱ ساختمان اتم را بدین صورت تعریف نمود که هسته در مرکز و به شعاع 10^{-13} Cm و الکترونها در خارج هسته در قشرهایی به شعاع نهایی 10^{-8} Cm بر روی مدارهایی قرار دارند. با وجود این ساختاری که بدین ترتیب به وسیله ژان پرن بیان شد خالی از اشکال نبود. بنا به کلیه اصول فیزیک کلاسیک^۲ (۱۹۱۱) اتم می بایستی ناپایدار باشد. اگر الکترونها در روی قشر بخصوصی مستقر باشند هیچگونه مانعی برای جذب آنها به هسته وجود ندارد و نیز اگر متحرک باشند بر طبق قوانین الکترومغناطیس مادام که الکترونها در حال حرکت هستند. اتم می بایستی از خود نور منتشر

چون ذره α می تواند به فاصله 10^{-12} سانتیمتری هسته برسد، و باز با نیروی دافعه کولنی منحرف شود بنابراین، شعاع هسته اتم باید کوچکتر و یا حداکثر برابر با 10^{-13} سانتیمتر باشد.

شعاع اتم در حدود 10^{-8} سانتیمتر است. شعاع هسته اتم در حدود 10^{-13} سانتیمتر است. واحد شعاع هسته را فرمی گویند. یک فرمی برابر است با:

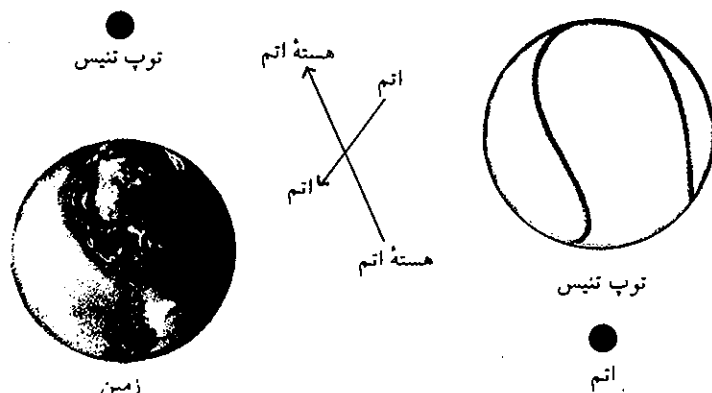
$$R_0 = 1/23 \times 10^{-13} F_m$$

شعاع هسته هر اتم از رابطه نظری تجربی زیر حساب می شود:

$$R = R_0 A^{1/3}$$

سازد. دو سال بعد بوهر^۱ سعی کرد که این مشکل را با تجزیه و تحلیل ساختمان اتم بر طبق نظریه کوانتایی انرژی که به وسیلهٔ ماکس پلانک^۲ (۱۹۰۰) بیان گردیده حل نماید.

معلومات عمومی



است. لذا نسبت حجم اتم به هسته آن:

$$\frac{V_{\text{اتم مس}}}{V_{\text{هسته اتم مس}}} = \frac{1/1 \times 10^{-23}}{6/3 \times 10^{-36}} = 2 \times 10^{12}$$

یعنی حجم اتم مس ۲ هزار میلیارد بار از حجم هسته‌اش بیشتر است. مثال ۲: محاسبه چگالی پروتون و یا نوترون:

هر مول پروتون و یا نوترون یک گرم وزن دارد، با توجه به عدد آووگادرو و اینکه شعاع آنها معادل با یک فرمی یعنی $R_0 = 1/33 \times 10^{-13}$ سانتیمتر است می‌توان نوشت:

$$V = \frac{4}{3} \times \pi \times R_0^3 \quad \text{حجم پروتون و یا نوترون}$$

$$V_p \approx V_n \approx 10^{-38} \quad \text{سانتیمتر مکعب}$$

$$D = \frac{M}{V} \quad \text{و چون چگالی عبارتست از حاصل بخش جرم بر حجم}$$

$$D_p \approx D_n = \frac{1}{6/02 \times 10^{-23} \times 10^{-38}} = 10^{14}$$

$$D_0 \approx D_n = 10^{14} \text{ g/cm}^3$$

یعنی یک سانتیمتر مکعب پروتون و یا نوترون بیش از صد هزار میلیارد گرم وزن دارد. بزرگی این عدد به حدی است که تصور آن در روی کره زمین غیر ممکن است زیرا چگالی آب یک گرم، سنگها و صخره‌ها حدود دو تا سه گرم، مس و آهن ۷ تا ۸ گرم، و سنگینترین فلزات که

یک اتم بی‌نهایت کوچک است: اتم در مقابل توپ تنیس همان اندازه کوچک است که توپ تنیس در مقابل کره زمین و اما رابطه اتم و هسته‌اش تقریباً به مثابه توپ تنیس و هسته اتم از یک سو و زمین (اتم) و هسته اتم (توپ تنیس) از سوی دیگر است.

شعاع اتم حدود 10^{-8} سانتیمتر و حال آنکه شعاع هسته از رابطه $R = R_0 A^{1/3}$ که رابطه نیمه نظری تجربی $R = R_0 A^{1/3}$ حجم به دست می‌دهد. که در آن R_0 واحد شعاع هسته‌ای و یا شعاع یک پروتون و یا نوترون و A عدد جرم هسته مورد نظر می‌باشد. R_0 معادل با $1/33 \times 10^{-13}$ سانتیمتر یا یک فرمی^۳ است.

مثال ۱: محاسبه شعاع و حجم هسته اتم مس و به دست آوردن نسبت حجم اتم آن به حجم هسته.

$$R = R_0 A^{1/3} = 1/33 \times 10^{-13} \sqrt[3]{64}$$

$$\text{سانتیمتر } R = 5/3 \times 10^{-13} \quad \text{شعاع هسته اتم مس}$$

$$V = \frac{4}{3} \pi \times R^3 \quad \text{حجم هسته اتم مس عبارتست از:}$$

$$V = \frac{4}{3} \times \pi \times (5/32 \times 10^{-13})^3$$

$$V = 6/3 \times 10^{-36} \quad \text{حجم هسته اتم مس سانتیمتر مکعب}$$

$$\text{قبلاً گفته شد حجم اتم مس برابر با } V = 1/1 \times 10^{-23} \text{ سانتیمتر مکعب}$$

1. Niels - Bohr (1885-1962) دانمارک

3. Enrico Fermi (1901-1954) ایتالیایی

فرمی وجود نوترنیوها را تشخیص داد و اولین واکنش شکست اتم اورانیم را به کمک نوترونهای کم انرژی انجام داد و در سال ۱۹۳۸ برندهٔ جایزهٔ نوبل فیزیک شد و در سال ۱۹۴۲ ساختن اولین راکتور اتمی را در شیکاگو سرپرستی نمود.

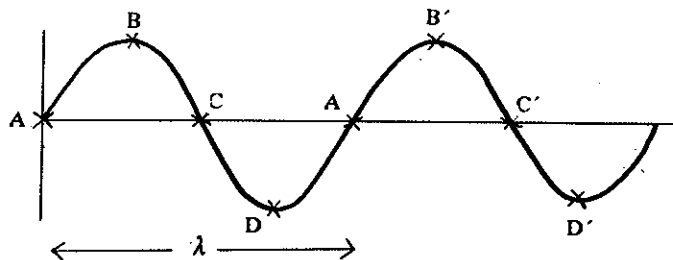
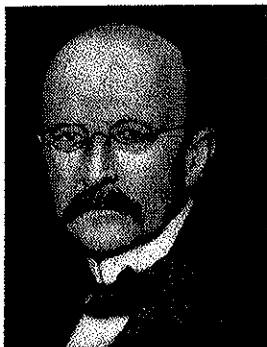
2. Max-Planck (1858-1947) آلمان

کوانتایی به تدریج تکمیل می‌شد این معما حل شد و دانشمندان و جرد ستارگان نوترونی و دارا بودن چگالی 10^{14} گرم در هر سانتیمتر مکعب را باور نمودند. در واقع این ستارگان از اجتماع نوترون‌ها که بدون فاصله در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند تشکیل شده‌اند، حجم آنها میلیون‌ها بار کوچکتر از حجم زمین و حال آنکه جرمشان (از $1/4$ جرم خورشید بیشتر) پانصد هزار بار بیشتر از جرم زمین است.^۱

خانواده پلاتین هستند $22/5$ گرم در هر سانتیمتر مکعب وزن دارند. به همین دلیل موقعیکه اختر فیزیک‌دانان چگالی ستارگان نوترونی را معادل با 10^{14} (گرم) در سانتیمتر مکعب به دست آوردند، مدت‌ها دانشمندان دیگر محاسبات آنها را غلط و غیرممکن می‌دانستند. زیرا فیزیک کلاسیک وجود حالتی فشرده‌تر از آنچه روی زمین دیده می‌شد، نمی‌توانست توجیه کند. بالاخره در سالهای ۱۹۲۲ تا ۱۹۲۷ که مکانیک

ب) فرضیه کوانتایی پلانک

یادآوری - یک موج با سرعت C منتشر می‌شود، و در هر لحظه تغییر محل آن را از A به A' طول موج گویند. تعداد فرکانس و یا بسامد یک موج را در ثانیه به ν نشان می‌دهند. طول موج مجموع برابر است با $\nu\lambda$ و لذا سرعت سیر موج $C = \nu\lambda$ خواهد بود.



شکل (۴-۲)

پلانک فیزیکدان آلمانی که در سال ۱۹۰۰ نظریه مشهور خود یعنی ناپیوسته بودن انرژی یا نظریه پیمانه‌ای (quanta) بودن آنرا ارائه داد. این نظریه بسیار بارور شد و پایه‌های فیزیک مدرن را تشکیل می‌دهد.

در جریان جنگ مهم اول و دوم جهانی رفتار پلانک به نحوی شایسته بود که به او محبوبیت جهانی داد. در سال ۱۹۱۸ جایزه نوبل فیزیک به او تعلق گرفت.

در سال ۱۸۶۷ ماکسول^۲ اظهار داشت که موجهای نوری طبیعت الکترومغناطیسی دارند. یعنی عبارتند از میدانهای الکتریکی و مغناطیسی که با فرکانس معینی در نوسان هستند.

در سال ۱۹۰۰ پلانک فرض کرد که هیچ دستگاه یا سیستم مکانیکی نمی‌تواند مقدار نامحدودی انرژی داشته باشد، بلکه باید دارای مقادیر مشخص و محدودی انرژی باشد. در گذشته فکر می‌کردند که یک موج الکترومغناطیسی به فرکانس ν از سطح جامدی که گرم شده منتشر می‌گردد، و این انتشار نتیجه نوسان گروههایی از اتمهای جامد با همان فرکانس می‌باشد. ولی پلانک فرض کرد که گروه اتمهایی که در گردش هستند نمی‌توانند به‌طور دلخواه انرژی نامحدودی داشته بلکه باید دارای مجموعه‌ای از $E = nh\nu$ انرژی باشند. در این رابطه n عبارتست از عددی کامل و مثبت، ν فرکانس اتمهای نوسان کننده و h مقداری ثابت است. این رابطه به نام فرضیه کوانتایی پلانک^۳ معروف می‌باشد.

به‌هر حال این فکر نمی‌توانست قابل قبول باشد مگر اینکه آزمایشها صحت آن را

۱. برای اطلاعات بیشتر مراجعه شود به کتاب ستارگان، زمین و زندگی نایاب نگارنده.

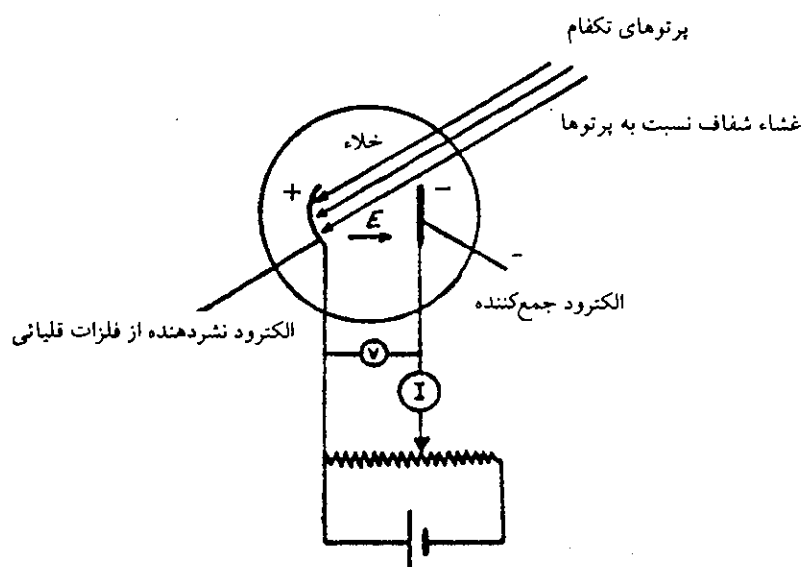
۲. Joms - Clerk - Maxwell (1831-1879) اسکاتلند

۳. quanta (لغت لاتین quantum) مقداری ناگسسته مشخص و محدود که تحت آن پرتوها دفع یا جذب آنها می‌شوند. در فارسی پیمانه تعبیر می‌شود quantique صفت توصیفی quanta پیمانه‌ای می‌باشد.

تضمین کنند. اولین موضوعی که مورد تحقیق قرار گرفت طبیعت نور بود. اگر شرایط زیر را قبول کنیم یعنی نوسان کننده از خود پرتوهایی از انرژی یا امواج الکترومغناطیس به صورت غیردائمی منتشر کند، انرژی این نوسان کننده به ازای هر انتشار از $nh\nu$ به $h\nu$ (۱) می‌رسد. بنابراین، نور از واحدهای مشخص و محدودی از انرژی به صورت $h\nu$ تشکیل گردیده است. خوشبختانه این عقیده بلافاصله مورد استعمالی پیدا نمود و اینشتاین^۱ به کمک اثر فوتو الکتریک توانست بر این فرضیه صحه بگذارد.

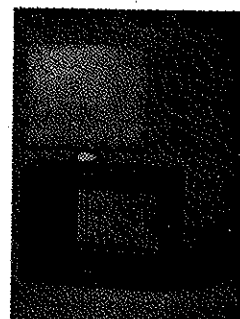
پ) اثر فوتوالکتریک The photoelectric effect

در سال ۱۹۰۲ می‌دانستند که یک سطح فلزی صیقلی تحت تأثیر نور، الکترون تولید می‌کند: شکل (۲-۵). پدیده فوتو الکتریک تعجب آور نبود و مطابق نظریه کلاسیک عمل نور قابل قبول بود یعنی، انرژی موج الکترومغناطیسی می‌توانست یک الکترون از سطح فلز جدا نماید. با وجود این، با فرضیه موجی بودن نور مطابقت نمی‌کرد، و یا به عبارت دیگر نظریه موجی نور به طور کلی قادر به توجیه این عمل نبود. در پدیده فوتوالکتریک باید به موارد زیر توجه داشت:



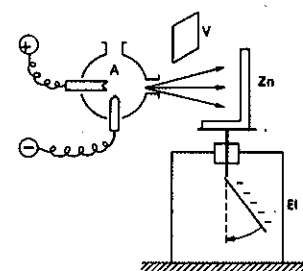
شکل (۲-۵) یک سلول فوتوالکتریک

- ۱- برای منتشر شدن تعداد الکترون فرکانس نور باید از یک مقدار حداقل بیشتر باشد. اگر تعداد الکترونها منتشر شده را در محور عرضها و فرکانس نور را در محور طولها ببریم منحنی (۲-۶) حاصل می‌شود، در این منحنی، ν_0 عبارت از فرکانس حداقل یا فرکانس بحرانی برای جدا کردن الکترون از قشر الکترونی فلز است.



شکل یک الکتروسکوپ (برق‌نما)

آزمایش (هرتز) برای اثبات پدیده فوتو الکتریک



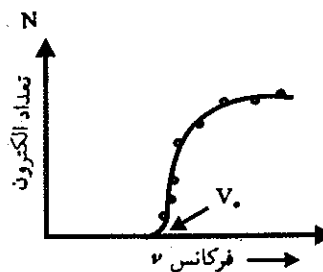
صفحه فلزی ساخته شده از فلز روی (Zn) که به نازکی صیقلی شده است را به میله فلزی الکتروسکوپ جوش داده و مجموع را به وسیله بار منفی باردار می‌کنیم. دو صفحه الکتروسکوپ (EL) از هم جدا می‌شوند.

حال اگر صفحه روی را به وسیله یک جرقه الکتریکی روشن کنیم دو صفحه به هم نزدیک می‌شوند. مفهوم آن اینست که بارهای منفی از الکتروسکوپ خارج شده‌اند. حال جرقه را قطع کرده و دوباره الکتروسکوپ را بار دیگر به وسیله بارهای منفی باردار می‌کنیم و در مقابل صفحه روی (Zn) یک شیشه (V) قرار می‌دهیم.

اگر دوباره جرقه قوس الکتریکی را روشن کنیم صفحات الکتروسکوپ از هم جدا نمی‌شوند. زیرا شیشه مانع از نفوذ پرتوهای فرابنفش قوس شده است. بقیه در صفحه بعد

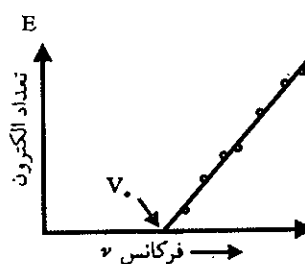
۱. Albert - Einstein (1879-1955) آلمان

یعنی برای کندن الکترون از صفحه فلز روی نور معمولی کافی نیست. ولی بر عکس قلیایی در نور مرئی هم الکترون از دست می دهند همانگونه که در شکل (۲-۵) متن مشاهده می شود. اگر در آزمایش فوق به جای فلز روی، آهن یا مس را به کار ببریم حتی با جرقه الکتریکی و یا لامپ متشکل از بخارات جیوه نیز الکترون از دست نمی دهند بلکه در مورد آنها باید از پرتوهای X یا γ استفاده نمود تا الکترون از دست بدهند. در موقع مطالعه انرژی یونش علت آنرا خواهید شناخت.



شکل (۲-۶) افزایش تعداد الکترونها بر حسب نمو فرکانس نور

۲- انرژی جنبشی الکترونها با افزایش فرکانس نور افزوده می شود. اگر انرژی الکترونهای حاصل از عمل فوتوالکتریک را در محور عرضها و فرکانس نور را در محور طولها ببریم، ملاحظه می شود که با اضافه شدن فرکانس نور انرژی الکترونها بیشتر می شود: شکل (۲-۷)



شکل (۲-۷) افزایش انرژی الکترونها بر حسب نمو فرکانس نور

۳- شدت نور تغییری در انرژی جنبشی الکترونها نمی دهد بلکه تعداد آنها را زیاد می کند. نظریه موجی نور نمی توانست تغییرات انرژی جنبشی الکترونها را بر حسب فرکانس، و نه وجود فرکانس آغاز یا فرکانس بحرانی را جواب دهد، و به علاوه نظریه موجی پیش بینی می کرد که انرژی جنبشی الکترونها باید با اضافه شدن شدت نور افزوده شود و حال آنکه این موضوع با عمل مغایرت داشت.

در سال ۱۹۰۵ اینشتاین گفت، اگر قبول کنیم که نور از ذراتی مشخص به نام فوتون و به انرژی $h\nu$ تشکیل شده است، می توان عمل فوتوالکتریک را توجیه کرد، بدین صورت که یک فوتون به فرکانس ν و به انرژی $h\nu$ مقداری از انرژی خود را به یک الکترون می دهد. یک مقدار از این انرژی ϵ صرف شکستن نیروی پیوند الکترون فلز می شود و الکترون جابجا شده بقیه انرژی فوتون را به صورت انرژی جنبشی با خود می برد، و طبق قانون بقای انرژی خواهیم داشت:

$$h\nu = \epsilon + \frac{1}{2} m v^2$$

مقداری از انرژی فوتون صرف شکستن نیروی پیوند الکترون فلز می شود این مقدار انرژی را انرژی یونش اتم گویند.

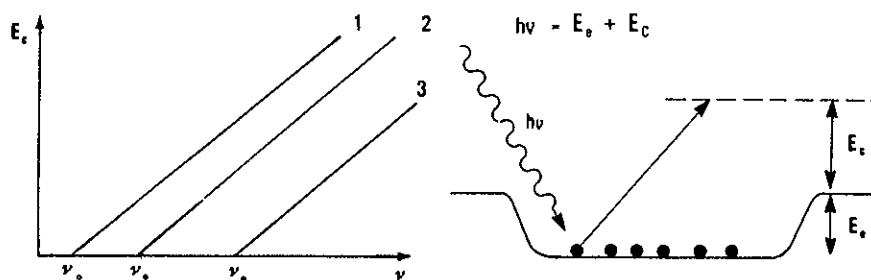
بنابراین ϵ مقدار مینیمم انرژی است که فوتون بایستی داشته باشد تا الکترون را از اتم فلز جدا نماید. اگر ϵ را بر حسب فرکانسش بنویسیم، یعنی $\epsilon = h\nu_0$ رابطه به صورت زیر در خواهد آمد:

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2}mv^2$$

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - h\nu_0$$

و در روی منحنی دیدیم که انرژی الکترون بر حسب فرکانسش تولید خط مستقیمی می نمود که شیبش برابر بود با ثابت پلانک و محور X ها را به ازای $h\nu_0$ قطع می کرد، و اینکه با اضافه شدن شدت نور تعداد الکترونهای زیاد می شوند. باید متذکر شد که شدت نور بستگی به تعداد فوتونها ($nh\nu$) دارد یعنی، هرچه n بزرگ باشد شدت نور بیشتر و در نتیجه تعداد فوتونهایی که به الکترون اتمها برخورددهاند بیشتر خواهد شد.

برای فلزات مختلف فرکانس بحرانی متفاوت از هم می باشد زیرا پیوستگی الکترونهای آنها به اتمشان متفاوت از یکدیگر است. شکل زیر فرکانس بحرانی را برای سه فلز مختلف بر حسب انرژی جنبشی الکترونهای داده است. ۱ و ۲ و ۳ به ترتیب سه فلز متفاوت می باشند.



شکل (۷-۲) مکرر افزایش انرژی الکترونهای بر حسب نمو فرکانس نور و در مورد سه فلز متفاوت ۱ و ۲ و ۳

$$\nu_0 = \frac{E_0}{h} = \frac{118/5 \times 4/18 \times 10^7 \times 10^3}{6/02 \times 10^{23} \times 6/62 \times 10^{-27}}$$

$$\nu_0 = 1/24 \times 10^{15} \text{ Cycle / Sec}$$

فرکانس بحرانی
ثابت

$$2) \lambda = \frac{c}{\nu_0} = \frac{3 \times 10^8}{1/24 \times 10^{15}} = 2/42 \times 10^{-5}$$

$$\lambda = \frac{2/24 \times 10^{-5}}{10^{-8}} = 2420 \text{ Å}$$

طول موج بر حسب آنگستروم

حل تمرین (۲-۲):

$$h\nu = E_t \quad \nu = \frac{c}{\lambda}$$

$$E_t = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6/22 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^8}{2800 \times 10^{-8} \times 1/6 \times 10^{-12}}$$

تمرین (۲-۱) برای یونیده کردن اتم سدیم ۱۱/۸۵ کیلوکالری بر مول انرژی لازم است.

۱. فرکانس بحرانی برای کندن الکترون از سطح فلز سدیم را حساب کنید.

۲. طول موج نور لازم را مشخص نمایید.

تمرین (۲-۲) هنگامی که نور با طول موج 2800 Å به فلز پتاسیم می تابد الکترون با انرژی 0.2 eV از سطح فلز به خارج منتشر می شود. انرژی پیوند الکترون ظرفیت پتاسیم و طول موج بحرانی برای کندن الکترون از سطح فلز چقدر است؟

حل تمرین (۲-۱):

$$1) E_0 = \frac{118/5 \times 4/18 \times 10^7 \times 10^3}{6/02 \times 10^{23}}$$

$$E_0 = h\nu_0$$

انرژی لازم برای یونیده کردن یک اتم سدیم بر حسب ارگ

$$\epsilon_0 = \frac{hc}{\lambda_0} = \frac{6/62 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^8 \times 10^8}{4/23 \times 10^{-12}}$$

$\lambda_0 = 2930 \text{ \AA}$ طول موج بحرانی برای کندن الکترون از اتم پتاسیم

$$Et = 4/23 \text{ ev}$$

انرژی مجموع نور تابیده شده

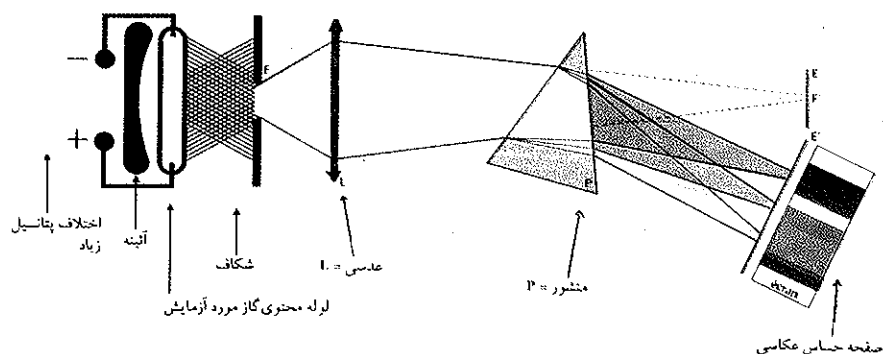
$$Et = h\nu = \epsilon_0 + \frac{1}{2} m v^2 \Rightarrow 4/23 = \epsilon_0 + 0/2$$

$$\epsilon_0 = 4/23 \text{ ev}$$

انرژی پیوند الکترون در اتم پتاسیم

ت) اتم بوهر The Bohr atom

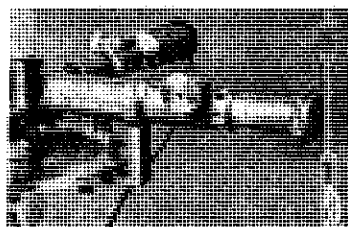
کارهای بوهر که متکی بر فرضیه کوانتایی، در مورد ساختار اتم بود در آغاز با موفقیت بسیار روبه‌رو گردید. با وجود این، فرضیه بوهر زیاد هم صحیح نبود و ۱۲ سال بعد از انتشار مطرود گردید. ولی همین فرضیه بوهر بود که توانست موزلی^۱ را در تحقیقاتش برای تعیین ساختمان اتم کمک نماید. نظریه بوهر اجازه می‌دهد که نشر نور یا طیف اتمی را بیان نماییم. شکل (۲-۸) دستگاهی است که می‌توان به کمک آن طیف اتمی عناصر را به دست آورد. منبع نورانی تشکیل شده است از لوله‌ای که در داخل آن گاز مورد مطالعه را در فشار کم و تحت اختلاف پتانسیل زیاد قرار داده‌اند.



شکل (۲-۸) تصویری از طیف نگار نور مرئی

طیف هیدروژن: بمباران مولکولهای گاز به وسیله الکترونهاى منتشره از کاتد در داخل محفظه شیشه‌ای، مولکول هیدروژن را تجزیه کرده و تولید اتم هیدروژن می‌نماید. عده‌ای از این اتمها مقداری انرژی جذب کرده، و بلافاصله به صورت پرتوهای نورانی انرژی اضافی خود را دفع می‌کنند (از فرابنفش تا زیر قرمز). نورهای عبور کرده از شکاف به منشور تابیده، و در آنجا تفکیک شده، و هر دسته از نورها بر حسب فرکانس خود به صورت خطوطی به شیشه حساس عکاسی می‌تابند (شکل ۲-۸). این دستگاه را طیف نگار (اسپکتروگراف) گویند که در سال ۱۸۸۵ بالمر^۲ با مطالعه گاز هیدروژن مشاهده کرد که می‌توان فرکانس منتشره به وسیله اتمهای هیدروژن را به وسیله فرمول زیر توجیه نمود.

$$\nu = \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right) \times 3/29 \times 10^{15} \text{ Cycles / Sec} \quad \left(\frac{299}{\text{ثانیه}} \right)$$



نوعی طیف نگار با منشور و لوله‌ای محنتی گاز هیدروژن

1. Moseley (1887-1915) انگلستان

2. Balmer (1825-1895) سوئیس

فرمول بالمر را می‌توان به صورت زیر خلاصه نمود:

چون $c = \nu \lambda$ لذا به جای ν می‌توان نوشت:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

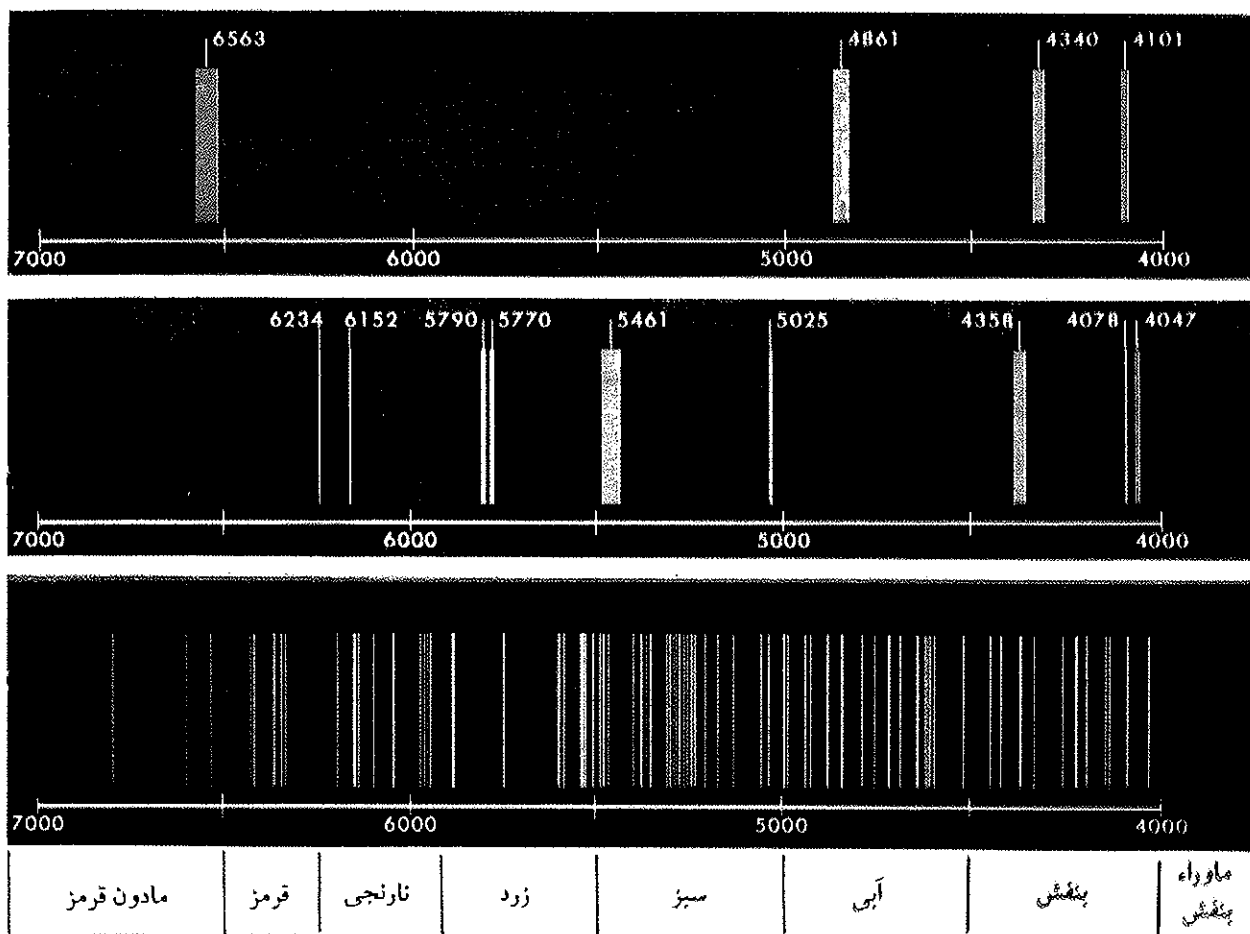
$$\frac{c}{\lambda} = 3/29 \times 10^{15} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{3/29 \times 10^{15}}{c} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

مقدار ثابت $\frac{3/29 \times 10^{15}}{c}$ را ثابت ریذبرگ^۱ گویند و به r_H نمایش می‌دهند. اندیس H مشخص کننده هیدروژن و منظور بیان ثابت ریذبرگ برای طیف اتم هیدروژن می‌باشد. بنابراین، می‌توان نوشت:

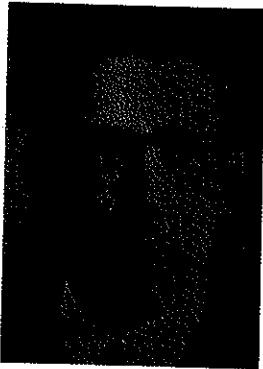
$$\frac{1}{\lambda} = r_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

که در آن n عددی کامل و بزرگتر و یا حداقل برابر با ۳ و مقدار r_H مساوی $r_H = 109677/76$ می‌باشد.



شکل (۹-۲) طیف خطی چند عنصر (۱) طیف خطی هیدروژن (۲) طیف خطی هلیوم (۳) طیف خطی اورانیم خطوط بر حسب آنگسترم A° داده شده است. $A^\circ = 10^{-8} \text{ cm}$. محل نورهای مرئی نیز مشخص شده است.

1. Rydberg (1854-1919)



بوهر (۱۹۶۲-۱۸۸۵) فیزیکدان دانمارکی یکی از شاگردان تامسون و سپس رانر فورد بود و چندی بعد خود یکی از دانشمندان بسیار شناخته شده جهان گردید. زیرا مدل اتمی او کمک بسیاری به توسعه مکانیک موجی نمود و با وجود آنکه ساختار اتمی او فقط ۱۲ سالی از نظر علمی مورد قبول همگان بود با وجود این، این مدل هنوز هم برای تفهیم ساختار اتم در مدارس تدریس می شود. شکل اتمی او بسیاری از پدیده های فیزیکی و شیمی را تفسیر نموده و خواص تناوبی عناصر را به خوبی توجیه می نماید و به همین دلیل سبب پیشرفت فراوانی در شناخت طبیعت ساده شد. بوهر در سال ۱۹۲۳ تحقیقات خود را معطوف به هسته اتم نمود و مدل قطره ای هسته را پیشنهاد کرد و همین مدل توجیه کننده واکنش شکست اتم اورانیم ۲۳۵ به وسیله نوترون است. در جنگ دوم جهانی به علت مخالفت با نازیها به آمریکا مهاجرت نمود و در ساختن اولین نیروگاه اتمی نقش مهمی داشت.

در موقع تشکیل طیف هیدروژن مشاهده می شود که طیف متشکل از خطوطی است بسیار نازک با رنگهای مختلف که با نوارهای پهن و سیاه از یکدیگر مجزا شده اند و بر خلاف طیف خورشید، طیف هیدروژن منقطع و به صورت زیر می باشد. دلیل وجود خطوط طیف هیدروژن بعد از مطالعه ساختمان اتم طبق نظریه بوهر برای ما روشن خواهد شد. اینک به بیان فرضیه های بوهر و تشریح مدل اتمی بوهر می پردازیم.

بوهر اتم هیدروژن را طوری تصور نمود تا بتواند تفسیر کند، چرا فرکانس پرتوهای منتشره از اتمها از فرمولی به این سادگی تبعیت می کنند. دلایل وی به صورت زیر خلاصه می شود:

۱. الکترون در یک اتم فقط در حالتی وجود دارد که دارای حرکت بخصوص و مشخص و محدودی باشد. این حالت را حالت ساکن Stationary State گویند. الکترون در هریک از حالات ساکن انرژی بخصوص و محدودی دارد.

۲. موقعی که الکترون از یک حالت با انرژی بیشتر به حالتی با انرژی ضعیف تر انتقال می یابد، اتم از خود یک کوانتا پرتو با انرژی برابر $h\nu$ منتشر می کند، که $h\nu$ عبارت از اختلاف انرژی بین دو حالت است.

۳. موقعی که الکترون در یکی از حالات فوق وجود دارد، می تواند بر روی مدار^۱ بخصوصی در اطراف هسته، حرکت دورانی داشته باشد.

۴. حالت حرکتی ممکن برای الکترون، حالتی هستند که به ازای آنها اندازه حرکت زاویه ای angular momentum^۲ الکترون مضرب صحیحی از $\frac{h}{2\pi}$ باشد. یعنی اندازه حرکت زاویه ای الکترون ثابت است.

ث) ساختار اتم بر طبق مدل اتمی بوهر

از نظریه بوهر می توان نتایج زیر را گرفت:

پایداری مدار الکترونی از نظر مکانیک این است که نیروی گریز از مرکز حاصله از اندازه حرکت دورانی با نیروی جاذبه کولنی بین الکترون و هسته برابر شود یعنی:

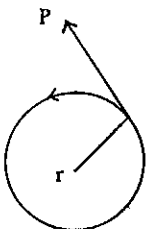
$$(Coulomb\ force = Centrifugal\ force)$$

$$(۲-۱) \quad \frac{ze^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad (\text{نیروی گریز از مرکز})$$

در این فرمول m و v به ترتیب عبارتند از جرم و سرعت الکترون، z عبارت است از تعداد بارهای هسته و e واحد بنیادی بار الکتریکی و r فاصله بین هسته و الکترون است. با ساده کردن عبارت فوق داریم:

$$(۲-۲) \quad \frac{ze^2}{r} = mv^2$$

در فرضیه چهارم بوهر اندازه حرکت زاویه ای $(p \times r)$ می باشد که در آن p عبارتست از



۱. مدار Orbit- در لاتین Orbita به معنای خط دورانی است. اوربیتال صفت توصیفی اربیت می باشد که در

فارسی اغلب به نام لانه و در مورد وضع الکترون در اتم به نام مدار الکترونی ترجمه شده است.

۲. اندازه حرکت زاویه ای حاصل ضرب مقدار حرکت (P) در شعاع مسیر برای جسمی که چرخش دایره ای دارد، اندازه حرکت زاویه ای نامیده می شود. اندازه حرکت زاویه ای یک سیستم ذره ای مقادیر متوالی داشته و مقادیر آن عبارت از ضربایی کامل و عددی صحیح از ثابت پلانک (h) می باشند.

مقدار حرکت یعنی جرم الکترون ضربدر سرعتش: $P = mv$ و نیز r فاصله الکترون از هسته می باشد.

$$p = mv$$

$$mv r = n \frac{h}{2\pi} \quad (2-3)$$

یعنی اندازه حرکت زاویه ای الکترون باید مضرب صحیحی از $\frac{h}{2\pi}$ باشد که در فرمول $n = 1, 2, 3, \dots$ عبارتست از مضرب صحیح. h عبارتست از ثابت پلانک 6.6×10^{-27} ژانیه. ارگ (sec.erg) اگر در روابط (2-2) و (2-3) مقدار v را حذف کنیم خواهیم داشت:

$$r = \frac{n^2 h^2}{(2\pi)^2 m z e^2} \quad n = 1, 2, 3 \quad (2-4)$$

بنابراین الکترون می تواند در روی مدارهای بخصوصی که شعاع آنها به وسیله رابطه (2-4) داده شده اند وجود داشته باشد. حال اگر مجموع انرژی الکترون یعنی انرژی جنبشی $(\epsilon = \frac{1}{2} mv^2)$ و انرژی پتانسیل $E_p = -\frac{ze^2}{r}$ را در نظر بگیریم خواهیم داشت:

$$E = \frac{1}{2} mv^2 - \frac{ze^2}{r} \quad (2-5)$$

اگر طرفین رابطه (2-2) را ضربدر $\frac{1}{r}$ کنیم و به جای $\frac{1}{2} mv^2$ مساویش یعنی $\frac{1}{r} \times \frac{ze^2}{r}$ را در رابطه (2-5) بگذاریم:

$$E = \frac{1}{r} \times \frac{ze^2}{r} - \frac{ze^2}{r} = -\frac{1}{r} \times \frac{ze^2}{r} \quad (2-6)$$

و اگر مقدار r را که در رابطه (2-4) به دست آمده در رابطه (2-6) قرار دهیم:

$$E = \frac{-2\pi^2 m z^2 e^4}{n^2 h^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

این رابطه نشان می دهد که بنا به نظریه بیان شده در فوق فقط انرژی محدودی به الکترون در داخل یک اتم می توان نسبت داد.

شکل (2-10) ترازهای انرژی ممکن برای ساده ترین اتمها یعنی هیدروژن ($z=1$) را نشان می دهد. با یک نگاه می توان دریافت که انرژی الکترون در هر تراز مربوط به ارزش n می شود. انرژی هر تراز منفی است زیرا انرژی هر الکترون در هر اتم کمتر از انرژی الکترونها آزاد است. برای یک الکترون آزاد و در حال سکون انرژی را صفر فرض می کنیم، پایین ترین تراز انرژی یک اتم در حالی است که $n=1$ و به ترتیب که عدد کوانتایی n اضافه می شود، مقدار منفی E کوچکتر می گردد. مادامی که $n=\infty$ است، $E=0$ و این در حالی است که اتم یونیده شده یعنی الکترونی ندارد و الکترون از هسته با یک فاصله بینهایت جدا شده است.

بنابر دومین فرضیه بوهر انرژی فوتونها منتشره به وسیله یک اتم باید مساوی با اختلاف انرژی بین دو تراز باشد. برای اینکه مقدار انرژی فوتون منتشره مثبت باشد:

۱. باید الکترون از تراز بالا به تراز پایین تر نقل مکان نماید.
۲. در رابطه انرژی قدر مطلق انرژی هر تراز را قرار می دهیم.

از چهار نظریه بوهر، اولی و دومی کاملاً درست و مطابق با نظریه مدرن کوانتومی هستند، چهارمین فرضیه نیز تا اندازه ای صحیح است. اندازه حرکت زاویه ای الکترون ثابت می باشد، ولی نه کاملاً آنطور که بوهر پیشنهاد کرده است. به هر حال سومین نظریه کاملاً نادرست و در نظریه جدید کوانتومی نمایان نمی گردد.

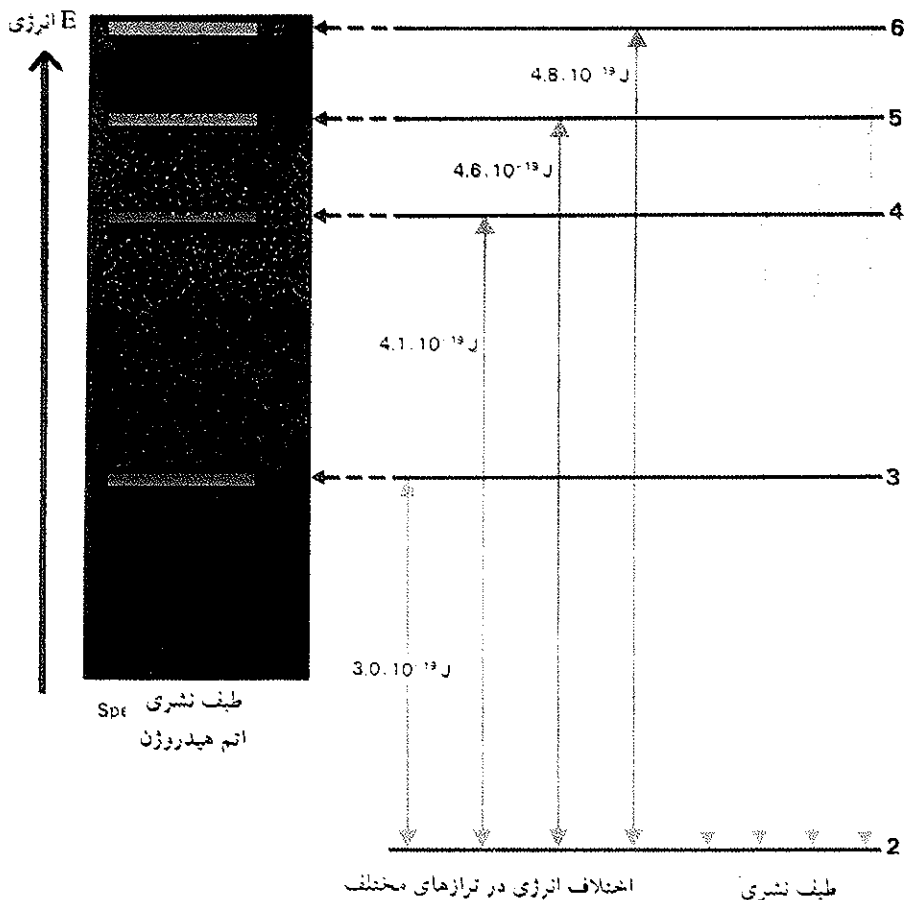
h را ثابت پلانک گویند و ارزش آن بر حسب ژول برابر است با: $h = 6.62 \times 10^{-34}$ ژانیه در ژول

اگر انرژی تراز نهایی n_i و به ترتیب شماره ترازهای آغازی و پایانی باشند به طوری که:

$$n_i > n_f$$

$$h\nu = |E_f - E_i| = \frac{2\pi^2 m z^2 e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$\nu = \frac{2\pi^2 m z^2 e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

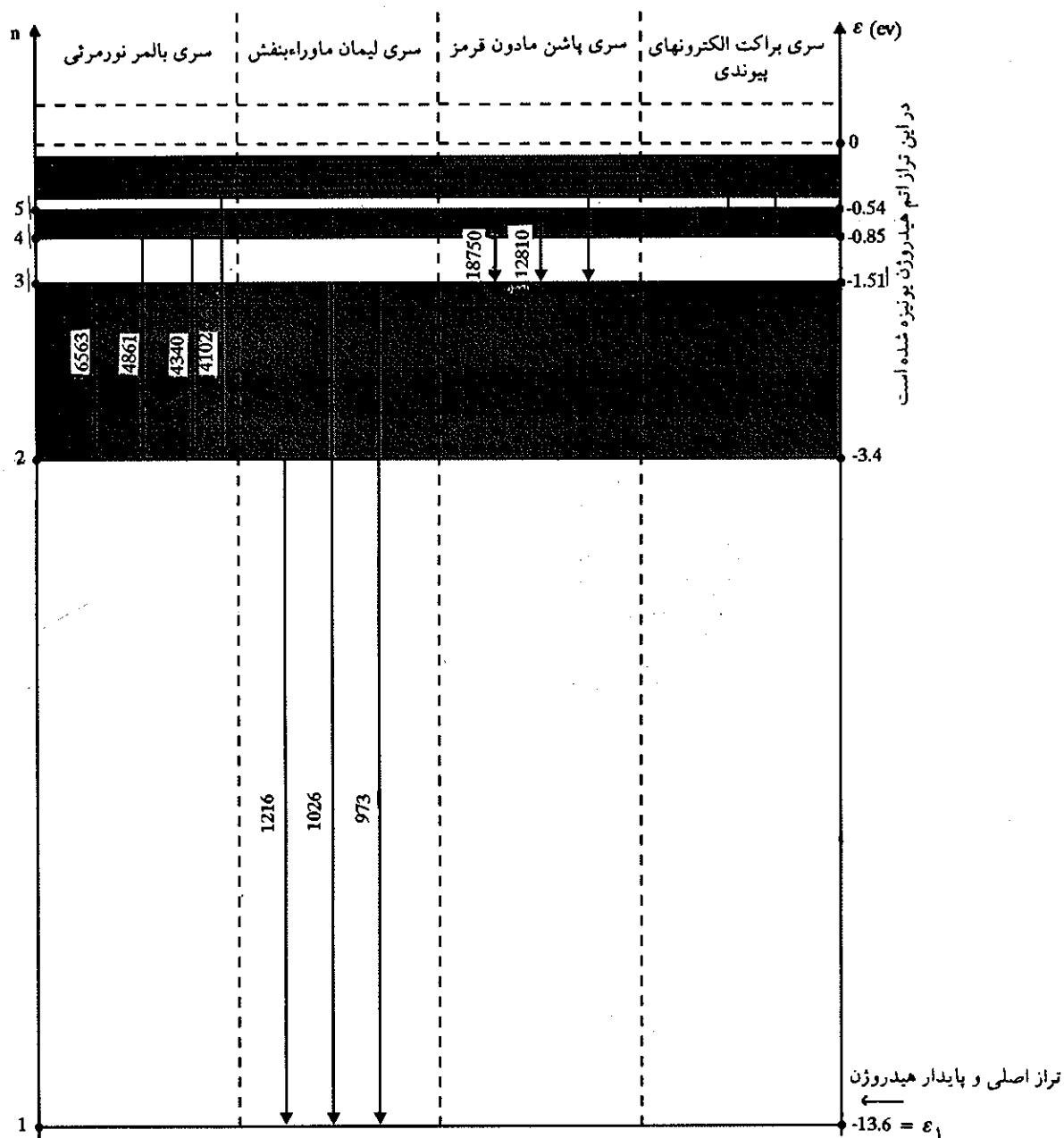


شکل (۱۰-۲) طیف نشری اتم هیدروژن در نور مرئی (سری بالمر Balmer) و اختلاف انرژی هر تراز بر حسب ژول

اگر فرض کنیم $n_f = 2$ و مقدار ثابت خارج از پرانتز را حساب کنیم مشاهده می‌کنیم که فرمول تجربی بالمر در مورد اتم هیدروژن کاملاً درست بوده است.

$$\nu = \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n_i^2} \right) \times 3/29 \times 10^{15} \text{ Cycles/sec}$$

و یا به عبارت دیگر فرضیه بوهر با طیف اتم هیدروژن مطابقت دارد و نیز اگر فرض کنیم که عدد کوانتایی تراز پایانی برابر با یک باشد، فرمول بوهر یک سری خطوط در طیف پیش‌بینی می‌کند که عبارتند از: انتقال ترازهای $n_i \geq 2$ به تراز $n_f = 1$ و یا اگر $n_f = 3$ باشد می‌توان یک سری خطوط در طیف اتم مشاهده نمود در این حال $n_i \geq 4$ است. شکل (۱۱-۲) انتقالهای پیش‌بینی شده بین ترازهای مختلف را نشان می‌دهد.



شکل (۱۱-۲) انتقال الکترون اتم هیدروژن از ترازهای بالا به ترازهای پایین

فرمول بوهر را برای اتمهای دیگر که یک الکترون دارند مثل (He^+ و Li^{++}) استعمال کرده و مشاهده کرده‌اند که پیش‌بینی بوهر مربوط به طیف هیدروژن کاملاً درست بوده است. کلیه اتمهایی که تبدیلاتی از تراز دوم به تراز اول تحمل می‌کنند از خود فوتونی به انرژی $h\nu$ منتشر می‌سازند و دسته فوتونهایی که بدین ترتیب منتشر شده‌اند هم انرژی (تک انرژی) بوده و فرکانس آنها عبارتست از:

$$\nu_1 = \frac{2\pi^2 m z^2 e^4}{h^3} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right)$$

و به همین ترتیب فرکانس پرتوهای هم انرژی (تک انرژی) برای ترازهای دیگر عبارتست از $n=3, 4, 5, \dots$ به نحوی که:

$$\nu = \frac{2\pi^2 m z^2 e^2}{h^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \quad n=3, 4, 5, \dots$$

رابطه فوق را می توان بر حسب تعداد موجهای مربوطه اش به صورت زیر نوشت:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad \bar{\nu} = \frac{2\pi^2 m z^2 e^2}{ch^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

و بدین ترتیب اگر مقدار ثابت قبل از پرانتز را حساب کنیم، ارزش عددی آن تقریباً معادل ارزش عدد R_H (ثابت ریدبرگ) حاصله از تجربه است.

$$\text{نظری} \quad R_H = \frac{2\pi^2 m z^2 e^2}{ch^2} = 109740 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{تجربی} \quad R_H = 109677/76 \text{ cm}^{-1}$$

همانطوری که قبلاً گفته شد بمباران مولکولهای گاز هیدروژن به وسیله الکترونهای منتشره از کاتد، مولکول هیدروژن را تجزیه و تولید اتم هیدروژن می نماید. عده ای از این اتمها مقداری انرژی جذب کرده و در اثر افزایش انرژی حالت تحریکی پیدا می نمایند. یعنی از تراز پایدار خود به ترازهای بالاتر منتقل می شوند ولی این انتقال موقت بوده و در فاصله زمانی بسیار کوتاه با دفع پرتوهای نوری مختلف از خود دفع تحریک می نمایند، عمل اخیر عبارتست از رجعت الکترون به ترازهای پایین تر. پرتوهای منتشره از اتمهای تحریک شده را به صورت زیر دسته بندی نموده اند:

۱. اگر انتقال الکترون از ترازهای بالا ($n=2, 3, 4, 5, \dots$) به تراز اول باشد، انرژی پرتو منتشره از اتم تقریباً زیاد و مشخصات پرتو X را داشته و قلمرو فرابنفش خواهد بود. این دسته پرتو را سری لیمن Lyman خوانند. طول موج این پرتوها بین ۱۲۱۶ تا ۹۷۳ آنگسترم است (همانطور که در شکل (۱۱-۲) داده شده است).

۲. اگر انتقال از ترازهای ($n=3, 4, 5, 6$) بر روی تراز دوم باشد، انرژی پرتو منتشره متوسط و مشخصات نور مرئی را دارد. این دسته را سری بالمر گویند. طول موج این پرتوها بین ۶۵۶۳ تا ۴۱۰۲ آنگسترم است.

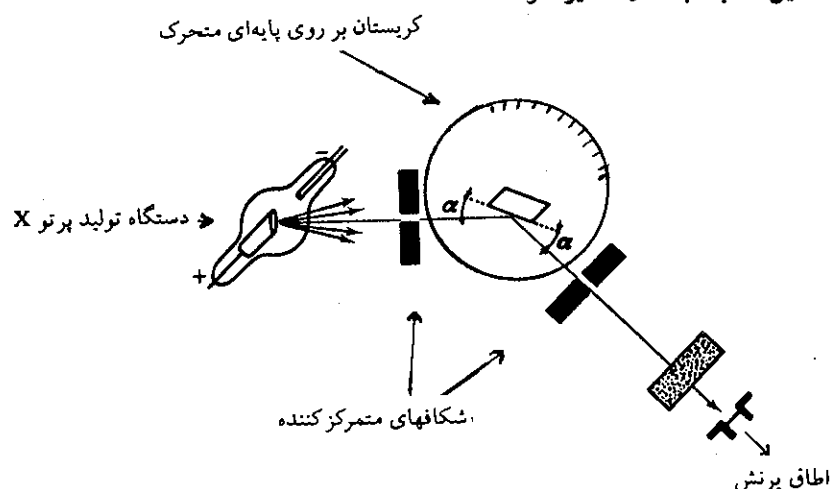
۳. و نیز اگر انتقال از ترازهای بالاتر ($n=4, 5, 6, \dots$) به تراز سوم باشد انرژی پرتو منتشره ضعیف و مشخصات آن نزدیک به ناحیه زیر قرمز است. این دسته را سری Pashen نامند. و طول موج پرتوهای منتشر بین ۱۷۸۵۰ تا ۱۲۸۱۰ آنگسترم است.

۴. و بالاخره اگر انتقال از ترازهای بالاتر از $n=4$ به تراز چهارم باشد، انرژی پرتوهای منتشره بسیار ضعیف و مشخصات آن پایین تر از ناحیه زیر قرمز است. این دسته را سری Pfund خوانند. مشخصات این چهار سری در شکل (۱۱-۲) گنجانده شده است.

ج) طیف پرتو X و عدد اتمی

طیفهای قابل رؤیت اتمها نتیجه تمویض الکترونهاست که پیوند آنها نسبت به سایرین مستتر می باشد. با وجود این در شرایط نهایی تحریک الکتریکی، اتم می تواند پرتو X از خود منتشر سازد (پرتوهایی به انرژی زیاد که حاصل از تحول در انرژی الکترونهای نزدیک هسته می باشند).

شکل (۱۲-۲) یک طیف نگار پرتو X را نشان می‌دهد. موقعی که یک آند فلزی را به وسیله الکترونیایی که سرعت زیاد دارند بمباران کنیم پرتو X از آند منتشر می‌شود که مشخص کننده ماده تشکیل دهنده آند می‌باشد. می‌توان طول موج پرتو X را با اندازه گرفتن زاویه θ یا زاویه شکست پرتو X در موقع عبور از بلور اندازه گرفت. مقدار زاویه θ بر طبق فرمول براک^۱ ($n\lambda = 2d\sin\theta$) متناسب با طول موج پرتو X می‌باشد. این فرمول در فصل پنجم همین کتاب اثبات و تفسیر خواهد شد.



شکل (۱۲-۲) تصویری از طیف نگار پرتو X

در سال ۱۹۱۲ Moseley طیف پرتو X را برای کلیه عناصر تشکیل داد یعنی با عوض کردن آند در هر آزمایش متوجه شد که طیف بدست آمده مختص و مشخص کننده عنصر تشکیل دهنده آند است و نیز متوجه شد که فرکانس پرتو X متناسب با جرم اتمی عنصر به کار برده شده در آند زیاد می‌شود. Moseley با استفاده از مدل اتمی Bohr و Rutherford متوجه شد که فرکانس پرتو X باید مشخص کننده بار هسته اتم نشر دهنده باشد. بنابراین، توانست نتایج خود را در یک فرمول تجربی بگنجانند:

$$\nu = c (Z - B)^2$$

در این فرمول B و c برای کلیه عناصر مقادیر ثابتی هستند و Z عدد کاملی است که مقدارش بتدریج در جدول تناوبی از عنصری به عنصر دیگر به اندازه یک واحد اضافه می‌شود موزلی از آزمایشهای خود نتیجه گرفت که Z عدد اتمی و یا به عبارت دیگر تعداد بارهای هسته اتم است.

دیدیم که بنابر نظریه بوهر فرکانس پرتوهای منتشره از اتم یک الکترونی متناسب با Z^2 (مربع تعداد بارهای هسته) بود ولی موزلی گفت که فرکانس پرتو X متناسب با $(Z - B)^2$ است نه با Z^2 ، زیرا الکترونها در اتم سعی دارند خود را نسبت به تأثیرات هسته محافظت کنند و همینطور برای کلیه الکترونها بار مؤثر هسته عبارتست از $(Z - B)$ و در مورد طیف پرتو X این توجیه کاملاً مطابق عقیده امروزی است. نتیجه‌ای که موزلی از مطالعات خود گرفت این بود که کلیه خواص اصلی شیمیایی یک اتم به علت بار هسته است نه جرم اتمی آن.

۱. William-Henry-Bragg (1862-1942) انگلستان

۲-۲ مکانیک کوانتومی Quantum Mechanics

مقدمه: ممکن است شگفت‌آور باشد که بگوییم نظریه بوهر با وجود موفقیت‌های بسیار جالب اولیه خود پس از گذشت ده سال از انتشارش مطرود گردید. گرچه نظریه بوهر توانست طیف اتم‌های یک الکترونی را توجیه کند با وجود این قادر به توجیه صحیحی از طیف عناصر چند الکترونی نبود. در اوایل سال‌های (۱۹۲۰-۱۹۳۰) فیزیک نظری با دو اشکال مهم مواجه گردید: اولی مربوط بود به دو نظریه مختلف درباره طبیعت نور، نظریه موجی نور (طبیعت فوتونی نور) و دومی عبارت بود از عقیده کوانتایی یا پیمانه‌ای بودن انرژی که می‌بایستی آن‌را به صورت مسأله‌ای که از مکانیک نیوتن فراموش شده است در آن گنجانند، لذا لزوم وجود مکانیک جدید (مکانیکی که قادر به بیان مسأله ذره و موج و نمایش کوانتایی انرژی به صورت یک اصل اساسی باشد) به نظر می‌رسید.

الف) دوگانگی موج و ذره Wave-Particle Duality

اولین گام در مورد پیدایش مکانیک موجی جدید به وسیله لویی دو بری^۱ در سال ۱۹۲۴ برداشته شد. مدت مدیدی علما عقیده داشتند که پرتوهای الکترومغناطیسی عبارتند از پدیده‌های موجی مطلق، با وجود این انیشتاین خاطر نشان کرد که در بعضی تجارب این موجهای الکترومغناطیسی خاصیت ذره‌ای (فوتونی) از خود نشان می‌دهند (اثر فوتو الکتریکی صفحه ۲۳ ملاحظه شود).

پدیده‌هایی که به یک موج نسبت داده می‌شوند عبارتند از شکست و تداخل. همانطور که گفته شد تأثیر این دو پدیده مربوط به مقدار طول موج و ابعاد جسمی است که این موج با آن برخورد می‌کند بنابراین، لازم است مقدار طول موج نسبت داده شده به ذره را دانست. دو بری با تکیه به روابط انیشتاین در مورد انرژی و فرکانس یک فوتون، توانست روابط زیر را بنویسد:

$$\begin{aligned} h\nu &= E & \nu &= \frac{E}{h} \\ c &= \nu\lambda & \nu &= \frac{c}{\lambda} \\ \frac{E}{h} &= \frac{c}{\lambda} \\ E &= \frac{hc}{\lambda} \end{aligned} \quad (2-7)$$

از نظریه نسبی انیشتاین می‌توان رابطه بین مقدار حرکت نور، سرعت و انرژی آن را به طریق زیر محاسبه کرد:

$$E = mc^2 \quad \frac{E}{c} = m.c$$

مقدار حرکت عبارتست از حاصلضرب جرم در سرعت یعنی:

$$\begin{aligned} P &= m.c \\ \frac{E}{c} &= P & E &= P.c \end{aligned} \quad (2-8)$$

۱. Louis De Broglie (1892-1987) فرانسه

اولین انقلاب علمی قرن بیستم با انتشار نسبیت خاص انیشتاین و نسبیت عام در سال‌های ۱۹۰۵ و ۱۹۱۶ انجام گرفت.

دومین انقلاب علمی مکانیک موجی بود که بنیانگذار آن را می‌توان پلانک و سپس دو بروی دانست. این دو انقلاب اعظم اشکالات علمی زمان را برطرف نمودند و علم و صنعت را به سوی پیشرفت و تکامل کتونی سوق دادند.

از اتحاد روابط (۲-۷) و (۲-۸) خواهیم داشت:

$$\frac{h}{\lambda} = \frac{E}{c} = P$$

برای یک ذره با جرم m و سرعت v مقدار حرکت عبارتست از:

$$P = m.v$$

$$\frac{h}{\lambda} = m.v$$

و از آنجا:

$$\lambda = \frac{h}{m.v} \quad (2-9)$$

این معادله رابطه بین طول موج و مقدار حرکت یک فوتون را تشریح می‌کند. دوبروی اظهار داشت که می‌توان به کلیه ذراتی که دارای مقدار حرکت $P = m.v$ می‌باشند طول موجی مطابق رابطه (۲-۹) نسبت داد.

جدول (۲-۱) نتیجه محاسبات طول موج نسبت داده شده به ذراتی مانند الکترون و هلیوم و اتم گزنون (Xe) را طبق رابطه (۲-۹) نشان می‌دهد.

هرچه جرم و سرعت ذره بیشتر باشد طول موجش کوتاهتر است. بنابراین، موقعی که یک دسته الکترون به یک بلور برخورد می‌کنند باید، انکسار پیدا نمایند و این موضوعی است که برای اولین بار در سال ۱۹۲۷ یعنی سه سال بعد از نشر عقیده دوبروی آشکار و بالاخره منجر به عمومیت دادن فرضیه دوبروی و پیدایش مکانیک موجی شد که امروزه به‌طور جهانی شناخته شده است.

طول موج 10^{-10} (Å) Wave Length	سرعت Velocity Cm/sec	جرم برحسب گرم mass gram	ذره Particle
61	1.2×10^7	9.1×10^{-28}	الکترون در 300°K
12	5.9×10^7	9.1×10^{-28}	الکترون با انرژی یک eV
1.2	5.9×10^7	9.1×10^{-28}	الکترون با انرژی صد eV
0.71	1.4×10^5	6.6×10^{-24}	اتم هلیوم در 300°K
0.12	2.4×10^4	2.2×10^{-22}	اتم گزنون در 300°K

جدول (۲-۱) طول موج ذرات Wave Lengths Of Particles

نتیجه اینکه قبول می‌کنیم که هر ذره فوتون، الکترون و نوترون دارای طبیعت دو گانه می‌باشند. در بعضی از آزمایشها خواص موجی بودن ذره و در عده‌ای دیگر خواص ذره‌ای آن ظاهر می‌شود و در این حال کاملاً شبیه به یک ذره عمل می‌کنند و از آنجا مفهوم جمله دوگانگی موج و ذره Wave-Particle Duality آشکار می‌شود.

ب) اثبات تجربی فرضیه لویی دوبروی - آزمایش داویسون و ژرمر

Germer , Davisson

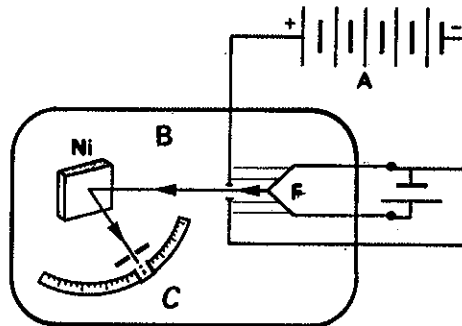
بررسی تجربی فرضیه دوبروی بدین ترتیب عملی است که ثابت نماییم یک دسته



لویی دوبروی فیزیکدان مشهور فرانسوی و پایه‌گذار مکانیک موجی ای است. بروی اظهار داشت که نور و یا ذرات با انرژی بالا طبیعت دوگانه دارند گاهی مانند موج عمل می‌کنند و گاهی مانند ذره. در خاطراتش می‌نویسد: "اعداد کاملی که در نظریه بوهر به چشم می‌خورند مرا شدیداً تحت تأثیر قرار داده بود زیرا همین اعداد را در محاسبات مربوط به امواج و رزونانس آنها در محل تقاطع مشاهده می‌کنیم و این سبب شد که فکر کنم در درون نظریه بوهر مسئله‌ای در رابطه با موج پنهان گشته است"

صحت نظریه بروی بلافاصله به‌وسیله آزمایش داویسون و ژرمر مورد تأیید قرار گرفت. بروی برنده جایزه نوبل سال ۱۹۲۹ شد و عضو دائمی آکادمی علوم پاریس بود. کتابهای بسیاری در فیزیک نظری و فیزیک برای همه نوشته است. لویی دوبروی در سال ۱۹۸۷ در فرانسه فوت شد.

الکترون مشابه به یک موج منتشر می‌شوند. بدین منظور دایسون^۱ و ژرمر^۲ دسته‌ای الکترون با سرعت v مشخص (به کمک یک رشته سیم گرم شده، تعبیه گردیده بین دو الکتروود با اختلاف پتانسیل V) تهیه نمودند و پدیده شکست را به کمک الکترونها مذکور اثبات کردند. شکل (۱۳-۲) به طور خلاصه آزمایش دایسون و ژرمر را نمایش می‌دهد. قسمت A عبارتست از منبع الکترونها، متشکل از دو الکتروود.



شکل (۱۳-۲) اثبات تجربی شکست الکترون

۱. کاتد یا الکتروود منفی عبارتست از یک رشته سیم مقاوم که در اثر اختلاف پتانسیل موجود در دو سر آن تا درجه حرارت زیاد گرم شده و در نتیجه تولید الکترون می‌نماید.
۲. آند یا الکتروود مثبت که جاذب الکترون بوده و سوراخی در وسط آن تعبیه شده است. الکترونها منتشره از کاتد در اثر اختلاف پتانسیل زیاد V انرژی جنبشی برابر با:

$$\frac{1}{2} mv^2 = Ve \quad (2-10)$$

کسب کرده و به آند می‌رسند. دسته الکترونهايي که مسیر آنها در مقابل شکاف است از آن عبور نموده و در فضای B که در آن خلاء نسبتاً مطلق تهیه شده وارد می‌شوند. در این ناحیه چون دسته الکترونها تحت نیرو یا اصطکاکی قرار ندارند، لذا سرعت آنها ثابت و مشخص و برابر با v خواهد بود. جرم الکترون مشخص و مقدار سرعت آن از رابطه (۱۰-۲) به دست خواهد آمد و به کمک آن مقدار حرکت $P = mv$ که در رابطه لویی دوبروی وجود دارد محاسبه و در نتیجه طول موج منتسب به الکترون به طور نظری محاسبه خواهد شد. اگر V در حدود ۵۰ کیلو وات باشد، طول موج منتسب به الکترون طبق محاسبات زیر در حدود ۰/۰۵۴ آنگسترم (یا $5/4 \times 10^{-10}$ سانتیمتر) خواهد بود.

$$\frac{1}{2} mv^2 = Ve = 5000 \text{ eV}$$

$$1 \text{ eV} = 1/66 \times 10^{-12} \text{ erg}$$

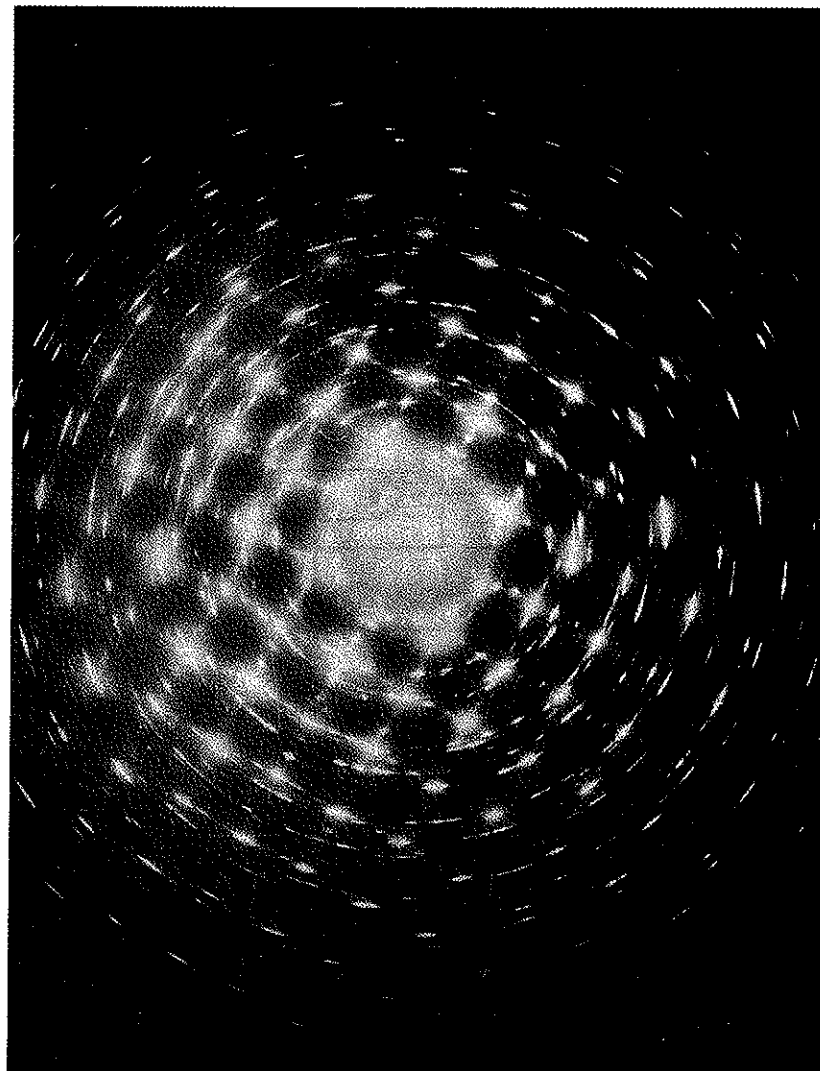
$$\frac{1}{2} mv^2 = 1/66 \times 5 \times 10^{-8} \text{ erg}$$

$$m = 6/1 \times 10^{-28} \text{ gram}$$

$$m^2 v^2 = 1/66 \times 10^{-7} \times 9/1 \times 10^{-28}$$

1. Davisson (1881-1958) امریکا

2. Germer (1896) امریکا



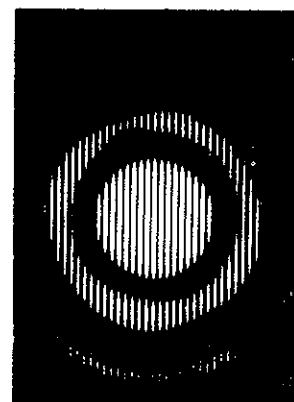
انکسار الکترون بر روی بلور نقره در حالت فلزی

$$mv = \sqrt{1/66 \times 9 / 1 \times 10^{-35}} = 1/23 \times 10^{-17} \text{ g.cm/sec}$$

$$h = 6/62 \times 10^{-27} \text{ erg.séc}$$

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6/62 \times 10^{-27}}{1/23 \times 10^{-17}} = 5/4 \times 10^{-10} \text{ cm}$$

اگر بتوان به کمک تجربه ثابت نمود که طول موج متناسب به الکترون همین مقدار می‌باشد، فرضیهٔ دوپروی درست و تأیید خواهد شد. برای انعکاس پرتوی به طول موج ۰/۰۵۴ آنگسترم، باید فاصله بین شبکه‌های بلور جسم منعکس کننده در حدود آنگسترم باشد. خوشبختانه قوانین انعکاس برای پرتوهایی که طول موج آنها کوتاه می‌باشد همان قوانین انعکاس نور مرئی است. لذا اگر زاویهٔ پرتو را نسبت به سطح منعکس کننده، θ بنامیم زاویهٔ انعکاس با همین سطح برابر θ خواهد بود و مقدار این زاویه طبق رابطهٔ براگ $\lambda = 2d \sin \theta$ مربوط به مشخصات شبکه‌ای بلور یعنی مربوط به فاصله بین شبکه‌ای (d) آن



داویسون و ژرمر ثابت نمودند که بازتاب الکترونها به وسیله یک بلور، انکساری مشابه امواج نوری ایجاد می‌نماید.

می‌باشد. بنابراین، اگر زاویه θ برای بلور مشخصی که فاصله بین شبکه‌ای (d) آن معلوم است اندازه گرفته شود، مقدار λ از رابطه براگ محاسبه خواهد شد.

داویسون و ژرمر از بلور نیکل استفاده نمودند (قسمت B شکل ۱۳-۲) و به کمک یک دستگاه تشخیص دهنده (مثلاً اتاق یونش) متحرک نصب شده در ناحیه C شکل (۱۳-۲)، انحراف الکترون‌ها را نسبت به مسیر اولیه اندازه گرفته و در نتیجه زاویه θ را مشخص نموده و بعد به کمک رابطه براگ $\lambda = 2d \sin \theta$ طول موج الکترون‌ها را به‌طور تجربی محاسبه کردند و بدین ترتیب به کمک تجربه نشان دادند که رابطه لویی دوبروی $\lambda = \frac{h}{mv}$ کاملاً درست می‌باشد، زیرا لاندای محاسبه شده به روش تجربی عیناً برابر با لاندای محاسبه شده از راه نظری بود.

پ) اصل عدم قطعیت The Uncertainty Principle

اگر قصد تعیین وضعیت و یا محاسبه سرعت الکترون را داشته باشیم و از پرتوهای نوری برای تعیین وضعیت الکترون استفاده کنیم، قوانین عمومی نورشناسی به‌ما می‌فهماند که در عمل تعیین وضعیت الکترون دقت عمل برابر $\pm \lambda$ می‌باشد (یعنی برابر طول موج نور استفاده شده). اگر در تعیین وضعیت الکترون از پرتوهای نورانی که طول موج آنها بسیار کوچک است استفاده کنیم دقت عمل زیاد شده و یا به عبارت دیگر قدر مطلق اشتباه $|\lambda|$ را کوچک کرده‌ایم. ولی آیا می‌توان مقدار حرکت الکترون را در همین حال که وضعیت آن را تعیین می‌نماییم به‌دست آورد؟ جواب این سؤال منفی است زیرا در موقع تعیین وضعیت الکترون خواه ناخواه مقدار حرکتش را تغییر داده‌ایم.

به کمک یک فوتون در حالی که برخوردی یا الکترون داشته باشد می‌توان وضعیت الکترون را تشخیص داد. این فوتون اگر دارای طول موج λ باشد مقدار حرکتش برابر است با $mv = \frac{h}{\lambda}$ و چون $P = mv$ پس $P = \frac{h}{\lambda}$ و در برخورد فوتون الکترون یک قسمت از این مقدار حرکت به الکترون انتقال می‌یابد و در نتیجه در موقع تعیین مقدار حرکت الکترون عدم قطعیتی برابر با $\Delta P = \frac{h}{\lambda}$ حاصل می‌شود و چون در تعیین وضعیت الکترون دقت عمل برابر است $\Delta x = \pm \lambda$ لذا حاصلضرب این دو عدم قطعیت برابر است با:

$$\Delta P \cdot \Delta x \cong \frac{h}{\lambda} \lambda \cong h$$

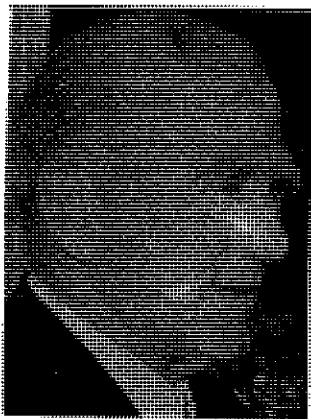
و این خلاصه‌ای از اصل عدم قطعیت هایزنبرگ^۱ است که می‌گوید:

«تعیین مقدار حرکت و تعیین وضعیت یک ذره باهم غیرممکن است»

برای تعیین مسیر حرکت الکترون به‌طور دقیق لازم است وضعیت و مقدار حرکت الکترون با دقت هرچه بیشتر مشخص گردد ولی اصل هایزنبرگ می‌گوید که حدی در دقت وجود دارد.

برای مشخص کردن وضعیت الکترون بنا به طول موج نور استفاده شده می‌توان دقتی در حدود 0.5° داشت (یعنی 10^{-1} سانتیمتر) بنابراین، مقدار اشتباه در تعیین مقدار حرکت برابر خواهد بود با:

$$\Delta P \cdot \Delta x = \frac{h}{\lambda} \lambda = h$$



هایزنبرگ فیزیکدان آلمانی که به‌عنوان یکی از برجسته‌ترین فیزیکدانان نظری قرن به حساب می‌رود. اصل عدم قطعیت یکی از نظریه‌های برجسته اوست که مکانیک موجی را شکل داد. نوع آلتروی هیدروژن را کشف کرد و نظریه نیروی قوی هسته از او است در سال ۱۹۳۲ برنده جایزه نوبل فیزیک شد.

$$\Delta P = \frac{h}{\Delta x} = \frac{6/6 \times 10^{-27}}{6 \times 10^{-10}} \cong 1 \times 10^{-17} \text{ gm.cm/sec}$$

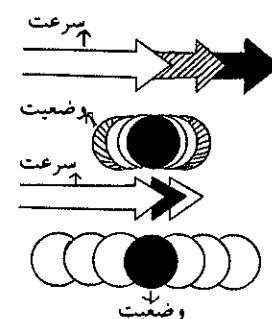
اشتباه در مقدار حرکت.

و چون جرم یک الکترون برابر است با 9×10^{-28} گرم، پس اشتباه مربوط به سرعت الکترون بوده که عبارتست از:

$$m\Delta v = \Delta P$$

$$\Delta v = \frac{\Delta P}{m} = \frac{1 \times 10^{-17}}{9 \times 10^{-28}} \cong 1.1 \text{ cm/sec}$$

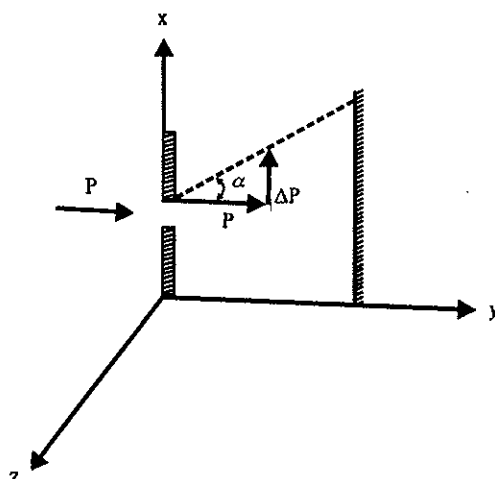
بنابراین محاسبات جزئی ملاحظه شد که در موقع تعیین وضعیت الکترون، عدم قطعیت در مورد سرعت الکترون تقریباً برابر با سرعت سیر نور بود، یعنی اشتباه برابر و یا حتی بیشتر از سرعت خود الکترون می‌باشد. پس ما به‌خوبی متوجه عیب نظریه سوم بوهر شدیم که می‌گفت الکترون دارای مسیر حرکت مشخص و معینی در روی مدار (اربیت) بخصوصی است.



هرچه دقت در وضعیت بیشتر باشد سرعت نامشخص‌تر خواهد بود و برعکس هرچه دقت در سرعت بیشتر باشد وضعیت نامعلوم‌تر خواهد بود.

(ت) مثالی برای تعیین وضعیت یک ذره

اگر ذره‌ای به مقدار حرکت P مشخص، جرم مشخص و سرعت مشخص را از شکافی به عرض h که در محوری مانند X تعبیه شده باشد عبور دهیم می‌توان مشخصات محور X را که عمود بر مسیر حرکت ذره است با دقتی به اندازه $\Delta X = h$ اندازه گرفت. بنابراین، هرچه شکاف کوچکتر باشد ΔX کوچکتر خواهد بود. موج نسبت داده شده به ذره شکستی در موقع عبور از شکاف تحمل می‌کند در یک نقطه غیر مشخص تأثیر ذره به کمک درخشش بر روی صفحه‌ای که به موازات محور X است مشخص خواهد شد شکل (۱۴-۲).



شکل (۱۴-۲) آزمایشی جهت اثبات اصل عدم قطعیت.

بنابراین، ذره از مسیر خودش منحرف شده است. نتیجه اینکه مقدار حرکتش (P) به‌اندازه

ΔP در جهت عمود تغییر کرده، بنحوی که:

$$\frac{\Delta P}{P} = \text{tg } \alpha \geq \sin \alpha$$

$\text{tg } \alpha$ بزرگتر و یا حداقل مساوی $\sin \alpha$ است.

در مبحث نورشناسی طبق قانون براگ می‌دانیم در موقعی که دو موج هم فاز باشند $\lambda = b \sin \alpha$ و از آنجا:

$$\frac{\lambda}{h} = \sin \alpha = \frac{\lambda}{\Delta X} \quad \text{لذا: } h = \Delta X$$

$$\frac{\Delta P}{P} \geq \frac{\lambda}{\Delta X} \quad \Delta P \geq \frac{P\lambda}{\Delta X} = \frac{h}{\Delta X} \quad \Delta P \cdot \Delta X \geq h$$

ث) معادله شرودینگر 'The Schrodinger Eqnotion'

اروین شرودینگر نشان داد که می‌توان اصطلاح لویسی دوبروی را عمومیت داده و دوگانگی موج و ذره را به ذراتی که در داخل اتم پیوند شده‌اند نسبت داد (مثلاً به الکترونهای یک اتم). پایه معادله شرودینگر براساس انرژی مجاز سیستمهای فیزیکی است و محاسبه آن به کمک رابطه‌ای شبیه رابطه نظریه موجی که تابع موج Wave Equation نامیده می‌شود میسر است. $\Psi = A \sin 2\pi \frac{X}{\lambda}$ معادله موج A عبارتست از دامنه یا ارتفاع موج، λ طول موج و X مختصات موج نسبت به محور X ها. اگر از رابطه تابع موج مشتق بگیریم خواهیم داشت:

$$\Psi'(x) = \frac{d\Psi}{dx} = A \frac{2\pi}{\lambda} \cos 2\pi \frac{x}{\lambda}$$

و مشتق مرتبه دوم آن نسبت به X عبارتست از:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -A \frac{2\pi^2}{\lambda^2} \sin 2\pi \frac{x}{\lambda} \quad (2-11)$$

اگر در رابطه (2-11) به جای $A \sin 2\pi \frac{x}{\lambda}$ مقدار مساویش یعنی Ψ را قرار دهیم خواهیم داشت:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{2\pi^2}{\lambda^2} \Psi \quad (2-12)$$

انرژی جنبشی ذره عبارتست از $E_c = \frac{1}{2} mv^2$ که m و v جرم و سرعت ذره می‌باشد. اگر طرف راست رابطه را در $\frac{m}{2}$ ضرب کنیم خواهیم داشت:

$$E_c = \frac{1}{2} \frac{m^2 v^2}{m} \quad (2-13)$$

بنابر رابطه لویسی دوبروی می‌توان به این ذره که دارای سرعت v است طول موجی نسبت داد یعنی طول موج نسبت داده شده به ذره عبارتست از:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

(پایه معادله شرودینگر متکی به طول موج متناسب به ذره و در نتیجه به کار بردن رابطه موج برای ذره است). رابطه لویسی دوبروی را به توان دو رسانده:

$$m^2 v^2 = \frac{h^2}{\lambda^2}$$

و اگر به جای $m^2 v^2$ در رابطه (2-13) مقدار مساویش $\frac{h^2}{\lambda^2}$ را قرار دهیم:

$$E_c = \frac{1}{2} \frac{h^2}{m\lambda^2} \quad (2-14)$$

در رابطه (۲-۱۲) مقدار λ^2 را حساب کرده و در رابطه (۲-۱۴) قرار دهیم:

$$\lambda^2 = - \frac{4\pi^2\Psi}{\frac{d^2\Psi}{dx^2}}$$

$$E_c = \frac{1}{2} \frac{h^2}{m} \left(- \frac{1}{4\pi^2\Psi} \times \frac{d^2\Psi}{dx^2} \right)$$

$$E_c = - \frac{h^2}{8\pi^2 m \Psi} \times \frac{d^2\Psi}{dx^2}$$

مجموع انرژی الکترون E عبارتست از مجموع جبری انرژی جنبشی الکترون (E_c) و انرژی پتانسیلش (V).

$$E_c + V = E \quad E_c = E - V$$

$$E_c = - \frac{h^2}{8\pi^2 m \Psi} \times \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E - V$$

و از آنجا:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = - \frac{8\pi^2 m \Psi}{h^2} (E - V)$$

و یا به صورت دیگر:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m \Psi}{h^2} (E - V) = 0$$

اگر طرفین را در Ψ ضرب کرده و V را به طرف چپ رابطه ببریم:

$$- \frac{h^2}{8\pi^2 m \Psi} \times \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V\Psi = E\Psi$$

این عبارت رابطه شرودینگر را در مختصات یک بعدی نشان می‌دهد و اگر این رابطه را برای یک دستگاه مختصات سه بعدی (دستگاه دکارتی) در نظر بگیریم رابطه به صورت زیر خلاصه می‌شود:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{d^2\Psi}{dy^2} + \frac{d^2\Psi}{dz^2} + \frac{8\pi^2 m \Psi}{h^2} (E - V) = 0$$

حرکت یک ذره در یک مسیر مشخص (مثلاً مسیر X) به وسیله معادله شرودینگر به ترتیب فوق بیان می‌شود. مقادیر مشخص در این رابطه عبارتند از: m جرم ذره و V انرژی پتانسیل ذره نسبت به X و مقادیر نامشخص عبارتند از E انرژی کوانتیده یا انرژی مجاز ذره و Ψ تابع موج Wave Function. مادامی که این رابطه را در مورد سیستمهای حقیقی مثلاً اتم هیدروژن استعمال می‌کنیم رابطه غیر قابل حل می‌باشد مگر اینکه ارزش E مربوط به اعداد کامل یا کوانتایی باشد و بدین ترتیب انرژی کوانتیده و اعداد کوانتایی از نظریه شرودینگر منتج می‌گردد نه از مکانیک نیوتون که بوهلر در نظر گرفته بود.

Ψ چیست؟

هیچ تعریف بخصوصی ندارد با وجود این مربع قدر مطلق آن یعنی $|\Psi|^2$ اهمیت زیادی در فیزیک دارد، یک اصطلاح ریاضی است برای پیدا کردن احتمال یک ذره یعنی عبارتست از احتمال وجود ذره متغیر از محلی به محل دیگر.

(a) اتم هیدروژن The Hydrogen Atom

با استفاده از رابطه شرودینگر مطالعه دقیق نظری از اتم هیدروژن شده و نتایج آن کاملاً

مطابق نتایج حاصله از تجارب عملی است. بعلاوه این مطالعات صحت مکانیک موجی را ثابت کردند.

برای دریافتن روابط موجود بین خواص اتم و وضعیت قرار گرفتن اتمها در جدول تناوبی و شناختن پیوندهای شیمیایی، لازم است به طور کامل وضع قرار گرفتن الکترون را در اتم هیدروژن دانست و بعد آن را عمومیت داده و وضع قرار گرفتن الکترونها را سایر عناصر را در اتم آنها تشخیص داد. در نظریه بوهر لازم بود وجود اعداد کوانتایی را فرض کنیم ولی در مکانیک موجی مدرن این طور نیست. فقط کافی است که رابطه شرودینگر را برای اتم هیدروژن در نظر بگیریم، اعداد کوانتایی یا پیمانه‌ای خودبه خود مثل یک نتیجه ریاضی ظاهر می شوند. چهار عدد کوانتایی، انرژی و وضعیت الکترونی اتم را مشخص می کنند. این اعداد بر طبق نظریه بوهر مفاهیمی مخصوص به خود و تا اندازه ای نادرست دارند، با وجود این در شناخت وضعیت قرار گرفتن الکترونها در اتم ما را کمک می نمایند، لذا آنها را همانطور که بوهر در نظر گرفته، بیان و سپس با تشریح حل معادله شرودینگر همین اعداد خودبه خود حاصل و آنها را در قیافه جدید و کاملاً درست دوباره خواهیم شناخت.

۱. عدد کوانتومی اصلی (n) The Principal Quantum Number

عدد کوانتومی اصلی (n) یا ترازهای مختلف انرژی ممکن که به ازای آنها الکترون می تواند حول محور مستقری بگردد. n عبارتست از عددی کامل و مثبت (۱، ۲، ۳، ۴) به ازای کمترین مقدار n الکترون نیز دارای کمترین مقدار انرژی است. از کلیه اعداد مهمتر بوده زیرا که مقدار آن انرژی پیوند الکترون اتم هیدروژن و یا دیگر اتمهای یک الکترونی را که دارای بار هسته ای z می باشند مطابق رابطه زیر معلوم می دارد.

$$E = - \frac{2\pi^2 m e^4 z^2}{n^2 h^2}$$

در این رابطه m و e به ترتیب عبارتند از جرم و بار الکترون و این رابطه از حل معادله شرودینگر حاصل شده و همان نتیجه ای است که بوهر از فرضیه هایی که چندان درست نبودند به دست آورده بود.

۲. عدد کوانتومی سمتی یا اندازه حرکت زاویه ای (L)

The Angular-Momentum Quantum Number

بنا به نظریه اتمی بوهر یک مدار دایره ای حالت استثنایی گردش الکترون به دور هسته می باشد. حالت عمومی عبارت از مدار بیضی است که هسته در یکی از کانونهای آن قرار دارد.

در روی یک مدار بیضی شکل سرعت الکترون نمی تواند ثابت باشد و از آنجا تغییرات انرژی جنبشی حاصل گشته و این تغییرات پیمانه ای (کوانتیده) می باشند، بنابراین، برای الکترون تنها بعضی از مدارهای بیضی شکل استثنایی مجاز می باشند. بدین ترتیب دومین عدد کوانتومی اندازه حرکت زاویه ای (L) نامیده می شود که ضریب بیضی بودن مدار را تعیین می کند. زیاده ترین مقدار آن متناسب با اندازه حرکت زاویه ای خیلی زیاد است. چون الکترون دارای اندازه حرکت زاویه ای است حتماً دارای انرژی جنبشی حاصله از تحرک دورانی می باشند. پس مقدار حرکت ($P = m.v$) محدود می شود به مجموع انرژی الکترون و لذا حیرت انگیز نخواهد بود اگر نظریه مقدار اندازه حرکت زاویه ای الکترون (L) را محدود به

مقدار n می‌نماید، نظریه و تجربه نشان می‌دهند که l می‌تواند تمام مقادیر ممکنه کامل شامل صفر تا $(n-1)$ را داشته باشد یعنی $(0, 1, \dots, n-2, n-1)$

۳. عدد کوانتومی مغناطیسی (m) The Magnetic Quantum Number

می‌توان یک الکترون را با اندازه حرکت زاویه‌ای اش شبیه جریان الکتریکی که در سیم حلقه‌ای مدوری جریان دارد مجسم نمود. چون جریان الکتریکی در داخل حلقه تولید میدان مغناطیسی می‌کند، لذا می‌توان گفت تحرک الکترون در یک مدار مسدود نیز میدان مغناطیسی ایجاد می‌نماید. مقدار m مشخص کننده این مغناطیسم است و چون m حاصل از اندازه حرکت زاویه‌ای الکترون می‌باشد لذا مقدار مجاز آن مربوط به ارزش عدد کوانتومی اندازه حرکت زاویه‌ای l می‌باشد. نظریه و تجربه نشان می‌دهند که m می‌تواند کلیه ارزشهای عددی کامل بین $-l$ و $+l$ به انضمام صفر را داشته باشد. بدین واسطه ارزش m عبارتست از $(2l+1)$:

و $(-l-1), (-l), \dots, 0, \dots, (l-1), l$

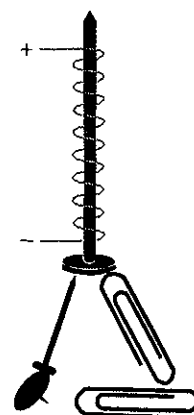
۴. عدد کوانتومی اسپین (S) The Spin Quantum Number

الکترون علاوه بر ایجاد میدان مغناطیسی حاصله از تحرک دورانی خود شبیه آهنربای کوچکی عمل می‌کند و بدین جهت گوییم که الکترون دارای اسپین است. لغت To Spin در انگلیسی به معنای چرخیدن و عبارتست از اندازه حرکت دورانی یک ذره روی خودش و مقدار آن برای ذرات بنیادی کاملاً مشخص و محدود می‌باشد و ارزش آن عدد کامل یا نیمه کاملی است. ذراتی که اسپین آنها نیمه کامل می‌باشد $(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots)$ و غیره Fermion نام داده می‌شوند و ذراتی که اسپین آنها عدد کامل است $(1, 2, 3, \dots)$ و غیره Bosen نامیده می‌شوند. الکترون و پروتون و نوترون جزو دسته فرمیون هستند، یعنی اسپین آنها برابر با $\pm \frac{1}{2}$ است. چون ارزش n مقدار l را تعیین و l به نوبه خود ارزش مجاز m را معین می‌نماید بنابراین، ممکن است ترکیبات بخصوصی از اعداد کوانتومی وجود داشته باشند. به عنوان مثال پایین ترین تراز انرژی اتم هیدروژن (حالت اصلی و پایدار) یعنی حالتی که در آن $n = 1$ است را در نظر می‌گیریم. چون ارزش l محدود به صفر و $(n-1)$ است بنابراین، l نمی‌تواند بیشتر از یک مقدار داشته باشد و آن هم $l = 0$ است. مقدار l ارزش مجاز m را تعیین می‌کند، نظر به اینکه به ازای $(2l+1)$ مقدار m معلوم می‌شود، لذا ارزش مجاز m عبارتست از $(m = 0)$ و بالاخره هرچه مقدار n و l و m باشد S عبارتست از $+\frac{1}{2}$ و $-\frac{1}{2}$. بدینسان اتم هیدروژن فقط به دو صورت می‌تواند در حالت اصلی و پایدار خود وجود داشته باشد که به ترتیب عبارت از ارزشهای n و l و m و S می‌باشد.

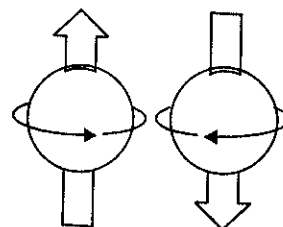
n	l	m	S	n	l	m	S

1	0	0	$+\frac{1}{2}$	و	1	0	0	$-\frac{1}{2}$

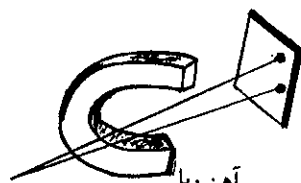
ترکیبات دیگر متناسب با حالت تحریکی اتم هیدروژن است اگر الکترون تحریک شده (یعنی مقداری انرژی اضافی کسب کرده باشد) و به جای حالت اصلی و پایدار خود، در حالت تحریکی بسر برد، اولاً شماره تراز آن تغییر خواهد کرد، مثلاً الکترون با کسب یک کوانتا انرژی $(h\nu)$ از تراز $n = 1$ به تراز $n = 2$ رفته است، ثانیاً عدد کوانتومی سمتی (اندازه



(a) مسوقمی که مدار الکتریکی در اطراف میخ آهنی در جریان است خاصیت مغناطیسی در آهن به وجود می‌آید.



(b) الکترون نیز موقعی که به دور خود حرکت می‌کند خاصیت مغناطیسی ایجاد می‌کند. مشابه آهن ربای بینهایت کوچکی عمل می‌کند اندازه حرکت مغناطیسی آن بر حسب گردش آن می‌تواند مقادیر $+\frac{1}{2}$ و $-\frac{1}{2}$ مغناطیس بوه را داشته باشد.


 دسته اتمهای
شتاب گرفته

آزمایش اشترن Stern و گسلاخ Gerlach پیمانه‌ای بودن اسپین را مشخص می‌کند.

در این آزمایش دسته اتمهای شتاب گرفته در حین عبور از داخل یک آهن ربا به دو دسته متمایز از هم بر حسب قطبهای آهن ربا تقسیم می‌شوند زیرا برخی از اتمها اسپین + و برخی اسپین - دارند.

حرکت زاویه‌ای l می‌تواند مقادیر بین صفر و $(n-1)$ را داشته باشد. لذا ارزشهای آن نیز به صورت زیر تغییر خواهد کرد:

$$l = 0 \text{ و } l = (2-1) = 1$$

اگر $l = 0$ باشد تنها ارزش مجاز m صفر است و نیز S دارای ارزشهای $\pm \frac{1}{2}$ می‌باشد و اگر $l = 1$ باشد ارزشهای مجاز m عبارتند از: ۱ و ۰ و -۱ و باز S برابر $\pm \frac{1}{2}$ است. بنابراین، به هشت صورت مختلف الکترون اتم هیدروژن می‌تواند در حالت $n = 2$ وجود داشته باشد. این هشت ترکیب اعداد کوانتومی، متناسب با یک انرژی می‌باشد، ترکیبات ممکن برای ترازهای دیگر (n های مختلف) در جدول (۲-۲) گنجانده شده‌اند.

موقعی که الکترون اتم هیدروژن بیشتر تحریک شده است یعنی دو پیمانه انرژی ($h\nu$) کسب نماید به جای اینکه در تراز اصلی خود $n = 1$ باشد در تراز $n = 3$ قرار می‌گیرد؛ در این حالت ارزش (l) متناسب است با مقادیر ۰ و ۱ و ۲ لذا تعداد بیشتری ترکیب برای اعداد کوانتومی وجود دارد که عبارتند از ۱۸.

قشر	n	$0 \leq l \leq n-1$	$-l \leq m \leq +l$	تعداد ماکزیمم الکترون $2n^2$	نوع اوربیتال	$n+l$
K	1	0(s)	0	2 } 2	$1s^2$	1
L	2	0(s) 1(p)	0 -1, 0, +1	2 } 6 } 8	$2s^2$ $2p^6$	2 3
M	3	0(s) 1(p) 2(d)	0 -1, 0, +1 -2, -1, 0, +1, +2	2 } 6 } 10 } 18	$3s^2$ $3p^6$ $3d^{10}$	3 4 5
N	4	0(s) 1(p) 2(d) 3(f)	0 -1, 0, +1 -2, -1, 0, +1, +2 -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	2 } 6 } 10 } 14 } 32	$4s^2$ $4p^6$ $4d^{10}$ $4f^{14}$	4 5 6 7
O	5	0(s)	0		$5s^2$	5

جدول (۲-۲) ترکیبات اعداد کوانتومی و اوربیتالهای مربوطه Quantum numbers and Orbitals

اصولی در پر شدن اوربیتال اتمهای چند الکترونی حاکم است که به‌طور خلاصه آنها را به‌صورت زیر توضیح می‌دهیم.

(b) اصل طرد پاولی ^۱ Pauli Exclusion Principle

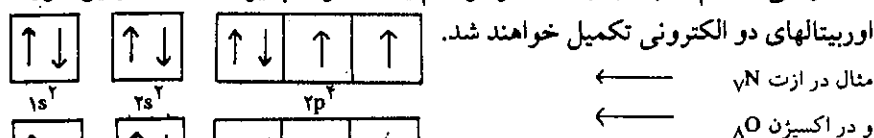
در یک اتم دو الکترون نمی‌توانند چهار عدد کوانتومی مشابه به هم داشته باشند. باید حداقل در اسپین متفاوت از هم باشند، اگر یکی اسپین $\frac{1}{2}$ + دارد دیگری باید اسپین $\frac{1}{2}$ - داشته باشد.

(c) اصل پایداری Stability Principle

بنابر اصل پایداری، پرشدن قشرهای الکترونی باید به طور پی در پی و به نحوی که اتم انرژی مینیمم را داشته باشد انجام گیرد. و چون با افزایش n ارزش E_n افزوده می شود، بنابراین باید قشرهای نزدیک تر به هسته در ابتدا پر شوند. ولی اگر در ترازهای $(n-1)$ و n حالتی پیش آید که الکترونها مزاحم یکدیگر شوند و یا اختلاف انرژی در این تراز نزدیک به هم باشد، الکترون بعدی می تواند در قشر n یعنی قبل از اینکه قشر $(n-1)$ کامل شود مستقر گردند. جدول (۲-۲) این مسئله را در مورد پرشدن اوربیتالهای $4s^2$ قبل از پر شدن اوربیتالهای $3d^{10}$ نشان می دهد.

(d) قاعده هوند Hund's Rule

موقعی که تمام اوربیتالهای یک قشر هر کدام یک الکترون پذیرفته اند فقط در این صورت اوربیتالهای دو الکترونی تکمیل خواهند شد.



(e) قاعده کلچکوسکی Klechkowsky's Rule

در موقع تکمیل جدول آرایش اتمها باید توجه داشت که ترازها بر اساس ترتیب صعودی $(n+l)$ پر می شوند. در حالتی که در آن $(n+l)$ دو ارزش مشابه دارند الکترونها به ترتیب صعودی قرار می گیرند جدول (۲-۲) کاربردی است از اصول و قواعد فوق. مشاهده می شود که در قشری به انرژی E_n حرف l می تواند مقادیر $(n-1)$ و ... و 2 و 1 و 0 را داشته باشد و ارزشهای m عبارتند از 5 و 3 و 1 یعنی $(2n-1)$ یا به طور مجموع $n^2 = (2n-1) + 1 + 3 + 5 + \dots$ بنابر این یک قشر نمی تواند بیشتر از n^2 اوربیتال و یا $2n^2$ الکترون داشته باشد. یعنی 2 الکترون برای قشر k و 8 الکترون برای قشر L و 18 الکترون برای قشر M و بالاخره 32 الکترون برای قشر N . فلشهای واقع در ستون $(n+l)$ جدول (۲-۲) ترتیب پرشدن اوربیتالها را بر حسب قاعده کلچکوسکی نشان می دهد.

(ج) مکانیک موجی و احتمال وجود الکترون

مکانیک موجی احتمال وجود الکترون را در هر نقطه از فضا یا عبارت ریاضی $|\Psi|^2$ نشان می دهد. بنابر اصل عدم قطعیت دانستنیهای ما نسب به وضعیت و سرعت الکترون محدود است ولی می توان به کمک $|\Psi|^2$ ، احتمال وجود الکترون را در هر نقطه از فضا تعیین کرد و همین اندازه اطلاع درباره وضعیت الکترون برای تشریح ساختار الکترونی ماده کافی به نظر می رسد.

برای اینکه معلومات خود را نسبت به نظریه وجود اوربیتال و اعداد کوانتومی روشن تر نماییم لازم است حل معادله شرودینگر را برای اتمهای یک الکترونی بررسی کنیم. جدول (۲-۳) حل معادله شرودینگر را برای ترازهای مختلف انرژی نشان می دهد.

اصلی کلی که از قواعد پرشدن اوربیتالها به دست می آید این است که هر قشر الکترونی اتم نمی تواند بیشتر از n^2 اوربیتال و یا $2n^2$ الکترون داشته باشد.

توابع موج بر حسب دستگاههای مختصات قطبی کروی به مبداء هسته بیان شده است.^۱

$$\Psi(1S) = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

$$\Psi(2S) = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) \cdot e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$$

$$\Psi(2p_x) = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{Zr}{a_0}\right) \cdot e^{-\frac{Zr}{2a_0} \sin\theta \cos\phi}$$

$$\Psi(2p_y) = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{Zr}{a_0}\right) \cdot e^{-\frac{Zr}{2a_0} \sin\theta \sin\phi}$$

$$\Psi(2p_z) = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{Zr}{a_0}\right) \cdot e^{-\frac{Zr}{2a_0} \cos\theta}$$

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0.529 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

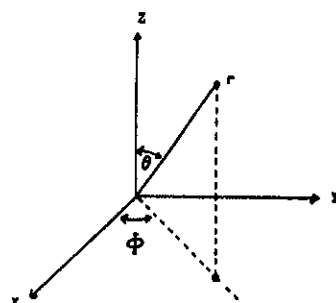
جدول (۲-۳) حل معادله شرودینگر برای اتمهای تک الکترونی

این معادلات فرضی نبوده و از حل معادله شرودینگر حاصل گشته و کافی است مربع آنها یعنی $|\Psi|^2$ را محاسبه نموده تا احتمال وجود الکترون در تمام نقاط مختلف فضا به دست آید. به عنوان مثال $|\Psi|^2$ برای یک الکترون در اوربیتال ۱S عبارتست از:

$$a_0 = 0.529 \text{ \AA} \quad |\Psi|^2(1S) = \left(\frac{1}{\pi}\right) \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \cdot e^{-\frac{2Zr}{a_0}}$$

با گذاشتن مقادیر عددی مختلف به ازای r در این رابطه احتمال وجود الکترون (۱S) را در واحد حجم (به ازای مقدار r) به دست می آوریم. یعنی اگر r را برابر با $0.5 \text{ \AA}$ در نظر بگیریم، به اندازه X درصد احتمال وجود الکترون در واحد حجم به دست می آید. تنها از روی شکل رابطه می توانیم بفهمیم که احتمال وجود الکترون ۱S مستقل از مختصات زاویه ای θ و ϕ است، مضافاً اینکه با زیاد شدن r مقدار X به صورت یکنواخت کاهش می یابد و حال آنکه برای اوربیتالهای P و d و f این احتمال مستقل از مختصات زاویه ای θ و ϕ نمی باشد. به کمک مکانیک موجی می توان به طور دقیق احتمال وجود الکترون را در دو نقطه از

$$\begin{aligned} x &= a \cos \phi \\ a &= r \cos \alpha \\ a &= r \sin \theta \\ x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= a \sin \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned}$$



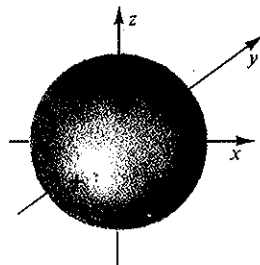
۱. مختصات قطبی کروی

فضا حساب کرد. ولی مکانیک موجی قادر به بیان چگونگی نقل مکان الکترون از یکی از این نقاط به دیگری نمی‌باشد. بنابراین، عقیده اوربیت یا مدار الکترونی می‌باید مطرود گردد و به جای آن وضعیت مکانی را که در آن مکان احتمال وجود الکترون از سایر نقاط بیشتر باشد قرار داد. در واقع تصویر مجموعه احتمال وجود یک الکترون در نقاط مختلف فضا اوربیتال یا لانه الکترونی نامیده می‌شود.

بنابر محاسبه احتمال وجود الکترون، اوربیتالهای مختلفی می‌توانند وجود داشته باشند که هرکدام از آنها متناسب با یکی از ترکیبات اعداد کوانتومی است. می‌توان اوربیتالها را بر حسب ارزش اعداد کوانتومی n و نیز ترتیب داده و برای اینکه در مقادیر مختلف اشتباهی رخ ندهد به جای اعداد، ارزشهای l را به حروف نشان می‌دهند. بنابراین الکترونهايي را که در اوربیتال $l=0$ می‌باشند به صورت s و آنهايي را که در اوربیتالهای $l=1$ هستند به p و آنهايي را که دارای $l=2$ می‌باشند به d نمایش می‌دهند و نیز اعداد مشخص کننده ترازها را ضریب حروف مشخص کننده اوربیتالها قرار می‌دهند. مثلاً $1s$ مشخص کننده تراز اول و اوربیتال $l=0$ است (حالت اصلی و پایدار اتم هیدروژن) و $2s$ مشخص کننده تراز دوم و اوربیتال $l=0$ می‌باشد. مشخصات سایر ترازها و اوربیتالها در جدول (۲-۲) صفحه ۶۴ گنجانده شده است.

چ) شکل اوربیتالها

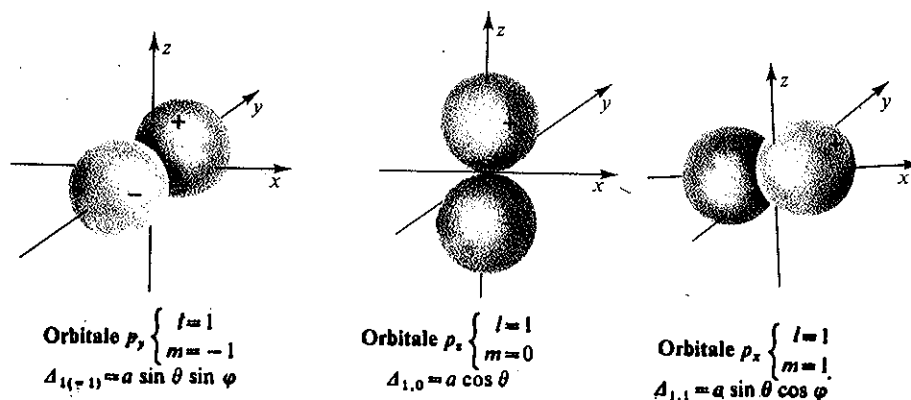
حل معادله شرودینگر نشان می‌دهد که به ازای کلیه مقادیر n اوربیتالهایی که برای آنها $l=0$ است (یعنی اوربیتالهای s) شکل اوربیتال کروی بوده و هسته در مرکز این کره قرار دارد. احتمال وجود الکترون مثل ابری کروی هسته را در شعاع مشخص و محدودی فرا گرفته است.



شکل (۲-۱۵) اوربیتال s

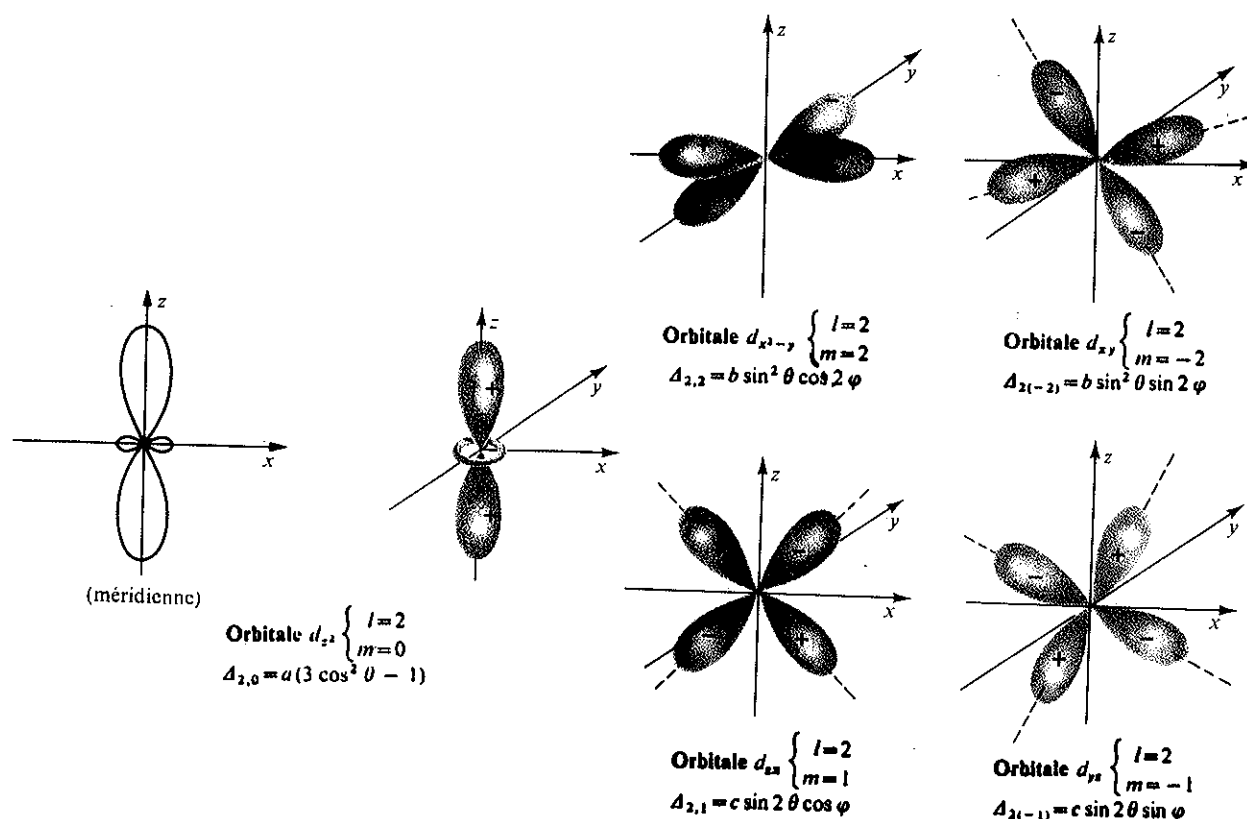
احتمال وجود یک الکترون در لانه یا اوربیتال s مستقیماً مربوط به فاصله الکترون از هسته است، ولی در مورد اوربیتالهای p این موضوع صادق نیست. سطح $|\Psi|^2$ عبارتست از دو کره شلجی روی محوری قرینه که هسته در مرکز آن قرار دارد. چون به ازای $l=1$ مقادیر m عبارتند از $+1, 0, -1$ یعنی m سه مقدار داشته لذا سه اوربیتال وجود دارد.

این سه اوربیتال کاملاً شبیه یکدیگر بوده با اختلاف اینکه روی محورهای مختلفی نسبت به هسته قرار گرفته‌اند، اغلب این اوربیتالها را به صورت P_x و P_y و P_z نشان می‌دهند. برای یک الکترون واقع در تراز $n=3$ (تراز سوم) می‌تواند مقادیر $0, 1$ و 2 را داشته باشد. لذا، می‌تواند اوربیتالهای $3s$ و $3p$ و $3d$ را اشغال نماید. چون به ازای $l=2$ می‌تواند پنج مقدار داشته باشد بنابراین، پنج اوربیتال d وجود دارد. این اوربیتالها نیز شبیه اوربیتالهای p روی محورهای x و y و z و در بین این محورها قرار گرفته‌اند. شکلهای



شکل (۲-۱۶) اوربیتالهای P

(۲-۱۵)، (۲-۱۶) و (۲-۱۷) به ترتیب اوربیتالهای s و p و d را نشان می‌دهند. حال که ما شکل اوربیتالها را شناختیم، به خوبی مفهوم توزیع شعاعی احتمال وجود الکترون یا radial probability distribution of the electron را درک می‌نماییم که عبارتست از احتمال وجود الکترون در هر حجم کروی به شعاع r از هسته و به ضخامت d_r (ضخامت قشر کروی). به کمک محاسبه احتمال شعاعی وجود الکترون می‌خواهیم بدانیم که احتمال وجود الکترون در هر نقطه از نقاط واقع در اطراف هسته بین r و $r+d_r$ چقدر است؟ بنابراین،



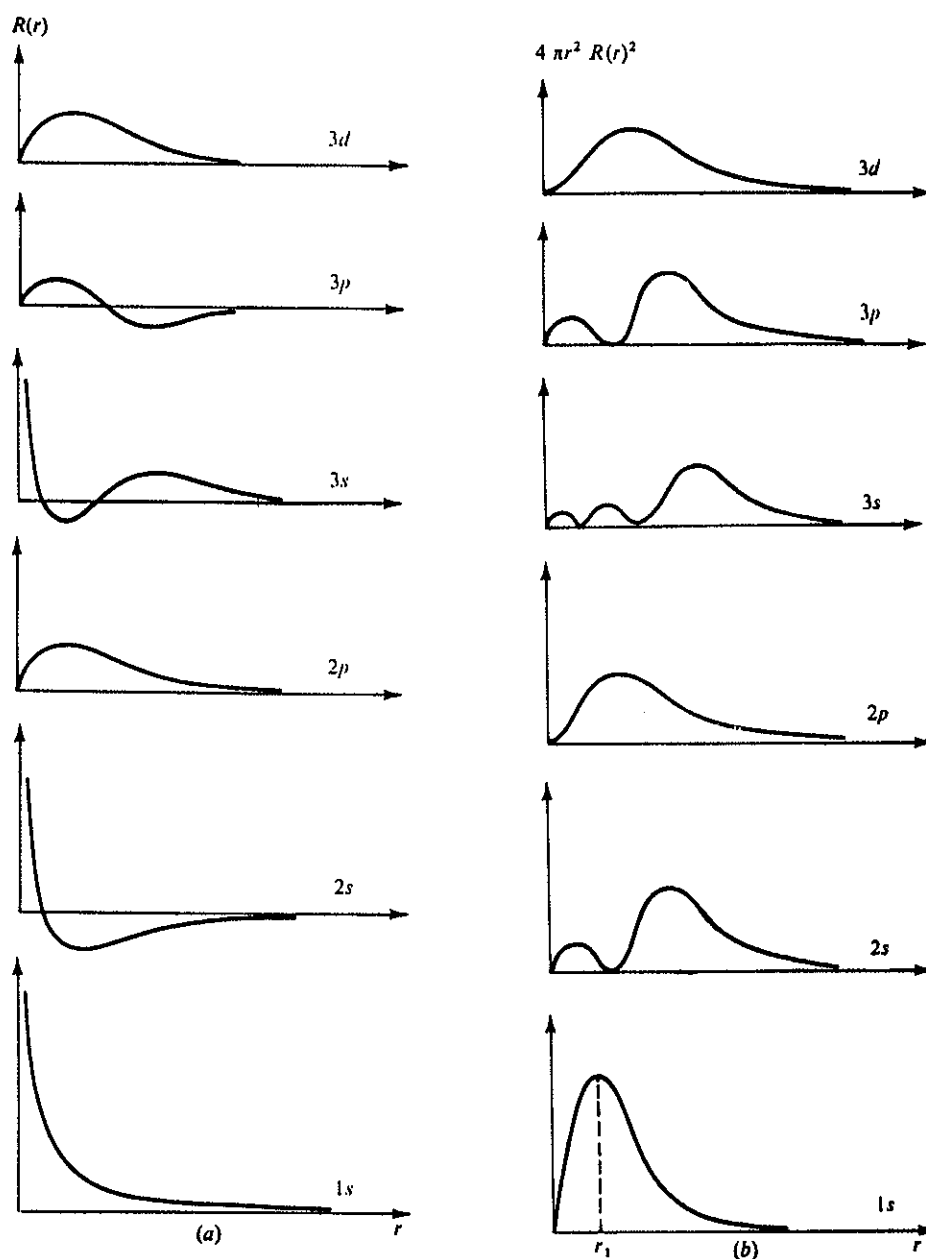
شکل (۲-۱۷) اوربیتالهای d

احتمال وجود شعاعی الکترون عبارتست از $|\Psi|^2$ ضربدر حجم یک قشر کروی یعنی:

$$4\pi r^2 \cdot \Psi^2 dr$$

منحنیهای شکل (۲-۱۸) نشان می‌دهند که چگونه احتمال وجود شعاعی الکترون مربوط به فاصله الکترون از هسته می‌گردد.

در این منحنیها محور y ها متناسب با $4\pi r^2 \Psi^2$ و محور x ها عبارتست از شعاع اوربیتال نسبت به هسته که در مبدأ مختصات قرار گرفته است و مقیاسها همه یکسان می‌باشند. در مورد اتم هیدروژن ماکزیمم احتمال برای $\alpha = 0.53 \text{ \AA}$ است و همان شعاع مداری است که



شکل (۲-۱۸) توزیع شعاعی احتمال وجود الکترون جهت اوربیتالهای مختلف

در اتم بوهر به دست آمد. بنابراین، متوجه می شویم مداری که بوهر بر طبق فرضیه هایش به دست آورده بود مداری است که احتمال وجود الکترون در آن از سایر مدارها بیشتر است با وجود این در سایر مدارها نیز احتمالی برای وجود الکترون میسر می باشد. برای اتمهای چند الکترونی احتمال شعاعی (radial Probability) به ازای ارزشهای r که مربوط به قشرهای مختلف آن است معلوم می شود و همانطور که در منحنیهای فوق مشاهده می شود مربوط به نوع اوربیتال و یا ارزش l است. طبق معادله زیر به ازای ارزش $l=0$ یا اوربیتال $1s$ مقدار متوسط r مستقیماً مربوط به شعاع الکترون از هسته است:

$$\bar{r} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2 z}$$

ولی به ازای ارزشهای دیگر l مقدار متوسط r عبارتست از:

$$\bar{r} = \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\} \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2 z}$$

در عمل کافی است حجمی را که در آن احتمال وجود الکترون زیاد است شناخت زیرا سطحی که این حجم را محدود می کند اوربیتال و یا لانه الکترونی نامیده می شود. معمولاً موقعی که مجموع احتمال وجود الکترون در حجمی به ۹۵ درصد می رسد، این حجم را اوربیتال گرویند (یعنی حجمی که در آن ۹۵ درصد شانس برای وجود الکترونی میسر است و یا بهتر حجمی که در آن ۹۵ درصد بار الکتریکی یک الکترون منتشر است).

ح) اتمهای چند الکترونی Multi - electron Atoms

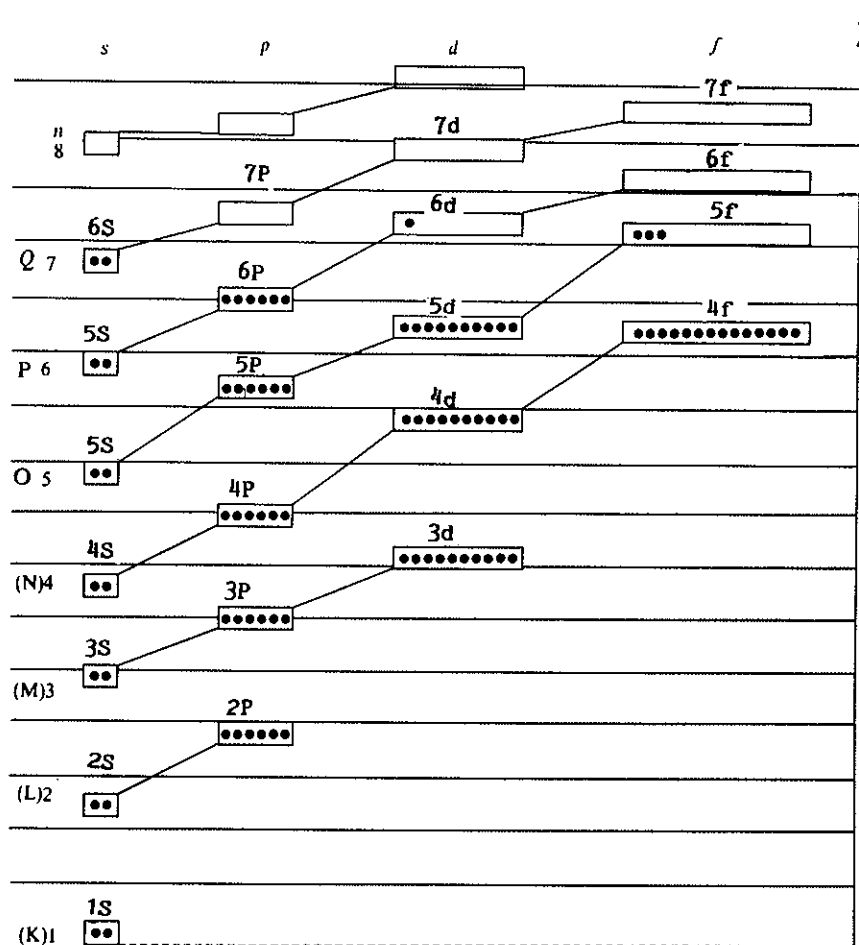
از نظر ریاضی کاربرد مکانیک موجی در مورد اتمهای چند الکترونی بسیار دشوار می باشد. ولی به طور تقریبی می توان اوربیتالهای الکترونی را که در مورد اتم هیدروژن مشاهده و مطالعه کردیم، در مورد اتمهای چند الکترونی در نظر گرفت. نتایج نظری این موضوع کاملاً با نتایج تجربی مطابقت می کند و بدین دلیل است که گفته شد، به طور تقریبی تقریب بیقین.

همانطور که قبلاً بیان گردید، عدد کوانتومی اصلی n اهمیت زیادی از نظر تعیین انرژی اوربیتالها دارد و l عدد کوانتومی ثانوی نیز تعیین کننده شکل اوربیتال و انرژی الکترون می باشد. در یک اتم چند الکترونی، الکترون $2p$ انرژی بیشتری از الکترون $2s$ دارد و نیز انرژی الکترون $3d$ بیشتر از انرژی الکترون $2p$ است و این نیز به نوبه خود انرژی بیشتری نسبت به الکترون $3s$ دارد. یکی دیگر از مشخصات مهم اتمهای چند الکترونی این است که هر الکترون یک سری اعداد کوانتومی مستقل و منحصر به فرد دارد، یا بهتر هر الکترون دارای یک ترکیب از اعداد کوانتومی s و m و l و n است که کاملاً متفاوت با اعداد کوانتایی متعلق به الکترونهای دیگر می باشد و این مطلب همانطور که قبلاً گفته شده عبارت از اصل طرد پاولی می باشد. بر این اصل هنوز نمی توان توجیهی داد، درست مثل دو بار الکتریکی مشابه که طبق قانون کولن یکدیگر را دفع می کنند و یا نیروی گرانشی چیست؟ و نمی توان گفت به چه دلیل. نتیجه دیگری که از اصل طرد پاولی به دست می آید این است که بگوییم یک اوربیتال (لانه الکترونی) نمی تواند بیش از دو الکترون را در خود جای دهد و نیز حتی در یک اوربیتال مشخص که دارای دو الکترون به ارزشهای مشخص n و l و m می باشد، الکترونها باهم از نظر اسپین متفاوتند، یکی از آنها اسپین $+\frac{1}{2}$ و دیگری اسپین $-\frac{1}{2}$ دارد و یا به طور خلاصه دو الکترون نمی توانند در یک اوربیتال وجود داشته باشند مگر اینکه اسپین آنها متفاوت باشد.

۲-۳ مشخصات درونی اتمها

الف) آرایش اوربیتالها و جدول تناوبی

نتیجه بسیار جالبی که از نظریه ساختار الکترونی اتم می‌توان گرفت، عبارتست از فهم و درک خواص شیمیایی عناصر و توجیه خواص شیمیایی و فیزیکی آنها بر حسب تغییرات عدد اتمی و تعداد الکترون به انرژیهای مشخص که هریک اوربیتالهای بخصوصی را اشغال می‌کنند، لذا باید وضع قرار گرفتن الکترونها را در اوربیتالهای مختلف چه از نظر انرژی و چه از نظر تعداد دانست، بدین منظور ابتدا هسته‌ای به بار الکتریکی مثبت با اوربیتالهای خالی از

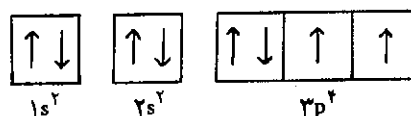


شکل (۱۹-۲) آرایش اوربیتالهای سنگین‌ترین عنصر طبیعی یعنی اورانیم ^{92}U که ۹۲ پروتون و ۹۲ الکترون دارد. خطوط افقی ترازهای انرژی را مشخص می‌کنند حتی اگر اوربیتالی مربوط به قشر ما قبل باشد و در بالای این ترازها قرار گیرد بر نمی‌گردد.

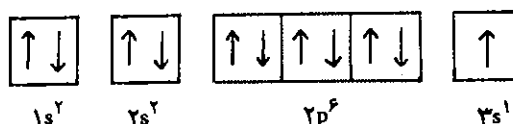
الکترون در اطراف هسته مجسم نموده و سپس به تعداد بارهای هسته، بر حسب انرژی صعودی در اوربیتالها الکترون قرار می‌دهیم. با در نظر گرفتن اصل طرد پاولی (در هر اوربیتال بیش از دو الکترون جای نمی‌گیرد) شکل (۱۹-۲) که وضع اوربیتالها را از نظر انرژی صعودی آنها نشان می‌دهد، رسم می‌نماییم.

این شکل، کیفیت صحیح کلیه اتمهای ساده و خنثی را نشان می‌دهد. در موقع ترسیم این شکل باید خیلی محتاط بود زیرا محل هر اوربیتال چگونگی انرژی الکترون را در آن اوربیتال مشخص می‌کند. از طرف دیگر وقتی ما اوربیتالی را مجسم می‌کنیم باید الکترونی در آن وجود داشته باشد یعنی اوربیتال بدون الکترون وجود خارجی ندارد و یا به عبارت دیگر تا زمانی که الکترون وجود نداشته باشد اوربیتالی وجود نخواهد داشت. با چند مثال مطلب را روشنتر می‌کنیم.

اتم اکسیژن که هسته‌اش متشکل از ۸ پروتون و تعدادی نوترون (۸ یا ۹ یا ۱۰) است ۸ بار مثبت در هسته دارد، لذا برای به وجود آوردن اتم خنثی، اتم اکسیژن باید هشت الکترون داشته باشد. بنابراین، دو الکترون اوربیتال $1s$ را پر می‌کنند و دو الکترون بعدی اوربیتال $2s$ و بالاخره چهار الکترون دیگر بین سه اوربیتال $2p$ تقسیم می‌شوند و در نتیجه می‌توان گفت که الکترونهای اتم اکسیژن به صورت زیر در اتمش وجود دارند.

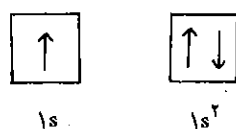


که $1s$ و $2s$ و $2p$ مشخصات اوربیتال را نمایش می‌دهند و حال آنکه ۲ و ۳ و ۴ تعداد الکترونهای رادر اوربیتالها نشان می‌دهند. به همین ترتیب در اتم سدیم آرایش الکترونی عبارتست از:

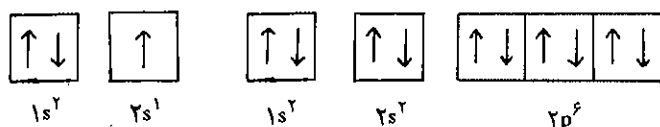


معمولاً راحت‌تر است که اگر به جای نوشتن کلیه الکترونهای یک عنصر به نوشتن الکترونهای ظرفیت آن عنصر اکتفا کنیم، مثلاً برای آهن (Fe) با دانستن اینکه اوربیتالهای $1s^2$ و $2s^2$ و $2p^6$ و $3s^2$ و $3p^6$ کاملاً پر هستند، اوربیتالهای ظرفیتی $3d^6$ و $4s^2$ را می‌نویسیم. جدول تناوبی ضمیمه وضع قرار گرفتن الکترونها را برای کلیه عناصری که تا به حال شناخته شده‌اند نشان می‌دهد. جدول مذکور بر حسب آرایش الکترونی عناصر در حالت پایدار و گازی شکل تنظیم گردیده است.

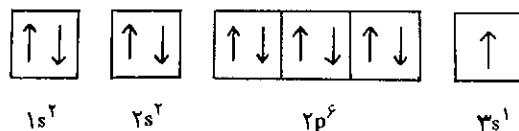
هر تناوب با یک عنصر شروع می‌شود که یک الکترون در اوربیتال s دارد. در اولین تناوب دو عنصر بیشتر وجود ندارد، زیرا در اوربیتال $1s$ بیش از دو الکترون نمی‌تواند وجود داشته باشد، لذا در عنصر هیدروژن اوربیتال $1s$ دارای یک الکترون و در اتم هلیوم (He) این اوربیتال با دو الکترون تکمیل می‌شود.



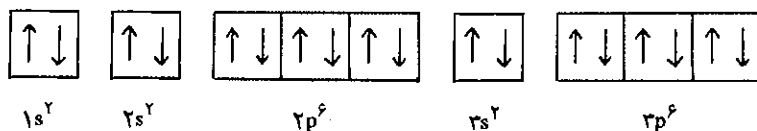
الکترون سوم اتم لیتیم (Li) باید در اوربیتال $2s$ جایگزین گردد و این عنصر اولین عنصر تناوب دوم است و چون در تراز $n=2$ یک اوربیتال $2s$ و سه اوربیتال $2p$ داریم یعنی $2(1+3)=8$ الکترون، لذا تناوب دوم با ۸ عنصر کامل می‌گردد. از لیتیم شروع گردیده و به عنصر نئون (Ne) که ترازهای $n=1$ و $n=2$ (یعنی $1s^2$ و $2s^2$ و $2p^6$) کاملاً پر می‌باشند ختم می‌گردد.



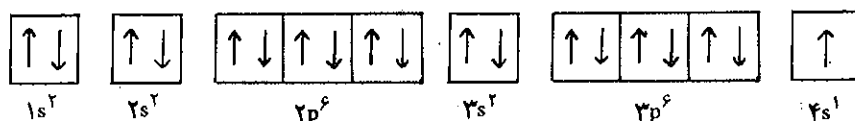
تناوب سوم از سدیم (Na) شروع می‌شود یعنی سدیم دارای همان ساختمان الکترونی Ne به اضافه یک الکترون در اوربیتال $3s$ است و این تناوب نیز با ۸ عنصر تکمیل می‌گردد، بدین صورت که از سدیم به بعد، از هر عنصر به عنصر دیگر یک الکترون اضافه می‌گردد.



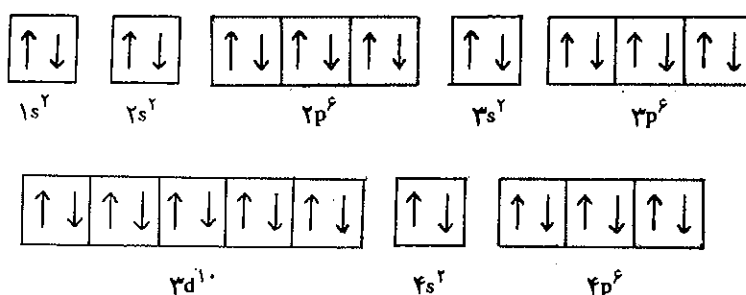
در آرگون (Ar) اوربیتالهای $3p^6$ و $3s^2$ کاملاً پر هستند بنابراین، آرگون (Ar) دارای وضعیت الکترونی زیر است.



قاعداً تناوب سوم می‌بایستی با ۱۸ عنصر تکمیل شود نه با ۸ عنصر، پس چرا تناوب بعدی از پتاسیم (K) شروع می‌شود؟ جواب این سؤال مربوط به دقت شما در مورد انرژی اوربیتالها و فهم نمودار تراز انرژی اوربیتالهاست. اگر خوب دقت کنید متوجه می‌گردید که اوربیتال $4s$ دارای انرژی کمتری از اوربیتالهای $3d$ است و بنابر مطالبی که قبلاً گفتیم الکترونها سعی دارند همیشه در اوربیتالهایی مستقر شوند که از نظر انرژی کمترین مقدار را داشته باشند، لذا تا زمانی که $4s$ پر نشده الکترون در اوربیتالهای $3d$ نمی‌رود و بدین جهت تناوب چهارم با پتاسیم شروع می‌شود، یعنی پتاسیم دارای همان آرایش الکترونی آرگون به انضمام یک الکترون در لانه $4s$ است. به شکل (۱۹-۲) توجه کنید.

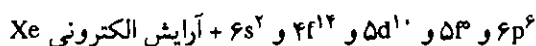


در کلسیم نیز یک الکترون اضافه شده و آن الکترون اوربیتال ۴s را تکمیل می‌کند. وقتی که اوربیتال ۴s تکمیل شد اوربیتالهای ۳d از نظر انرژی کمترین مقدار را دارند، پس باید ۵ اوربیتال ۳d تکمیل شود، لذا این ۵ اوربیتال با ۱۰ عنصر تکمیل می‌گردد، بنابراین این ۱۰ عنصر وجود دارند که آنها را عناصر حد واسط Transition گویند. موقعی که ۳d تکمیل شد الکترونهای اوربیتالهای ۴d را پرمی‌کنند و در اینجا نیز چون اوربیتالهای ۵s انرژی کمتری از اوربیتالهای ۴d دارند لذا این تناوب با پرشدن ۴p تکمیل می‌شود و در کریپتون (Kr) آرایش الکترونی اتم عبارتست از:



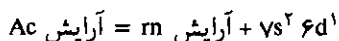
تناوب پنجم با ربیدیم (Rb) شروع می‌گردد، یعنی ربیدیم دارای آرایش الکترونی کریپتون (Kr) به انضمام یک الکترون در اوربیتال ۵s است. استرانسیم (Sr) نیز همان وضعیت را داشته با این فرق که در اوربیتال ۵s دو الکترون دارد (یعنی $Kr + 5s^2$) ولی در عناصر بعدی الکترونهای اوربیتالهای ۴d را که در دوره قبل پر نشده بودند تکمیل می‌کنند و در اینجا باز ده عنصر حد واسط Transition وجود دارد که به ترتیب اوربیتالهای ۴d آنها تکمیل می‌شود. بعد از این ده عنصر در عناصر بعدی الکترونهای اوربیتالهای ۵p را که انرژی آنها از ۴f کمتر است تکمیل می‌نماید و در عنصر گزنون (Xe) اوربیتالهای ۵p نیز با ۶ الکترون پر شده و Xe دارای آرایش الکترونی ($Kr + 5s^2 4d^{10} 5p^6$) می‌باشد. تناوب ششم با سزیم (Cs) شروع شده یعنی Cs همان آرایش الکترونی گزنون (Xe) را دارد به انضمام یک الکترون در اوربیتال ۶s و نیز باریم (Ba) دو الکترون در اوربیتال ۶s دارد می‌باشد، ولی در عناصر بعدی الکترونهای اوربیتال ۴f را که انرژی کمتری از اوربیتالهای ۵d و ۶p دارند پر می‌کنند و همان‌طور که قبلاً گفته شد به ازای $l=3$ نام اوربیتال ۴ بوده و برای m هفت جواب و در نتیجه ۷ اوربیتال ۴f وجود خواهد داشت که با ۱۴ الکترون پر شده و بنابراین، به ازای ۱۴ عنصر به ترتیب این اوربیتالها تکمیل می‌گردند. در لاتان (La) یک الکترون در اوربیتال ۵d اضافه می‌شود نه در اوربیتال ۴f و این استثنایی است. در عناصر بعدی الکترونهای اوربیتالهای ۴f را پرمی‌کنند، در عنصر لوتسیم (Lu) اوربیتالهای ۴f کاملاً پر و یک الکترون نیز در اوربیتال ۵d دارد. این دسته عناصر را که از نظر ساختار الکترونی قشرهای خارجی کاملاً مشابه هستند خاکهای نادر گویند. بعد از عنصر لوتسیم (Lu) در عناصر بعدی به ترتیب اوربیتالهای ۵d تکمیل می‌گردد و در اینجا نیز عیناً مانند تناوبهای قبل ده عنصر حد واسط وجود خواهد داشت که از هافنیم (Hf) شروع و به جیوه (Hg) ختم می‌شود.

چون انرژی اوربیتالهای ۶p کمتر از اوربیتالهای ۵f است لذا عنصر تالیم (Tl) یک الکترون در اوربیتال ۶p تکمیل می‌شوند که آخرین عنصر باز یک گاز نادر است که رادن (m) نام داشته و آرایش الکترونی آن به صورت زیر می‌باشد.

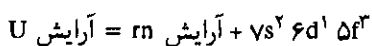
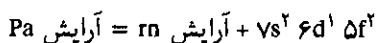


تناوب هفتم با عنصر فرانسیم (Fr) شروع می‌گردد، یعنی فرانسیم همان آرایش الکترونی رادن را به انضمام یک الکترون در اوربیتال ۷s دارد. در عنصر رادیوم (Ra) اوربیتال ۷s با دو الکترون تکمیل و از عنصر اکتینیم (Ac) به بعد قاعدتاً بایستی اوربیتالهای ۵f که در تناوب قبلی پر نشده بود شروع به تکمیل شدن کنند، زیرا این اوربیتالها انرژی کمتری از اوربیتالهای ۶d و ۷p دارند، ولی باید خاطر نشان نمود که آرایش الکترونی اکتینیدها موضوعی است که تاکنون به طور کامل بررسی نشده و هنوز ابهاماتی در آن موجود است و با فرضیه‌هایی که نتیجه آنها به طور تحقیق ثابت نشده مسأله را ختم می‌کنند. بوهلر موقعی که نظریه اتمی خود را تدوین می‌نمود از نظر طرز قرار گرفتن الکترونها در قشر هفتم به یک بی‌نظمی برخورد نمود. بعد از اکتینیم (Ac) پر شدن اوربیتالهای ۶d و ۵f دچار بی‌نظمی خاصی می‌شد و الکترونهای جدید گاهی در اوربیتال ۵f و گاهی در اوربیتال ۶d قرار می‌گرفتند. دلیل آن را این طور توجیه می‌نمایند که اوربیتالهای ۵f و ۶d فاصله زیادی از هسته داشته و به عبارت دیگر تأثیرات هسته بر روی آنها کم و برعکس بیشتر تحت تأثیر محیط خارج قرار می‌گیرند. با وجود این به طور تقریب و با احتمال زیاد می‌توان گفت آرایش الکترونی اکتینیدها به صورت زیر است.

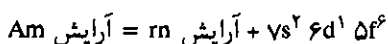
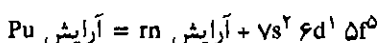
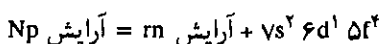
در دو عنصر اکتینیم (Ac) و توریم (Th) استثنائاً الکترونها در اوربیتالهای ۵d قرار می‌گیرند یعنی Ac و Th به ترتیب دارای آرایش الکترونی زیر خواهند بود:



ولی در پروتاکتینیم (Pa) دو الکترون در اوربیتالهای ۵f وجود دارند. اورانیم (U) و پروتاکتینیم (Pa) به ترتیب آرایش الکترونی زیر را دارند.



از اورانیم به بعد در عناصر نپتونیم (Np) و پلوتونیم (Pu) و آمریسیم (Am) آرایش الکترونی عادی است یعنی به ترتیب از هر عنصر به عنصر بعدی یک الکترون در اوربیتال ۵f اضافه می‌گردد.



عناصر بعد از سرب که در جدول تناوبی وجود دارند از نظر خواص هسته‌ای ناپایدار

می‌باشند. عنصر بیسموت نیمه عمری بیشتر از عمر زمین داشته لذا در طبیعت یافت می‌شود؛ اورانیم و پروتاکتینیم و توریم نیز همین طورند ولی از اورانیم به بعد بقیه عناصر تا عنصر ۱۰۸ را مصنوعاً می‌سازند زیرا این عناصر ایزوتوپی که نیمه عمرش بیشتر و یا حداقل به اندازه عمر زمین باشد ندارند و در طول عمر زمین از بین رفته‌اند.^۱

قبلاً مشاهده شد که تناوبهای چهار و پنج جمعاً به وسیله ۱۸ الکترون تکمیل شده و در تناوب شش و هفت این تعداد به ۳۲ رسید. همان طوری که در بحث قبل گفته شد در تناوب ششم عناصری که بعد از La قرار دارند چون الکترونها از هر عنصر به عنصر بعدی به اوربیتالهای ۴f اضافه می‌شوند و از طرفی چون این الکترونها در قشر عمیقی قرار داشته و نسبت به خارج کمتر حساسیت دارند لذا خواص شیمیایی این عناصر کاملاً شبیه همدیگر بوده و بدین علت آنها را در خانه لانتانیدها قرار داده‌اند با دلایلی تقریباً مشابه فامیل آکتینیدها، در خانه اکتینیم Ac قرار می‌گیرند لذا این دو تناوب نیز مانند تناوبهای قبل ۱۸ خانه از جدول تناوبی را اشغال می‌کنند. بنابراین، در جدول تناوبی ۱۸ ستون زیر هم باید موجود باشد که این ستونها را به ترتیب ۱A و ۲A و ۳B و ۴B و ۵B و ۶B و ۷B و ۸ و بالاخره بقیه را ۱B و ۲B و ۳A و ۴A و ۵A و ۶A و ۷A و ستون گازهای بی‌اثر نامگذاری می‌نماییم.

عناصر واقع در ستونها از نظر خواص شیمیایی تقریباً شبیه هم بوده و در واکنشهای شیمیایی با اختلاف جزئی تظاهر می‌کنند زیرا در این ستونها تشابه ساختار الکترونی اجباراً تشابه مشخصات شیمیایی این عناصر را سبب می‌شود. خواص شیمیایی یک عنصر منحصرأ مربوط به قشرهای الکترونی خارجی اتم است و تأثیرات قشرهای زیر بخصوص در عناصر عادی بسیار کم می‌باشد با وجود این یک قشر ما قبل آخر نیز در واکنشهای شیمیایی دخالت می‌کند و این بخصوص در مورد عناصر حد واسط به خوبی هویدا است.

بنابر این فقط الکترونها قشر نهایی و یا یک قشر به آخر مانده است که در خواص شیمیایی مؤثرند و بدین ترتیب خواص شیمیایی عناصری که در زیر هم و در تناوبهای مختلف قرار دارند بایستی شبیه به هم باشد و این کاملاً مطابق با تجربه است. عناصر ستون اول (ستون ۱A) یا فلزات قلیایی خواص شیمیایی کاملاً مشابه دارند. و نیز ستون صفر یا فامیل گازهای نادر Kr, Ar, Ne, He, rn, Xe که قشر الکترونی خارجی آنها از هشت الکترون یا (octet) «۴ جفت الکترون» تشکیل شده است ساختاری بسیار پایدار از نظر الکترونی دارند و در نتیجه فعالیت آنها بینهایت کم است. بدین علت اغلب آنها را گازهای بی‌اثر گویند. ستونهای دیگر بجز ستونهای مربوط به عناصر حد واسط را عناصری تشکیل می‌دهند که به آنها عناصر نرمال گوئیم. عناصری که در ستونهای چپ جدول وجود دارند دارای ساختار الکترونی گاز نادر تناوب قبلی بعلاوه چند الکترون می‌باشند.

ستون اول ۱A Fr و Cs و rb و K و Na و Li

۱۰ + گاز نادر تناوب قبل هر عنصر

ستون دوم ۲A ra و Ba و Sr و Ca و Mg و Be

۲۰ + گاز نادر تناوب قبل هر عنصر

و بر عکس عناصری که در ستون راست جدول واقع شده‌اند ساختار الکترونی گاز نادر

۱. نیمه عمر عبارتست از زمان لازم برای تجزیه نیمی از ماده یا عنصر پرتوزا.

هم تناوب خود را دارند منهای چند الکترون.

ستون ۷A F و Cl و Br و I و At

$1e$ - گاز نادر تناوب خود

ستون ۶A O و S و Se و Te و Po

$2e$ - گاز نادر تناوب خود

گرچه شباهت ستونی در عناصری که ستونهای وسط را اشغال می‌کند کمتر است با وجود این باز شباهت کاملاً مشخصی بین بعضی از آنها به خوبی آشکار است. مثلاً (Zn و Cd) و (Hf و Zr) و (Nb و Ta) تقریباً مشابه هم‌اند

ب) برانگیختگی و یونیدگی Excitation and Ionization

در این بخش به‌طور خلاصه و از نقطه نظر شیمی پدیده تحریک برانگیختگی و یونیدگی را بحث کرده و در سطور آینده به‌طور مفصل‌تر در بخش مربوط به طیف‌نگاری اتمها و کاربرد آن صحبت خواهیم کرد.

در حالت طبیعی یعنی موقعی که تمام الکترونهای خود گردش بخصوص خود را دارند، یک اتم مستقل و آزاد در حالتی از انرژی است که آن حالت را حالت ساکن گوئیم. پایدارترین حالت، حالتی است که از نظر انرژی کمترین مقدار را دارا باشد. حال اگر به این اتم مقدار مشخصی انرژی به هر صورت که ممکن باشد وارد نماییم (مثلاً به وسیله حرارت، ضربه، یا پرتوهای الکترومغناطیسی و یا ذرات سریع)، الکترونهای این انرژی را جذب کرده و به حالتی بالاتر از انرژی می‌روند. این عمل را تحریک یا برانگیختگی گویند. اگر انرژی جذب شده زیاد باشد به‌طوری که بتواند الکترون را از اتم جدا نماید، گویند عمل یونیدگی صورت گرفته است لذا اتم باقی‌مانده دیگر خنثی نبوده بلکه دارای بار مثبت خواهد شد یعنی به تعداد الکترونهای جدا شده بار مثبت بر روی آن ظاهر خواهد شد. اگر تعداد الکترونهای خارج شده از اتم n باشد، اتم باقی‌مانده n بار مثبت خواهد داشت، اگر علامت اختصاری عنصر X باشد در این حالت آن را به صورت X^{n+} نشان داده و یون نامیده می‌شود. اگر عنصر منحصراً الکترونهای ظرفیتی خود را از دست داده باشد یون حاصل را کاتیون گویند. بر عکس بعضی از اتمها مایلند تعدادی الکترون جذب نمایند، این الکترونها در قشر آخر عنصر مستقر شده و اتم باز در این حالت از نظر الکتریکی خنثی نبوده و به تعداد الکترونهای جذب شده بار منفی در آن ظاهر می‌شود در این حال عنصر را به صورت X^{n-} مشخص کرده و آن را آنیون گویند.

ا) انرژی یونش Ionization energies

انرژی یونش عبارت است از حداقل انرژی که باید به یک اتم داد تا یکی از الکترونهای آن جدا شود، که مقدار آن برابر با تفاوت انرژی الکترون جدا شده با انرژی الکترون آزاد است (انرژی الکترون آزاد صفر فرض می‌شود). در عمل یونش اصطلاحات اولین و دومین و سومین و... انرژی یونش را به کار می‌برند.

اولین انرژی یونش عبارت است از مقدار انرژی لازم برای جدا کردن الکترونی که انرژی پیوند آن از سایر الکترونهای اتم کمتر باشد و یا انرژی خود الکترون بیشتر از سایر الکترونها

اولین انرژی یونش فلزات قلیایی کمترین مقدار را نسبت به سایر عناصر دارد و به همین دلیل ترکیبات یونی مشابه کلرور سدیم را به وجود می‌آورند.

باشد. دومین انرژی یونش لازم برای جداکردن دومین الکترون از اتم می‌باشد و به همین ترتیب برای سومین و... اولین انرژی یونش کمترین مقدار و در حدود چند الکترون ولت می‌باشد.

آزمایش مقادیر مختلف انرژی یونش برای عناصر مختلف قواعد زیر را نتیجه می‌دهد:
الف) برای هیدروژن اولین انرژی یونش برابر با 13.6ev است که چون تنها الکترون اتم هیدروژن است و به هسته نزدیک می‌باشد نسبتاً زیاد است.

برای Li اولین انرژی یونش برابر با 5.4ev (الکترون $2s$) ولی برای دو الکترون اوربیتال $1s$ (دومین و سومین) انرژی یونش به ترتیب عبارتست از 75.6ev و 122.4ev . نتیجه آن‌که مقدار نسبی آن به مراتب کمتر از انرژی لازم برای جداکردن الکترون $1s$ اتم هیدروژن است. در ستون فلزات قلیایی ($1A$) اولین انرژی یونش عبارت است از:

$1H$	13.6	ev
$3Li$	5.4	ev
$11Na$	5.1	ev
$19K$	4.3	ev
$37Rb$	4.2	ev
$55Cs$	3.9	ev

ملاحظه می‌شود که انرژی یونش با زیاد شدن عدد اتمی کم می‌شود. علت آن این است که با اضافه شدن عدد اتمی فاصله آخرین الکترون از هسته دورتر شده و نیز الکترونها باقی مانده به صورت پرده‌ای تأثیرات هسته را روی الکترونها قشر آخر کم می‌نماید.
ب) در یک تناوب اولین انرژی یونش با اضافه شدن عدد اتمی اضافه می‌شود. اولین انرژی یونش غالب عناصر در جدول (۲-۴) داده شده است.

H 13,6																	He 24,6	
Li 5,4	Be 9,3											B 8,3	C 11,3	N 14,5	O 13,6	F 17,1	Ne 21,8	
Na 5,1	Mg 7,6											Al 6	Si 8,1	P 10,5	S 10,4	Cl 13	Ar 16,8	
K 4,3	Ca 6,1	Sc 6,6	Ti 6,8	V 6,7	Cr 6,76	Mn 7,4	Fe 7,9	Co 7,9	Ni 7,6	Cu 7,7	Zn 9,4	Ga 6,0	Ge 7,9	As 8,8	Se 9,75	Br 11,8	Kr 14,0	
Rb 4,2	Sr 5,7	Y 6,4	Zr 6,9	Nb 6,9	Mo 7,1	Tc 7,3	Ru 7,4	Rh 7,5	Pd 8,3	Ag 7,6	Cd 9,0	In 5,8	Sn 7,3	Sb 8,6	Te 9,0	I 10,5	Xe 12,1	
Cs 3,9	Ba 5,2	La 5,6	Hf 7,1	Ta 7,9	W 8,0	Re 7,9	Os 8,7	Ir 9,0	Pt 9,0	Au 9,2	Hg 10,4	Tl 6,1	Pb 7,4	Bi 7,3	Po 8,4	At (?)	Rn 10,7	
Fr (?)	Ra 6,3											Ac 6,9						

جدول (۲-۴) انرژی اولین یونش عناصر

همانطور که از جدول فوق استنباط می‌شود هر قدر قشر خارجی به پرشدن نزدیک شود، پایداری اتم بیشتر می‌گردد و به همین سبب گازهای نادر به سختی یونیده می‌شوند.
ج) برای یک عنصر انرژیهای یونش متوالی به تدریج زیاد می‌شود ولی این زیاد شدن

طبق قاعده صحیحی نیست، ولی با توجه به ساختار الکترونی اتم می توان علت آن را به صورت زیر بیان نمود، اتمهایی که در قشر آخر خود کمتر از چهار الکترون دارند متمایل به از دست دادن الکترونهاي این قشر بوده و برای آنها ساختار الکترونی گاز نادر ماقبلشان مناسب تر است.

۹۹ ev	۷۲ ev	۴۷ ev	۵/۱ ev	(اولین ستون) ۱۱Na
۱۰۹ ev	۸۰ ev	۱۵ ev	۷/۶ ev	(دومین ستون) ۱۲Mg
۱۲۰ ev	۲۸/۴ ev	۱۸/۸ ev	۶ ev	(سومین ستون) ۱۳Al

برای سدیم اولین الکترون به سهولت جدا می شود و در مورد Mg دو الکترون و در مورد آلومینیم سه الکترون مدار آخر به سهولت جدا می شوند.

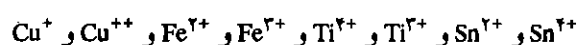
یادآوری - در یک تناوب اولین انرژی یونش با اضافه شدن عدد اتمی اضافه می شود. طبق این تعریف اولین انرژی یونش بریلیم (۴Be) باید کمتر از اولین انرژی یونش بر (۵B) باشد ولی عملاً همان طور که در جدول (۴-۲) مشاهده می شود این طور نیست. دلیل این عدم تبعیت، تکمیل بودن اوربیتال $2s^2$ در بریلیم (۴Be) است که باید $9/3$ الکترون و لت صرف جدا کردن یکی از الکترونهاي $2s^2$ این اتم شود، حال آنکه در بر (۵Be) اولین الکترون قابل دسترس الکترون فرد $2p_x$ است که زودتر از الکترون جفت شده $2s^2$ از اتم جدا می شود. در تناوب سوم نیز همین موضوع در مورد منیزیم (۱۲Mg) و آلومینیم (۱۳Al) صادق است. اولین انرژی یونش آلومینیم (Al) طبق تعریف باید بیشتر از انرژی یونش منیزیم (Mg) باشد ولی به دلیلی که در مورد ۴Be و ۵B گفته شد این طور نیست، در مورد Mg برابر با $7/6$ الکترون و لت ولی در مورد Al برابر با ۶ الکترون و لت است. و اما در مورد $7N$ و $8O$: در ازت $2p_x$ ، $2p_y$ ، $2p_z$ هر کدام یک الکترون دارند و وضعیت این سه اوربیتال کاملاً قرینه و در حال تعادل هستند و حال آنکه در اکسیژن یک الکترون در اوربیتال $2p_x$ اضافه می شود (یعنی $2p_x^2$) که دیگر با سایرین قرینه و در حال تعادل نیست لذا این الکترون سهلتر از سایرین جدا می شود.

چون ساختار الکترونی گازهای نادر تکمیل شده و به صورت قشرهای ۲ یا ۸ و یا n الکترونی است لذا به سختی یونیده می شوند.

در عمل یونش، کاتیونهایی حاصل می شود که آرایش الکترونی گازهای نادر را دارند. در مورد Li^+ اوربیتال $1s^2$ باقی مانده که آرایش آن مشابه آرایش He است و در مورد Na^+ و Mg^{++} و Al^{+++} آرایش الکترونی شبیه Ne، یعنی ($1s^2$ ، $2s^2$ و $2p^6$) می باشد. بنابراین، تمایل اتمها به یون شدن به نحوی است که آخرین قشر الکترونی آنها، آرایش اشباع شده شبیه گازهای نادر پیدا کنند.

جدا کردن الکترون از یک اوربیتال تکمیل شده با دو الکترون دشوارتر از کندن الکترون از اوربیتال نیمه پر است.

تمام فلزات قلیایی با از دست دادن یک الکترون یونیده شده و آرایش آنها شبیه گازهای نادر تناوب ماقبلشان شده و کاتیونهای یک ظرفیتی که پایدار است می سازند، و نیز کلیه فلزات قلیایی خاکی با از دست دادن ۲ الکترون یونیده شده و آرایشی شبیه گازهای نادر تناوب قبل از خود را پیدا نموده و تولید کاتیونهای دو ظرفیتی می کنند. به علت وجود قشرهای زیرین تکمیل نشده در عناصر حد واسطه یونش آنها نامشخص است، در مورد این عناصر، یونش با از دست دادن تعداد غیر مشخصی الکترون انجام می گیرد و در نتیجه امکان دارد که تولید چند کاتیون پایدار و یا ناپایدار بنمایند. مانند:



(b) محاسبه انرژی یونش

برای محاسبه انرژی یونیزاسیون می توان از فرمول بالمر:

$$\nu = RH \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

استفاده نمود. در عمل یونش الکترون جدا شده از اتم الکترونی است که در بالاترین ترازهای انرژی اتم قرار دارد. بنابراین انرژی آزاد شده با علامت عکس در حین رجعت الکترون از تراز بینهایت (∞) بر روی تراز مذکور است. مثلاً محاسبه انرژی یونش اتم هیدروژن به صورت زیر انجام می گیرد.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R_H \left[\frac{1}{(1)^2} - \frac{1}{(\infty)^2} \right]$$

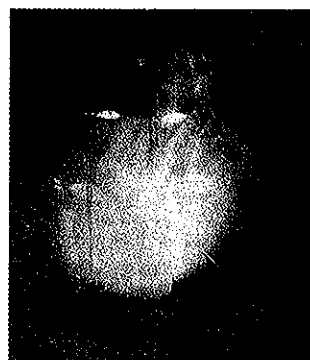
$$R_H = 1/0.968 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu = CR_H \quad h = 6.62 \times 10^{-27} \text{ ژانیه}$$

$$E = h\nu = ChR_H = 3 \times 10^{10} \times 6.62 \times 10^{-27} \times 1/0.968 \times 10^5$$

$$E = 2/17 \times 10^{-11} \text{ ارگ}$$

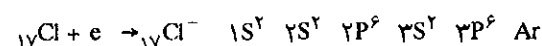
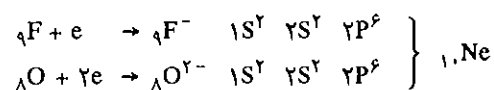
$$E = 13/6 \text{ ev}$$



سوختن سدیم در گاز کلر، تمایل سدیم به از دست دادن یک الکترون و تمایل کلر به گرفتن این الکترون به حدی است که اگر در کنار یکدیگر قرار گیرند مشتعل می شوند.

(c) الکترون خواهی Electron-Affinity

عناصری که در ستونهای راست جدول تناوبی قرار دارند به سختی یونیده شده و مقدار زیادی انرژی باید برای کندن الکترونهای آنها صرف نمود تا به کاتیونی بدل شود که از نظر آرایش الکترونی وضعیت گاز نادر تناوب قبل از خود را داشته باشند. برعکس این عناصر مایلند الکترونهایی جذب نموده تا به آرایش گاز نادر هم تناوب خود برسند.



تشکیل چنین آنیونی مقداری انرژی ایجاد می نماید که مقدار آن عبارت از تفاوت انرژی حالت پایانی و آغازی اتم است. اتم خنثی آرایش ناکامل داشته و در حالتی با انرژی بالاست، ولی برعکس بعد از جذب الکترون آرایش کاملی مشابه آرایش کامل گازهای نادر پیدا خواهد نمود، انرژی حالت اخیر پایین تر از حالت آغازی است. به عنوان مثال انرژی به وجود آمده در اثر این تبدیل را در مورد چند عنصر ذکر می کنیم.

آنیون	انرژی ev	آنیون	انرژی ev	آنیون	انرژی ev
H^-	۰/۷	${}_{9}\text{F}^-$	۴/۱	${}_{17}\text{Cl}^-$	۳/۸
Br^-	۳/۵	${}_{53}\text{I}^-$	۳/۱	${}_{8}\text{O}^-$	۲/۳
S^-	۲/۵	${}_{16}\text{S}^{--}$	-۴	${}_{8}\text{O}^{--}$	-۶/۵

در مورد O^{--} و S^{--} مقدار انرژی منفی است یعنی باید به ترتیب $6/5$ و 4 الکترون ولت انرژی به O^- و S^- بدهیم تا الکترون ثانوی را جذب نماید و تبدیل به O^{--} و S^{--} شوند، و این به علت نیروی دافعه دو الکترون جذب شده است. در سری هالوژنها مشاهده می شود که الکترون خواهی عناصر با اضافه شدن عدد اتمی کم می شود. بنابراین، الکترون خواهی عناصر در ستونهای عمودی با اضافه شدن عدد اتمی کم می شود و از طرف دیگر در یک تناوب (ردیف افقی) با اضافه شدن عدد اتمی الکترون خواهی زیاد می گردد.

(d) الکتروپوزیتیوی و الکترونگاتیوی Electronegativity and electropositivity

عناصری که میل به از دست دادن یک و یا چند الکترون دارند، تبدیل به کاتیون گشته و لذا عناصر الکتروپوزیتیو Electropositifs نامیده می شوند، و بر عکس عناصری که میل به جذب یک و یا چند الکترون دارند تبدیل به آنیون شده و عناصر الکترونگاتیو نام می گیرند. مشخصات یک عنصر الکتروپوزیتیو بستگی به انرژی یونش آن عنصر دارد. الکتروپوزیتیو ترین عناصر، عنصری است که انرژی یونش آن نسبت به سایرین کمترین مقدار را دارد. بنا به مطالبی که قبلاً گفته شد و دقت در مورد جدول تناوبی مشاهده می گردد که انرژی یونش عناصر در ستونهای عمودی با زیاد شدن عدد اتمی کم می شود و نیز در یک ردیف افقی انرژی یونش به ازای زیاد شدن عدد اتمی زیاد می شود. بنابراین، عنصر فرانسیم باید الکتروپوزیتیو ترین عناصر باشد ولی چون این عنصر در طبیعت وجود ندارد لذا سزیم را الکتروپوزیتیو ترین عناصر معرفی می کنند.

سزیم (Cs) الکتروپوزیتیو ترین
عناصر و فلور (F)
الکترونگاتیو ترین عناصر
می باشند.

الکترون خواهی یک عنصر عبارتست از تمایل این عنصر به جذب الکترون بنابراین، مشخصات عناصر الکترونگاتیو بستگی به الکترون خواهی (یا تمایل به جذب الکترون) دارد و نیز همانطور که قبلاً گفتیم در یک ستون عمودی الکترونگاتیوی از بالا به پایین کم می شود و در یک تناوب (ردیف افقی) الکترونگاتیوی از چپ به راست اضافه می شود. بنابراین، فلور (F) الکترونگاتیو ترین عناصر می باشد. طبیعی است که این دو صفت با یکدیگر نسبت عکس دارند. یک عنصر که خیلی الکترونگاتیو می باشد خیلی الکتروپوزیتیو است و برعکس عنصری که خیلی الکتروپوزیتیو است بسیار کم الکترونگاتیو می باشد. بنابراین، اگر واحدی برای الکترونگاتیوی عناصر در نظر گرفته شود طبیعی است که عکس این واحد الکتروپوزیتیوی عناصر را مشخص می کند.

در سال ۱۹۳۹ پاولینگ^۱ واحد نسبی برای الکترونگاتیوی عناصر تنظیم نمود کمترین مقدار آن برای Cs و یا Fr برابر $e = 0.7$ و بیشترین مقدار آن برای فلور برابر با $e = 4.1$ بود. بنابراین، عنصری که الکترونگاتیوی اش کمترین مقدار را دارد الکتروپوزیتیو ترین عناصر می باشد. تابلوی (۵-۲) جدول الکترونگاتیوی پاولینگ را نشان می دهد.

این جدول همان جدول تناوبی به استثنای گازهای نادر است که فقط به علت صفر بودن الکترونگاتیوی این گازها در جدول گنجانده نشده اند. نتیجه ای که از این جدول می توان گرفت آن است که عناصر مستقر در خانه طرف راست و گوشه فوقانی جدول خیلی الکترونگاتیو هستند و الکترونگاتیوی آنها تقریباً $e \geq 2$ است. این دسته از عناصر شبه

۱. Linus Carl. Pauling (1901) آمریکا

I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B					I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	Gaz rares
H 2,20																			He
Li 0,97 0,98 0,94	Be 1,47 1,57 1,46											B 2,01 2,04 2,01		C 2,50 2,55 2,63	N 3,07 3,04 2,33	O 3,50 3,44 3,17	F 4,10 3,98 3,91	Ne	
Na 1,01 0,93 0,93	Mg 1,23 1,37 1,32											Al 1,47 1,61 1,81		Si 1,74 1,90 2,44	P 2,06 2,19 1,81	S 2,44 2,58 2,41	Cl 2,83 3,16 3,00	A	
K 0,91 0,82 0,80	Ca 1,04 1,00	Sc 1,20 1,36	Ti 1,32 1,54	V 1,45 1,63	Cr 1,56 1,66	Mn 1,60 1,55	Fe 1,64 1,83	Co 1,70 1,88	Ni 1,75 1,91	Cu 1,75 1,90 1,36	Zn 1,68 1,65 1,49	Ga 1,82 1,81 1,95	Ge 2,02 2,01	As 2,20 2,18 1,75	Se 2,48 2,55 2,23	Br 2,74 2,96 2,76	Kr		
Rb 0,89 0,82	Sr 0,99 0,95	Y 1,11 1,22	Zr 1,22 1,33	Nb 1,23	Mo 1,30 2,16	Tc 1,36	Ru 1,42	Rh 1,45 2,28	Pd 1,36 2,20	Ag 1,42 1,93 1,36	Cd 1,48 1,69 1,4	In 1,49 1,78 1,80	Sn 1,72 1,96	Pb 1,82 2,05 1,65	Te 2,01 2,10	I 2,21 2,66 2,56	Xe		
Cs 0,86 0,79	Ba 0,97 0,89	La 1,08 1,10	Ce 1,06 1,12	Pr 1,07 1,13	Nd 1,07 1,14	Pm 1,07	Sm 1,07 1,17	Eu 1,01	Gd 1,11 1,20	Tb 1,10	Dy 1,10 1,22	Ho 1,10 1,23	Er 1,11 1,24	Tm 1,11 1,25	Yb 1,08	Lu 1,14 1,27			
			Hf 1,23	Ta 1,33	W 1,40 2,36	Re 1,46	Os 1,52	Ir 1,55 2,20	Pt 1,44 2,28	Au 1,42 2,54	Hg 1,44 2,00	Tl 1,44 2,04	Pb 1,55 2,33	Bi 1,67 2,02	Po 1,78	At 1,98	Rn		
Fr 0,86	Ra 0,97	Ac 1,00	Th 1,11	Pa 1,14	U 1,22 1,38	Np 1,22 1,36	Pu 1,28	Am	Cm	Bk	Cf 1,2	Es	Fm	Md	No	Lw			
I	II	III	IV	II	II	II	II	II	II	II	II	III	IV	III	II	I			

جدول (۵-۲) جدول الکترونگاتیوی نسبی پاولینگ. این جدول به سه طریق مختلف اندازه گیری شده است که نتایج هر سه روش داده شده است اعداد ردیف اول و سیاه نتایج حاصله از روش پاولینگ است.

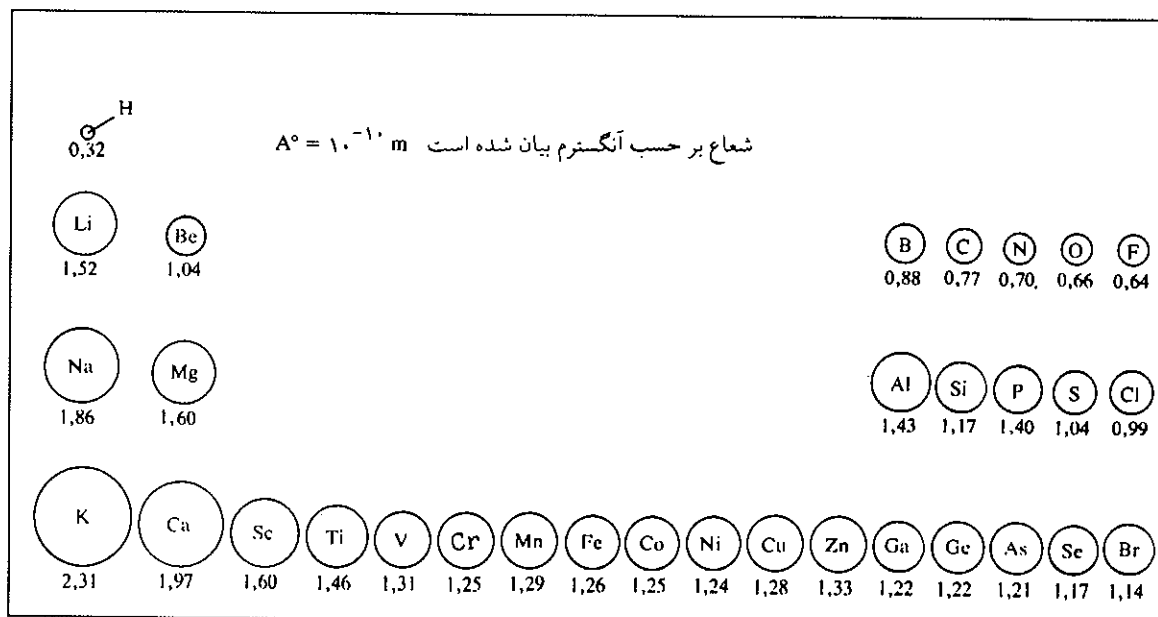
فلزات Nonmetals نامیده می شوند و حال آنکه بقیه فلزات Metals نام دارند و بخصوص در گوشه پایین و چپ جدول فلزاتی قرار گرفته که خیلی الکتروپوزیتیو هستند. هیدروژن وضعیت حد واسطه را داراست کمی الکترونگاتیو و کمی الکتروپوزیتیو می باشد.

$$e = 2/1 \text{ ev}$$

(e) شعاع اتمی و شعاع یونی Atomic and Ionic Radius

شعاع اتمی عناصر بر حسب ساختار الکترونی آنها متفاوت از یکدیگر بوده و این تفاوت تناوبی می باشد. همانگونه که از شکل (۲۰-۲) استنباط می شود با افزایش عدد اتمی در هر ستون از جدول تناوبی شعاع اتمی نیز افزایش می یابد و این افزایش طبیعی

است زیرا تعداد قشرها از تناوبی به تناوب دیگر اضافه شده است ولی بر عکس در یک تناوب (خط افقی) با افزایش عدد اتمی شعاع اتمی نزول می نماید و دلیل آن تکمیل شدن اوربیتالهای یک قشر و رسیدن به آرایش نزدیک به گاز نادر تناوب مربوطه است.



شکل (۲۰-۲) شعاع اتمی بر حسب آنگسترم برای عناصر سه تناوب از جدول تناوبی

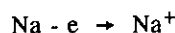
عمل یونش تغییرات مهمی در شعاع اتمی عناصر می دهد. به طور وضوح شعاع کاتیون یک عنصر کوچکتر از شعاع اتم همان عنصر است و برعکس شعاع آنیون یک عنصر به طور آشکار بزرگتر از شعاع اتمی همان عنصر است. مثالهایی که در جدول (۶-۲) داده شده است مشخص کننده این تفاوت می باشد.

شعاع کاتیون	شعاع اتم	شعاع آنیون	شعاع اتم
Li^+ ۰/۸ A	Li ۱/۵ A	Cl^- ۱/۸ A	Cl ۱ A
Na^+ ۱ A	Na ۱/۹ A	O^{2-} ۱/۴ A	O ۰/۷ A
K^+ ۱/۳ A	K ۲/۳ A	S^{2-} ۱/۸۴ A	S ۱/۲۷ A
Rb^+ ۱/۵ A	Rb ۲/۴ A	S^{6+} ۰/۲۹ A	S ۱/۲۷ A
Cs^+ ۱/۶ A	Cs ۲/۶ A	N^{3-} ۱/۷۱ A	N ۰/۹۲ A
Ca^{2+} ۱ A	Ca ۱/۷ A	N^{5+} ۰/۱۱ A	N ۰/۹۲ A
	Fe^{2+} ۰/۷ A	Fe ۱/۲ A	
	Fe^{3+} ۰/۶ A	Fe ۱/۲ A	

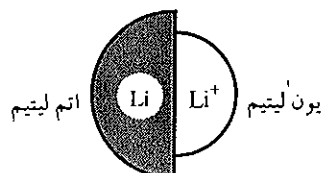
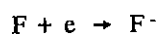
جدول (۶-۲) (جدول مقایسه شعاع یونی و شعاع اتمی)

۲ قدرت اکسندگی و کاهندگی

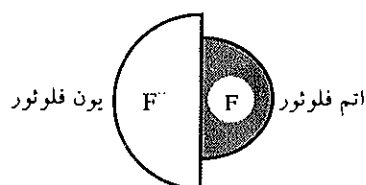
مادامی که یک عنصر الکترون از دست می دهد گویند عنصر اکسید شده است.



در این عمل عنصر سدیم اکسید شده است.
برعکس اگر عنصر الکترون جذب نماید گویند عنصر احیا شده است.



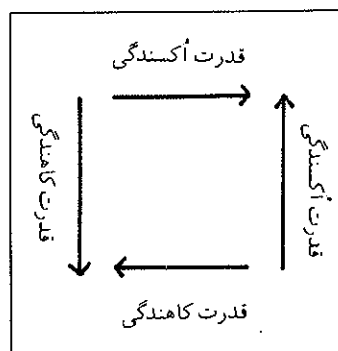
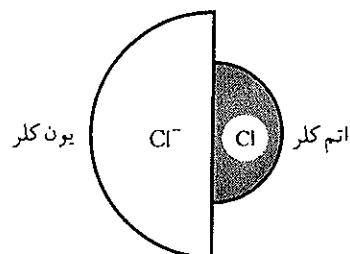
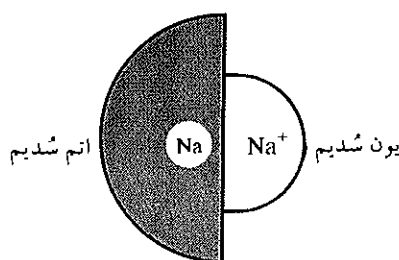
در عمل اخیر عنصر فلوئور احیا شده است.
اگر دو عمل فوق با هم توأم شود گویند واکنش اکسایش و کاهش انجام گرفته است.



سدیم کاهنده و فلوئور اکسنده برعکس، سدیم اکسید شده و فلوئور احیا گردیده است.
(مراجعه شود به فصل مربوط به اکسایش و کاهش در همین کتاب).

جسم یا عنصر اکسنده قوی ماده‌ای است که می‌تواند به سهولت الکترون جذب نماید ولی برعکس کاهنده قوی ماده‌ای است که به سهولت الکترون از دست می‌دهد. این دو خصیلت به‌طور آشکار بستگی به انرژی یونش و الکترون خواهی عناصر دارد. تغییرات قدرت اکسندگی و یا کاهندگی عناصر در جدول تناوبی به صورت فلش در شکل (۲-۲۱) نشان داده شده است.

بنابر شکل (۲-۲۱) فلوئور اکسنده‌ترین و برعکس فرانسیم و یا سزیم کاهنده‌ترین عناصر می‌باشند.



شکل (۲-۲۱) نمودار توانایی اکسایش و احیا

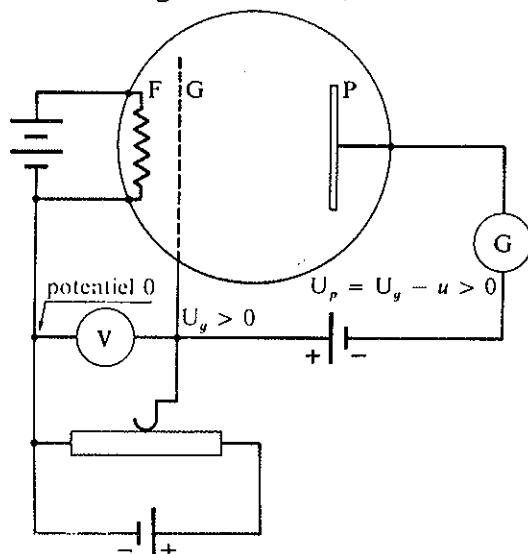
اشکال فوق به خوبی تغییرات شعاع کاتیون و آنیون را در مقابل شعاع اتم مربوطه‌شان مشخص می‌کنند و مشاهده می‌شود که شعاع کاتیون کوچکتر از شعاع اتمشان و برعکس شعاع آنیون بزرگتر از شعاع اتم مربوطه‌اش می‌باشد

پ) تعیین ترازهای انرژی در اتمهای سنگین‌تر از هیدروژن

در دستگاهی مطابق شکل (۲-۲۲) الکترونهای منتشره از رشته سیم گرم شده F به وسیله شبکه G شتابی می‌گیرند، زیرا پتانسیل شبکه G بیشتر از پتانسیل رشته سیم F است به نحوی که $V = V_G - V_F > 0$ و نیز پتانسیل G قابل تغییر است و می‌توان آن را به دلخواه اضافه کرد.

اغلب الکترونهای از سوراخهای موجود در شبکه از آن گذشته و به صفحه p که اختلاف پتانسیلش مختصراً نسبت به شبکه G منفی ولی به هر حال پتانسیل بیشتری از رشته سیم F دارد، می‌رسند. صفحه p الکترونهای را متوقف و کماکان آنها را جذب می‌کند. سرعتی که

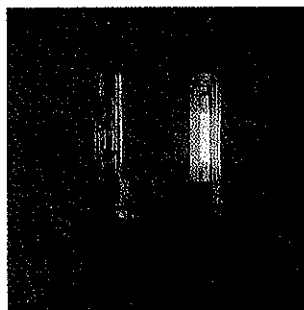
الکترونها بین F و G کسب کرده‌اند برای جذب آنها در p کافی است. یک میکرو آمپرسنج شدت جریان به وجود آمده در صفحه p را اندازه می‌گیرد. بخارات گازی تک اتمی



شکل (۲-۲۲) نمودار وسیله‌ای برای تعیین ترازهای انرژی در گازی تک اتمی

در محفظه شیشه‌ای گاز تک اتمی مثلاً بخارات جیوه و یا سدیم را تحت فشار بسیار کم وارد می‌نمایند. برخی از اتمها در مسیر الکترونها قرار گرفته و تصادمی با آنها دارند. با افزایش پتانسیل شبکه G شدت جریان به تدریج اضافه می‌شود (در شرایطی که $V_G - V_P > 0$ همیشه مثبت باقی بماند) تعداد الکترونها برای رسیدن به p بیش از پیش افزوده شده و حتی اگر برخی از آنها با اتمهای گاز موجود در محفظه ضربه برگشت پذیر داشته‌اند، عملاً با انرژی جنبشی اولیه خود به صفحه p می‌رسند [برخورد الکترونها با اتمهای سنگین گاز کم و بیش کشسان (elastic) بوده و انرژی جنبشی آنها تقریباً دست نخورده می‌ماند]. زمانی که انرژی الکترونها معادل با یک پیمانه (quanta) انرژی لازم برای تحریک اتمهای بخار و رساندن آنها به حالت اولین مرحله تحریک است، شدت جریان مشاهده شده بر روی میکرو آمپرسنج یک مرتبه سقوط ناگهانی می‌کند، در چنین حالتی ضربه بین الکترونها و اتمهای گازی ناکشسان بوده و الکترون مقدار زیادی از انرژی خود را به اتم ضربه خورده و تحریک شده منتقل می‌کند و خود الکترون دیگر قادر به رسیدن به صفحه p نیست. در این حالت صفحه p فقط الکترونهايي که ضربه نزده‌اند و تعداد آنها نیز کم است جذب می‌کند و همین دلیل افت ناگهانی شدت جریان است.

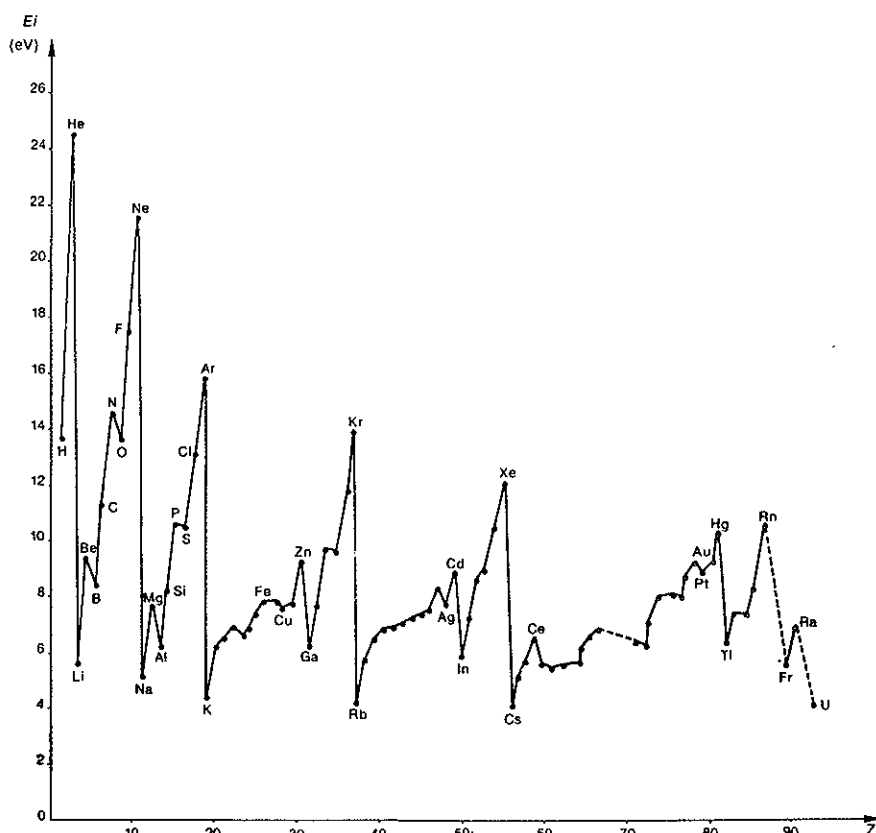
اختلاف پتانسیل شبکه G را باز زیادتر و زیادتر می‌کنیم. مشاهده می‌شود که افت پی‌پی شدت جریان متناسب با انتقال هر یک از ترازهای اصلی اتمهای بخار و رسیدن آنها به ترازهای برانگیخته بالاتر است. شدت جریان اندازه گیری شده در هر سقوط معادل با یکی از ترازهای انرژی اتمهای گازی می‌باشد. تغییرات اختلاف پتانسیل را در این آزمایش می‌توان آنقدر ادامه داد که اتمهای گاز کاملاً یونیده شوند. اتمهای گاز ضربه خورده به یکی از حالات برانگیخته رسیده و چون این وضعیت برای آنها غیر قابل تحمل است (در زمانی کمتر از



دو نوع لامپ طیفی. لامپ روشن
مشکل از بخارات جیوه است و
لامپ خاموش از بخارات سدیم
تشکیل شده است.

10^{-8} ثانیه) پیمانه انرژی کسب کرده بعد از برخورد را به صورت فوتون نوری پس می‌دهند و به حالت پایدار اولیه خود برمی‌گردند. این دو عمل را برانگیختگی و وانگیختگی گویند. یک طیف‌نگار مقدار دقیق انرژی فوتونهای منتشره را تعیین می‌کند که تعداد آنها دقیقاً متناسب با افت شدت جریان مربوطه خواهد بود. با افزایش مداوم انرژی الکترونها طیف‌نگار خطوط متعددی را نشان می‌دهد و از آنجا ترازهای مختلف انرژی اتم گازی به دست می‌آید. اگر پتانسیل G بازهم اضافه شود و بمباران اتمهای گاز ادامه پیدا کند زمانی می‌رسد که طیف‌نگار یک طیف پیوسته نشان خواهد داد. با اندازه‌گیری طول موج ابتدایی این طیف متوالی می‌توان فرکانس و سپس انرژی این تراز را که انرژی یونش اتمهای گازی موجود در محفظه است به دست آورد که آنرا اولین انرژی یونش اتمهای گاز می‌نامند.

اگر بمباران اتمهای گازی به وسیله فوتونهای فرابنفش و یا پرتو X انجام گیرد ضربه‌های وارد شده به اتمهای گاز الکترونهای عمیق‌تر از الکترون ظرفیت را می‌کنند. با جذب کردن این الکترونها و قرار دادن آنها در میدانهای الکتریکی و مغناطیسی می‌توان انرژی آنها را



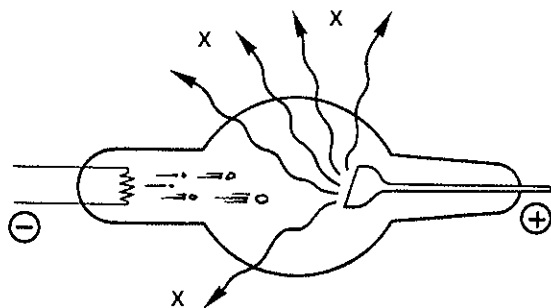
شکل (۲۳-۲) انرژی اولین یونش عناصر بر حسب عدد اتمی آنها

محاسبه نمود، E_c انرژی فوتون فرابنفش یا پرتو X که برای کندن الکترون به کار برده شده مشخص و مقدار آن برابر $h\nu$ است. با توجه به رابطه $h\nu = E_i + E_c$ و از آنجا $E_i = h\nu - E_c$. عبارتست از انرژی یونش اتم گازی ضربه خورده است. رابطه بین اولین انرژی یونش و خواص شیمیایی در شکل (۲۳-۲) به صورت ترسیمی داده شده است. انرژی اولین یونش در محور افقی و عدد اتمی در محور عمودی، تناوبی بودن خواص شیمیایی را مطابق آنچه در جدول تناوبی دیده می شود نشان می دهد.

در این منحنی مشاهده می شود که اولین انرژی یونش گازهای نادر بسیار بالا و از آنجا عدم تمایل به ترکیب شیمیایی آنها با هم و یا با عنصر دیگر آشکار می شود و نیز مشاهده می شود که انرژی یونش آنها با افزایش Z تنزل می کند زیرا الکترونهای قشر آخر در اتمهای سنگین وابستگی کمتری به هسته دارند.

(a) طیف نگاری پرتو X و درک ترازهای انرژی

فهم ترازهای انرژی در اتمها و مولکولها، بسیار بارور و در توضیح پدیده های شیمی فیزیکی اهمیت فراوان دارد. پرتوهای X را به دلیل آنکه سالهای مدیدی طبیعت آنها نامعلوم بود (X) نام نهادند. این پرتوها را از بمباران الکترونی مواد و یا ترکیبات عناصر مختلف با الکترونهایی که انرژی فراوان دارند به دست می آورند. شکل (۲۴-۲) به طور خلاصه دستگاه تولید پرتو X را نشان می دهد.



شکل (۲۴-۲) لوله Coolidge برای تولید پرتو X . الکترونهایی که سرعت بسیار زیاد کسب کرده اند به آند که از مواد مختلف درست شده اصابت کرده و اتمهای ضربه خورده از خود پرتو X منتشر می کنند.

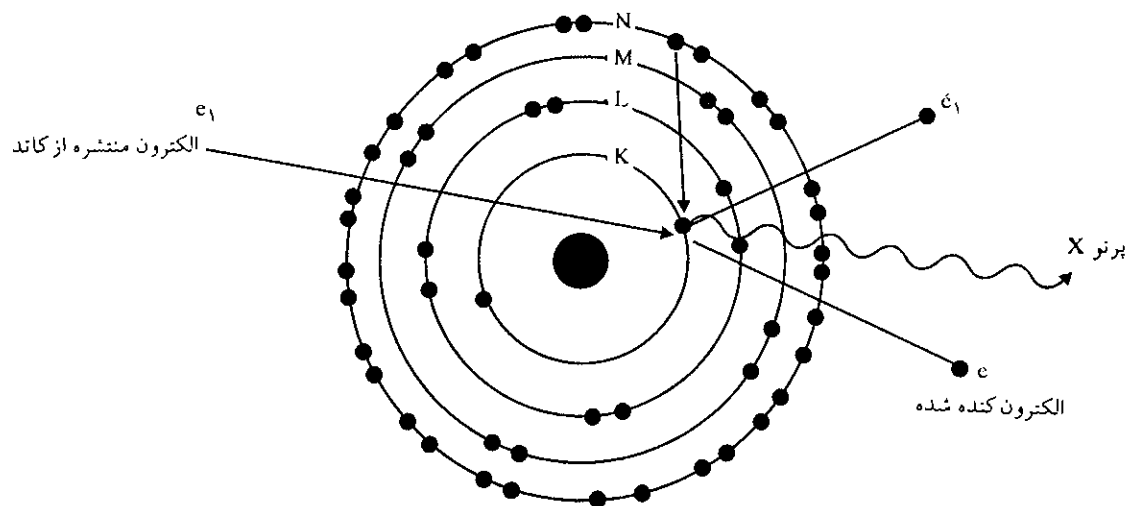
(b) طیف نشری

با اندازه گیری طول موج پرتوهای X منتشره از یک ماده وجود طیف پیوسته در بسامدهای بالا مشاهده می شود. بر روی این طیف پیوسته طیفهای خطی (ناپیوسته) منطبق می باشد. از تابش پرتوهای X بر روی بلورهایی با فاصله بین شبکه ای مشخص می توان طول موج پرتو X را اندازه گرفت. از بلورهایی که فاصله بین شبکه ای آنها در حدود آنگسترم است (10^{-8} cm) باید استفاده کرد. مثلاً بلور سدیم کلرید فاصله بین شبکه ای در حدود ۳ آنگسترم دارد و بسیار مناسب می باشد. تکنیکهای مختلفی در تولید پرتو X ممکن است پیش آید.

۱) اتم ضربه خورده یک کوانتا انرژی کسب کرده و به تراز بالا می‌رود و چون این حالت ناپایدار است لذا در برگشت به حالت اصلی خود فوتونهای X با انرژی بسیار زیاد منتشر می‌کند.

(معمولاً ترازهای انرژی یک اتم را از نزدیکترین قشر به هسته به ترتیب K و L و M و N و O و Q معرفی می‌کنند)

۲) اغلب الکترونهای منتشره از کاتد انرژیهایشان بیشتر از انرژی پیوند الکترون قشر K فلز یا ترکیب مورد آزمایش قرار داده شده در آند است. لذا آنرا از اتم جدا می‌کنند. در این حالت حفره‌ای در قشرهای عنصر مورد آزمایش به وجود می‌آید شکل (۲۵-۲). حفره مزبور بلافاصله به وسیله یکی از الکترونهای قشرهای بالاتر مثلاً M یا N پر می‌شود، این جابجایی مصادف با انتشار یک پرتو X می‌باشد.

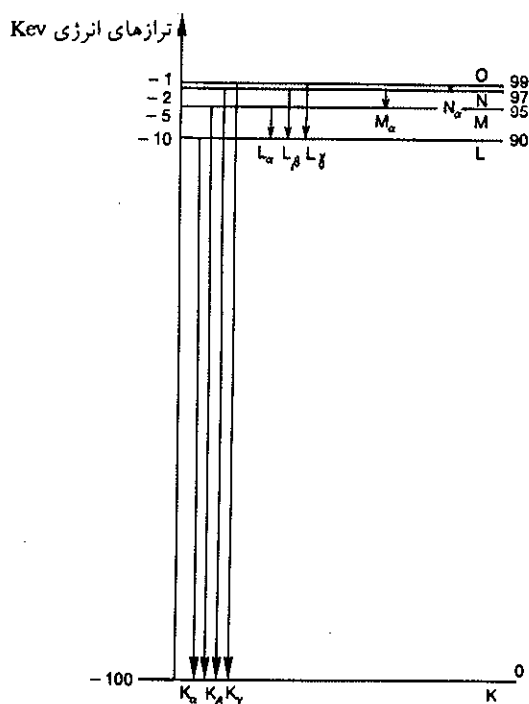


شکل (۲۵-۲) تجسمی از چگونگی انتشار پرتو X از یک اتم ضربه خورده

در شکل (۲۶-۲) نمودار ترازهای انرژی اتم را به طور ایجاز نشان می‌دهیم باید توجه داشت که نمودار ترازهای انرژی اتمها بسیار پیچیده و هر یک از ترازهای نشان داده شده در این نمودار، خود متشکل از چندین تراز دیگر است. و ضمناً باید خاطر نشان کرد که انرژی پرتوهای X هرگز نمی‌توانند انرژی بیشتری از الکترون پرتاب شده داشته باشند به نحوی که $h\nu(x) < E_{e_1}$ ضمناً ارزش انرژی داده شده در محور افقی حدود انرژی ترازها را مشخص می‌کنند. در حقیقت هر اتمی ترازهای انرژی مشخص و مخصوص به خود دارد و ارزش آنها با افزایش عدد اتمی نزول می‌نماید.

ع جذب پرتو X

یک ماده می‌تواند پرتوهای X را که انرژی آنها معادل پیمانه‌های انرژی مجاز ترازهای



شکل (۲-۲۶) نمودار ساده شده از ترازهای انرژی یک اتم چند الکترونی ارزشها تقریبی بوده و قدرمطلق

انرژیها از اتمی به اتم دیگر فرق می‌کند.

$$E_{K\alpha} = |100| - |10| = 90 \text{ kev}$$

$$K\beta = |100| - |5| = 95 \text{ kev}$$

$$K\gamma = |100| - |2| = 98 \text{ kev}$$

$$L\alpha = |10| - |5| = 5 \text{ kev}$$

اتمی‌اش است جذب نماید. این پدیده مشابه جذب پرتوهای نوری توسط اتمها می‌باشد با این فرق که پرتوهای X به وسیله الکترونهاست مستقر در قشرهای عمیق اتم جذب می‌شوند. موادی که عدد اتمی آنها Z خیلی بزرگ است ترازهای انرژی متعددی دارند و در نتیجه قادرند پرتوهای X که از یک طیف پیوسته حاصل شده جذب نمایند (طیف پیوسته عبارتست از تعداد زیاد پرتوهایی با انرژیها و یا طول موجهای نزدیک به هم که در نتیجه خطوط طیفی آنها تقریباً بر یکدیگر منطبق می‌شوند).

از این پدیده در پرتونگاری به وسیله پرتو X استفاده می‌شود. اغلب پرتوهای X تابیده شده بر بدن شخص مورد معاینه توسط اتمهای فسفر (P) یا کلسیم (Ca) موجود در استخوانها جذب می‌شوند و حال آنکه اتمهای اکسیژن ازت کربن و هیدروژن (O, N, C و H) موجود در قسمتهای گوشتی بدن کمتر این پرتوها را جذب می‌کنند.

اگر پرتوهای X انرژی بسیار زیادی داشته باشند، جذب آنها به وسیله اتمها توأم با کندن الکترون قشرهای عمیق می‌باشد. با دانستن انرژی فوتون X و اندازه گیری انرژی جنبشی الکترون کنده شده می‌توان انرژی پیوند اتم ضربه خورده را اندازه گرفت. $h\nu(x) = E_e + E_b$ که در آن E_e انرژی جنبشی الکترون کنده شده و E_b انرژی پیوند الکترون به اتم است. اندازه گیری انرژی پیوند یک الکترون پیوندی در مولکولها اطلاعات دقیقی از چگونگی پیوند مولکولها به دست می‌دهد.

(d) طیف پرتو γ

هسته اتمها نیز می‌توانند ترازهای انرژی اصلی و برانگیخته داشته باشند. اختلاف بین این ترازها در حدود میلیون الکترون (Mev) می‌باشد. جهش مجاز از یک تراز برانگیخته بالا به تراز اصلی پایین‌تر هسته همراه با انتشار پرتوهای γ می‌باشد و حال آنکه جهش مجاز در ترازهای درونی اتمها همانطور که دیدیم مصادف با انتشار پرتوهای نورانی و یا ماکزیمم پرتوهای X با انرژیایی در حدود 0.5 ev تا 100 keV می‌باشد.

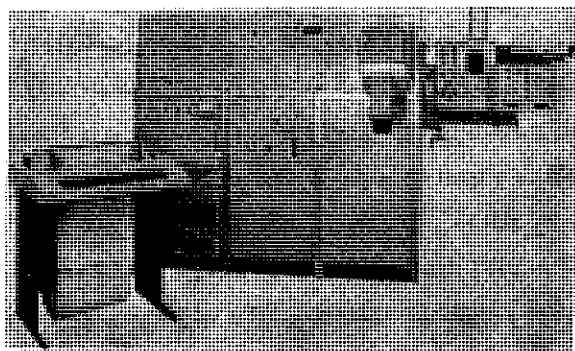
(e) طیف مولکولی

در مورد مولکولها ترازهای انتقالی مجاز نیز مشاهده شده منتهی این جهشها همراه با انتشار فوتونیایی واقع در ناحیه زیر قرمز با انرژیایی در حدود 10^{-2} تا 10^{-6} الکترون ولت است. مشاهده شده است که مولکولها در قلمروی بسیار بسیار دورتر از زیر قرمز می‌توانند فوتونیایی منتشر و یا جذب کنند. طیف جذبی و یا نشری این مولکولها را با طیف نگارهای بینهایت حساس (که می‌توانند نوارهای مربوطه را تجزیه کرده و خطوط بسیار ظریف نزدیک بهم را هویدا و تراز انرژی آنها را معین کند) تشخیص می‌دهند. این طیفها مربوط به حرکتهای ارتعاشی Vibration و یا چرخشی rotation کوانتایی مولکولها می‌باشند. در مورد حرکتهای نوسانی، خطوط طیفی انرژیایی در حدود 0.1 الکترون ولت دارند و حال آنکه حرکتهای چرخشی در قلمرو ده هزارم (10^{-4}) الکترون ولت، خطوطی بر روی طیف‌نگار ظاهر می‌سازند.

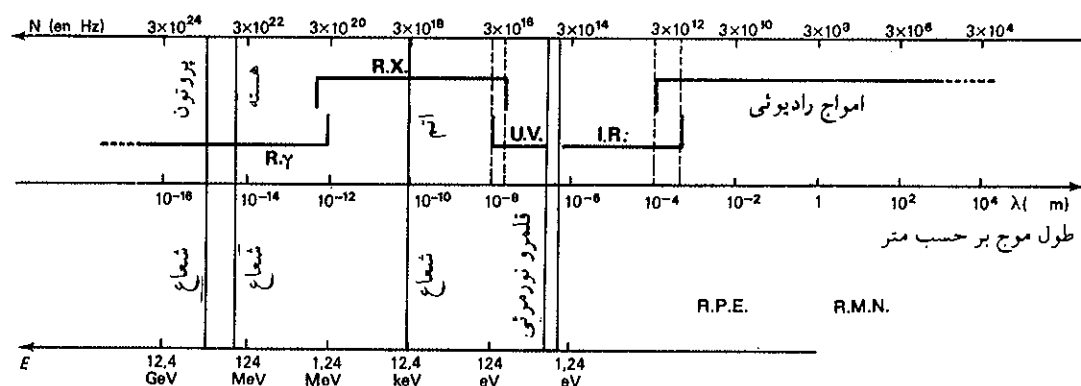
(f) رزونانس EPR و رزونانس N.M.R

در ترکیبات می‌توان ترازهای انرژی بازهم بسیار نزدیک به هم پیدا نمود. با استفاده از خواص الکترونها و یا نوکلئونها (هسته‌ها) و تأثیر امواج الکترومغناطیسی بر روی مولکولها، جهشهایی در درون آنها با انرژیایی در حدود 10^{-5} الکترون ولت می‌توان ایجاد نمود. این جهشها را رزونانس پارامغناطیسی الکترون E.P.R گویند. و نیز در انرژیایی واقع در 10^{-6} الکترون ولت جهشهایی در درون هسته اتمها به نام رزونانس مغناطیسی هسته N.M.R می‌توان ایجاد کرد. در طیف‌بینی و درک ترازهای انرژی با 5 حالت گفته شده در فوق آشنا شدیم و دیدیم که ترازهای انرژی کوانتایی اتمها، هسته اتمها و مولکولها در گستره بسیار وسیعی از انرژی یعنی در بین 10^{-6} الکترون ولت تا 10^{+6} الکترون ولت واقع شده است. خطوط طیفی واقع شده در این گستره وسیع امکانات بسیار زیادی در اختیار ما نهاده تا ساختار هسته اتمها، اتمها و مولکولها و ترکیبات متعدد شیمیایی موجود در طبیعت و یا سنتز شده به وسیله بشر را تشخیص دهیم. امروزه به کمک اُردیناتورهای بسیار قوی و طیف‌سنجهای بسیار حساس می‌توان تمام خطوط واقع شده در این گستره وسیع را با دقت بسیار از هم تمیز داد. پیشرفت در دستگاههای الکترونیکی و ساختن طیف‌سنجهای حساس کار شیمیستها و بیوشیمیستها و کلیه علوم که با عناصر و مولکولهای آنها سروکار دارند ساده نموده است. برای تجزیه کیفی و یا کمی مواد معدنی یا فلزات یا تجزیه انواع و اقسام مولکولها و ترکیبات معدنی یا آلی و یا تجزیه خون و ادرار و... امروزه بدون احتیاج به عملیات شیمیایی خسته کننده و اجرای اعمالی از قبیل رسوب دادن و کلسینه کردن و وزن کردن و... فقط به کمک طیف‌بینی می‌توان سریعاً و با دقت بسیار زیاد کیفیت و کمیت ماده مورد نظر را مشخص کرد. در نیمه اول قرن بیستم تجزیه کیفی و کمی به طریق آزمایشگاهی

انجام می‌گرفت در دو دهه ۱۹۶۰ تا ۱۹۸۰ روشهای متکی بر طیف‌سنجی جرمی و یا تجزیه به وسیله پرتوزا کردن در اوج شهرت و موفقیت خود بودند ولی اکنون روشهای طیف‌بینی خواه در قلمرو پرتوهای γ یا X و یا فرابنفش و زیر قرمز جایگزین همه روشهای پیشین شده است و در واقع قیافه آزمایشگاههای شیمی تجزیه که سابق بر این، شباهت به آشپزخانه‌ها را داشت عوض شده و دستگاههای الکترونیکی و ابزارهای طیف نگاری جایگزین قیء و انبق و کوره و ترازوها شده‌اند. سابق بر این قسمت اعظم معلومات ما در علم شیمی متکی بر محفوظات ما بود ولی اکنون چنین نبوده و فهم ساختار الکترونی اتمها ما را از حفظ کردن مشخصات شیمیایی فرد فرد عناصر و ترکیبات آنها بی‌نیاز کرده است. در سالهای ۱۳۳۸ تا ۱۳۴۲ که لیسانس شیمی را در دانشکده علوم دانشگاه تهران می‌گذراندیم حداقل می‌بایستی بیش از دو هزار صفحه مطلب درباره شیمی آلی حفظ کنیم اما قسمت اعظم این محفوظات در چند ماه بعد از امتحانات از خاطر می‌رفت و حال آنکه امروزه شیمی آلی که به نظر سخت‌ترین و خسته‌کننده‌ترین بخش شیمی است به مدد شناخت نظریه‌های مکانیک موجی درباره پیوندهای شیمیایی جلوه‌ای دیگر به خود گرفته و فهم و منطق جایگزین محفوظات شده است. جدولهای وسیع که ترازهای انرژی عناصر مختلف و یا ترکیبات آنها را در گستره وسیعی از انرژی یا طول موج بر حسب حروف الفبایی آنها مشخص می‌کند در آزمایشگاهها در دسترس همگان قرار دارد و با توجه به آنها و مقایسه با طیفی که از دستگاه طیف‌بین و چاپگر ضمیمه به اردیناتور آن خارج می‌شود، بدون تردید، کیفیت و کمیت عنصر یا ترکیب را می‌توانیم تشخیص بدهیم.

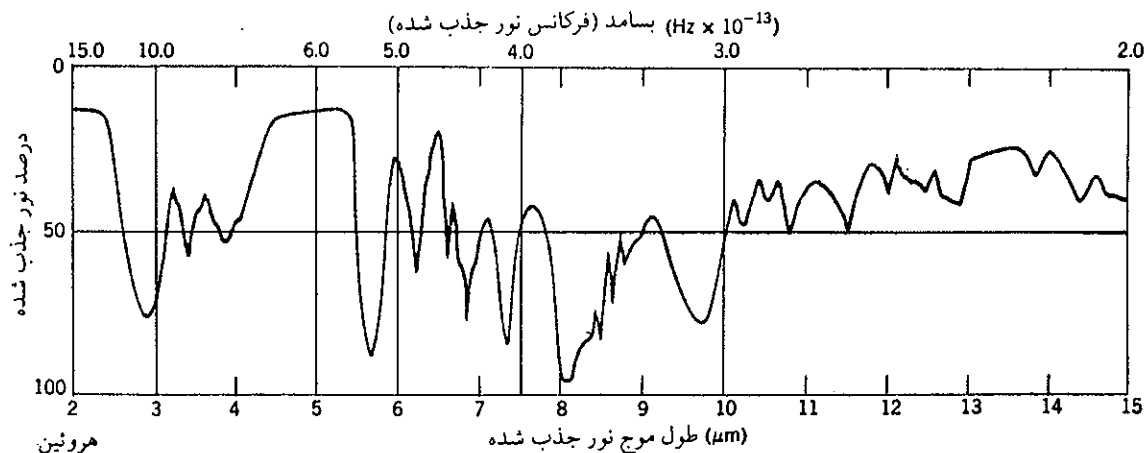


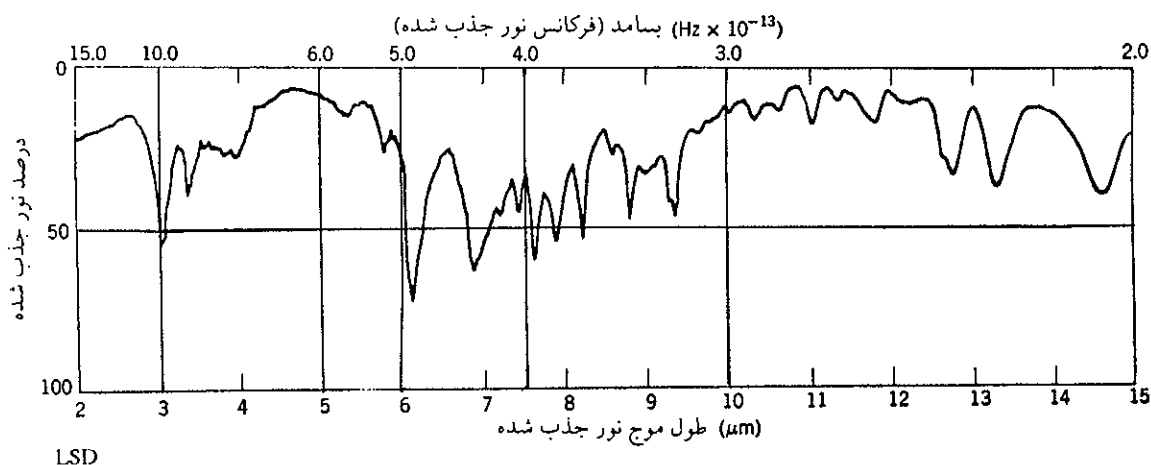
شکل (۲۷-۲) دستگاه طیف‌بینی که در صنعت متالورژی برای تجزیه فلزات به کار برده می‌شود. دستگاه تجزیه‌کننده داده‌ها، تبدیل فوتون به الکترون و برعکس را به عهده دارد. نسبت درصد هر عنصر در نمونه به کمک یک اردیناتور محاسبه می‌شود. این دستگاه در چند ثانیه نسبت درصد نمونه جامد یا مایعی را که به درستی تهیه شده به دست می‌دهد.



شکل (۲۸-۲) قلمرو پرتوهای منتشره یا جذب شده به وسیله ترازهای مختلف هسته اتمها، اتمها یا مولکولها بر حسب الکترون ولت و طول موج بر حسب متر و بسامد (ν) بر حسب هرتز (HZ).
 IR = زیرقرمز ، UV = فرابنفش ، RX = پرتو X ، $R\gamma$ = پرتو γ

به عنوان مثال کاربرد طیف‌نگار را در مورد تشخیص دو نوع ماده مخدر هروئین و LSD که از رزونانس مولکولهای آنها در اثر طیف جذبی بدست آمده است می‌دهیم. طیف اول مربوط به طیف جذبی در مولکول هروئین است و طیف دوم مربوط به طیف جذبی در مولکول LSD می‌باشد. در محور افقی درصد نور جذب شده و در محور عمودی طول موج نور جذب شده بر حسب میکرو متر داده شده است، در بالای طیف بسامد نور جذب شده بر حسب 10^{-13} Hz داده شده است.





تمرین (۲-۹) به کمک فرضیه‌های بوهر ثابت کنید که انرژی الکترون در یک اتم منفی است.

تمرین (۲-۱۰) بدون مراجعه به جدول تناوبی آرایش الکترونی $^{87}\text{Fr}^+$ و $^{88}\text{Ra}^{++}$ و ^{86}Rn و $^{17}\text{Cl}^-$ و $^{16}\text{O}^{--}$ و ^{13}Al و ^{10}Ne و $^{20}\text{Ca}^{++}$ و $^{9}\text{F}^-$ و ^{18}Ar و ^{22}Ti و $^{19}\text{K}^+$ را مشخص نموده و بگویید کدام یک از اینها با هم ایزوالکترونیک^۱ (هم الکترون) می‌باشند؟

تمرین (۲-۱۱) بدون مراجعه به جدول تناوبی عدد اتمی گازهای نادر را مشخص کنید. با دانستن اینکه قشر نهایی کلیه این عناصر بجز هلیوم دارای آرایش $n\text{p}^6$ و $n\text{s}^2$ می‌باشند.

تمرین (۲-۱۲) عدد اتمی عنصری ۱۰۴ است، آرایش الکترونی این عنصر را برحسب انرژی صعودی الکترونهاش مشخص کنید.

تمرین (۲-۱۳) چرا سدیم در ترکیباتش به صورت Na^+ است و مثلاً Na^{++} نیست؟

تمرین (۲-۱۴) بدون مراجعه به جدول تناوبی، بگویید عناصری که عدد اتمی آنها به ترتیب ۳ و ۱۴ و ۸ و ۱۷ و ۳۷ و ۵۶ می‌باشد متعلق به چه گروهی از جدول تناوبی هستند.

تمرین (۲-۱۵) با استفاده از جدول تناوبی ضمیمه اولین انرژی یونش کلیه عناصر را بر حسب عدد اتمی آنها بر روی یک برگ کاغذ شطرنجی میلیمتری وسیع منتقل نموده و نقاط به دست آمده را تفسیر کرده و بگویید آیا می‌توان به کمک منحنی فوق تناوبی بودن عناصر را تأیید کرد یا نه؟

تمرین (۲-۳) در نظریه موجی نور، شدت نور عبارت بود از مربع ارتفاع ماکزیمم Maximum Amplitude میدانهای الکتریکی و مغناطیسی، در نظریه ذره‌ای شدت نور به چه چیز بستگی دارد؟

تمرین (۲-۴) خطوط درخشان طیف نشری بخار جیوه متناسب با طول موجهای ۱۶۵۰ و ۲۵۳۶ و ۳۶۵۰ و ۵۴۶۰ و ۷۳۴۶ آنگستروم است. انرژی متناسب با هر یک از این خطوط را مشخص نمایید و نیز بگویید خطوط مزبور در چه ناحیه‌ای از طیف الکترومغناطیسی قرار دارند.

تمرین (۲-۵) در طیف نگار پرتو X آند تشکیل شده از مس، پرتو منتشره از آند بعد از برخورد به بلوری به فاصله بین شبکه‌ای یک آنگستروم شکستی برابر با ۲۵ درجه حاصل می‌نماید. انرژی پرتو منتشره از آند را حساب کنید.

تمرین (۲-۶) برای گذار الکترون اتم هیدروژن از تراز اول به تراز چهارم چه مقدار انرژی لازم است و فرکانس پرتویی که این عمل را انجام می‌دهد چقدر باید باشد؟ اگر رجعت الکترون مزبور در دو مرحله انجام گیرد، یعنی ابتدا به تراز دوم و بعد به تراز اول جهش کند انرژی و فرکانس پرتوهای منتشره را حساب کنید.

تمرین (۲-۷) انرژی یونش یک مول اتم هیدروژن را ابتدا بر حسب الکترون ولت و سپس بر حسب کیلوکالری بر مول حساب کنید.

تمرین (۲-۸) اگر الکترون اتم هیدروژن در تراز چهارم باشد، چه ترکیباتی از اعداد کوانتومی به آن تعلق می‌گیرد؟ اوربیتالهای مربوطه را مشخص نمایید.

۱. Isoelectronic عناصر و یا یونهایی را گویند که از نظر تعداد الکترون مشابه باشند.

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

۱۱۳

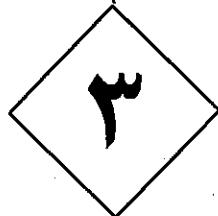
۲-۳ انواع پیوندها

- 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

۱۳۶

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

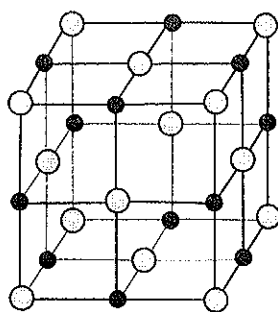
۲-۳ انواع پیوندها

۳-۳ هیبرید شدن

۳-۱ 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 پایین‌تر 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.

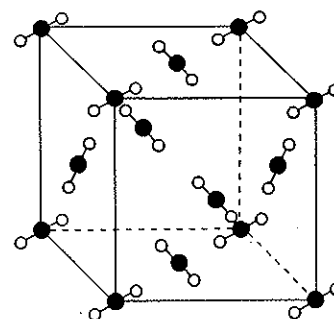
به هر حال بیان اینکه ظرفیت سدیم برابر با یک می‌باشد چیزی را توجیه نمی‌کند جز اینکه در حقیقت به نوعی دیگر گفته‌ایم سدیم با کلر ترکیب شده و جسمی به فرمول NaCl داده است. در واقع می‌خواهیم بدانیم چرا فرمول سدیم کلرید NaCl است.

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.

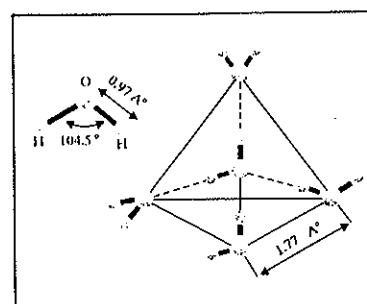
حال باید دید که علت به وجود آمدن پیوند شیمیایی چیست؟ و آیا نظریه پیوند شیمیایی می تواند جواب قانع کننده ای به این سؤال بدهد یا نه؟

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.



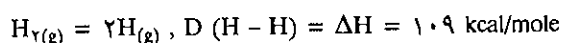
کربن دی اکسید حتی در حالت بلوری مشخصات خطی پیوند خود را حفظ می کند.



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

الف) انرژی پیوند (Bond Energies)

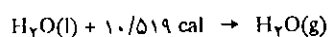
در مورد مولکول دو اتمی انرژی تفکیک D عبارتست از تغییرات آنتالپی^۱ واکنش که در طی آن مولکولهای دو یا چند اتمی در حالت گازی تبدیل به اتمهای مربوطه می شوند. برای مثال:



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



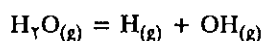
مولکول	D(x-x)	مولکول	D(x-x)
O _۲	۱۱۸/۳۲	S _۲	۱۰۲
H _۲	۱۰۴/۱۸	Se _۲	۶۴/۷
OH	۱۰۱/۵	Te _۲	۵۳/۴
F _۲	۳۷/۸	N _۲	۲۲۵/۰.۸
HF	۱۳۴/۶	NO	۱۵۰/۱۰
Cl _۲	۵۸/۰.۲	P _۲	۱۱۶/۹
HCl	۱۰۳/۱۶	As _۲	۹۰
ClF	۶۰/۶	Sb _۲	۶۹
Br _۲	۴۶/۰.۸	Bi _۲	۳۹/۷
HBr	۸۷/۴۶	C _۲	۱۴۴
BrF	۵۶/۰	CO _۲	۲۵۶/۴۷
BrCl	۵۲/۳	CH	۸۱
I _۲	۳۶/۰.۸	B _۲	۶۹
HI	۷۱/۳۷	Li _۲	۲۶/۴۱
ICI	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.

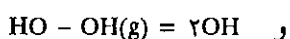
اختلاف زیادی در مورد انرژی پیوند یا تفکیک مولکولهای مجاور به هم در جدول تناوبی دیده می شود، مثلاً در مورد اکسیژن که عدد اتمیش یکی بیشتر از ازن است انرژی تفکیک مولکول O_۲ نصف انرژی تفکیک N_۲ می باشد ولی انرژی تفکیک آن چهار برابر F_۲ است.

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 سبب به وجود آمدن رادیکال یا بخشی از مولکول گردد، مثلاً: در اثر شکستن مولکول آب رادیکالهای OH و H تولید می شود.



$$D(\text{H} - \text{OH}) = ۱۱۹/۷ \text{ kcal/mole}$$

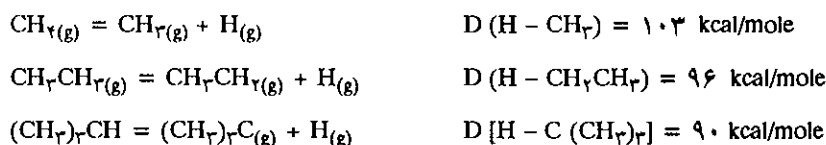
و گاهی اوقات نیز شکستن یک پیوند ممکن است دو بنیان مشابه تولید نماید:



$$D(\text{HO} - \text{OH}) = ۴۸ \text{ kcal/mole}$$

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.

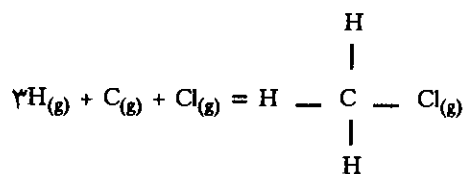
ب) کاربرد انرژی پیوند Use of Bond Energies

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-I	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

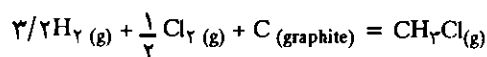
با به کار بردن انرژی متوسط پیوند می توان انرژی آزاد شده را در موقع تشکیل یک مولکول گازی از اتمهای گازی اولیه اش تخمین زد. مثلاً ΔH یا انرژی آزاد شده در فشار ثابت را برای واکنش زیر بدین ترتیب حساب می کنند.



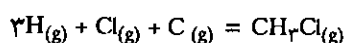
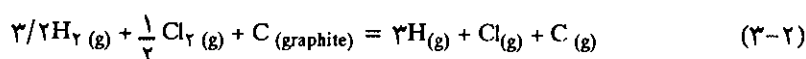
ΔH برابر است با مجموع انرژیهای سه اتصال C-H و یک اتصال (C-Cl) و چون سیستم فوق انرژی از دست داده است لذا ΔH با علامت منفی نشان داده می شود.

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

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.



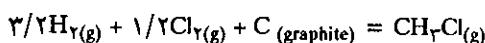
$$\Delta H = -374 \text{ kcal/mole}$$

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:

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

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

و بالاخره برای واکنش مجموع:



$$\Delta H = -374 + 351 = -23 \text{ kcal/mole}$$

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 جزیی 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. ΔH_v = گرمای تبخیر گرافیت یا ΔH_v Vaporisation

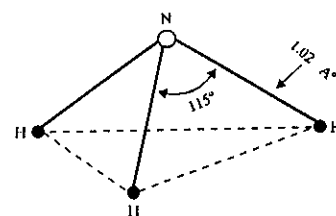
اگر چه در اثر نوسان اتمها فاصله پیوند آنها همیشه متغیر است، با وجود این در همه پیوندها فاصله متوسطی بین هسته دو اتم تشکیل دهنده پیوند وجود دارد که آن را طول پیوند یا فاصله اتصال گویند.

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 طیف بینی 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. اگرچه 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.

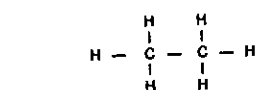
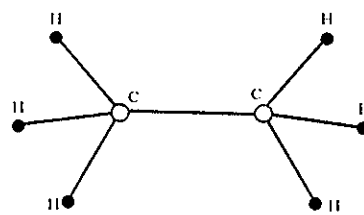
مولکول	طول پیوند	شعاع محاسبه شده	مجموع دو شعاع
F _۲	۱/۴۲	F ۰/۷۱	
Cl _۲	۱/۹۹	Cl ۱/۰۰	
Br _۲	۲/۲۸	Br ۱/۱۴	
I _۲	۲/۶۷	I ۱/۳۴	
HF	۰/۹۲	H ۱/۲۱	
HCl	۱/۲۷	H ۰/۲۷	
HBr	۱/۴۱	H ۰/۲۷	
HI	۱/۶۱	H ۰/۲۷	
ClF	۱/۶۳		۱/۷۱
BrCl	۲/۱۴		۲/۱۴
BrF	۱/۷۶		۱/۸۵
ICl	۲/۳۲		۲/۳۴
H _۲	۰/۷۴	H ۰/۳۷	

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

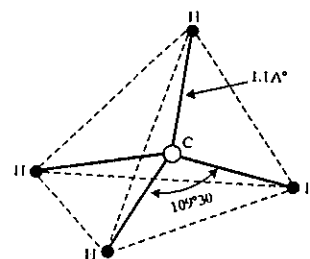
بایستی توجه داشت که در یک سری از مولکولهای شناخته شده نظیر هالوژنها و هالوژنورهای هیدروژن، طول پیوند با ازدیاد عدد اتمی افزایش می‌یابد. چنین تمایلی طبیعی است زیرا که طول پیوند مشخص کننده ماکزیمم پایداری و یا مینیمم انرژی برای یک جفت اتم است که در پیوند شرکت می‌کنند. موقعی که پیوندی تشکیل می‌شود مجموع 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 الکترونهای لایه خارجی دو اتم دارد. در حقیقت این نیروی دافعه با



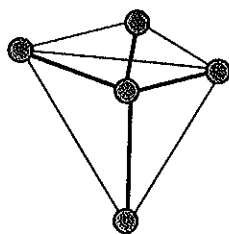
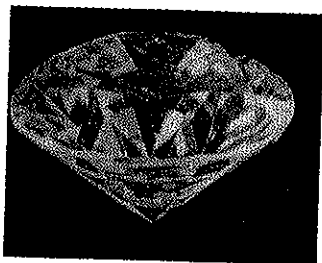
مولکول آمونیاک از چهار اتم تشکیل یافته است. اتم ازت در رأس یک چهار وجهی هرمی شکل قرار گرفته و اتمهای هیدروژن در رئوس قاعده این هرم قرار دارند. طول پیوند N-H ۱/۰۲ آنگسترم و زاویه H-N-H معادل با ۱۱۵ درجه است.



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



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



در بلور الماس طول کلیه پیوندهای C-C معادل با ۱/۵۴ آنگسترم است و زاویه‌های C-C-C معادل با (۳۰) دقیقه و ۱۰۹ درجه.

۱۰۹ دقیقه و ۳۰

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.

طول پیوند	مولکول	پیوند
۰/۹۷	OH هیدروکسیل	O - H
۰/۹۶	H ₂ O آب	
۰/۹۷	H ₂ O ₂ پراکسی دی هیدروژن	
۰/۹۶	CH ₃ OH متان	
۰/۹۶	HCOOH فرمیک اسید	
۱/۵۴	الماس	C - C
۱/۵۴	C ₂ H ₆ اتان	
۱/۵۵	C ₂ H ₅ OH اتانول	
۱/۵۴	C ₃ H ₈ پروپان	
۱/۵۴	(CH ₃) ₂ CHOH ایزوپروپان	
۱/۵۳	C ₆ H ₁₄ n هگزان	
۱/۸۱	(C ₂ H ₅) ₂ S اتیل سولفید	C - S
۱/۸۳	(CF ₃) ₂ S پرفلورور و متیل سولفید	
۱/۸۳	C ₂ H ₄ S اتیلن سولفید	
۱/۸۱	C ₂ H ₅ SH اتانتیول	

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 انرژی‌شان کاملاً متفاوت باشد. اگر به مشخصات داده شده در جدول (۳-۵) در مورد ترکیبات اتان، اتیلن و استیلن دقت نماییم مشاهد می‌کنیم که اختلاف قابل ملاحظه‌ای در مورد انرژی و طول پیوند C-C وجود دارد.

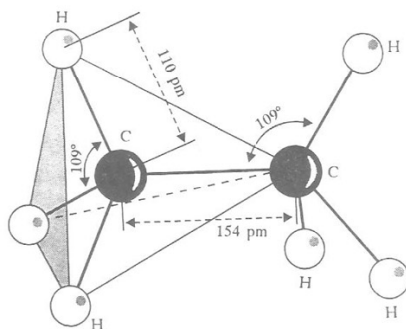
در واقع باید همین طور هم باشد زیرا نوع اتصال دو کربن در ترکیبات مختلف متفاوت از یکدیگر است (جدول ۳-۵). در اتان اتصال ساده (C-C) و در اتیلن اتصال مضاعف (C=C) و بالاخره در استیلن اتصال سه گانه (C≡C) می‌باشد. نتیجه جالبی که از این مقایسه حاصل می‌شود این است که نوع پیوند تعیین کننده انرژی و طول آن است. مساله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

پیوند	مولکول	طول پیوند	انرژی تفکیک پیوند
C - C	Ethane C_2H_6	۱/۵۴	۸۳
	Graphite	۱/۴۲	
	Benzène C_6H_6	۱/۳۹	
	Ethylène C_2H_4	۱/۳۴	۱۲۸
	C_2 (مولکول ناپایدار)	۱/۳۱	۱۴۰
	Acétylène C_2H_2	۱/۲۰	۲۳۰
O - O	Peroxyde d'hydrogène H_2O_2	۱/۴۸	۴۸
	O_2^{2-} در BaO_2	۱/۴۹	
	O_2^- در KO_2	۱/۲۸	
	Ozone O_3	۱/۲۸	
	O_2^+ (یون ناپایدار)	۱/۱۲	
	Oxygene gazeux O_2	۱/۲۱	۱۱۸
N - O	NO_3^- در N_2O_5	۱/۲۴	۷۳
	NO_2^- در $NaNO_2$	۱/۲۴	
	Oxyde diazotique N_2O	۱/۱۹	
	Dioxyde d'azote NO_2	۱/۱۹	
	NO_2^+ در N_2O_3	۱/۱۵	
	Monoxyde d'azote NO	۱/۱۵	
	NO^+ (یون ناپایدار)	۱/۰۶	۱۵۰

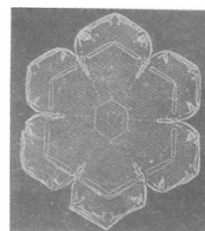
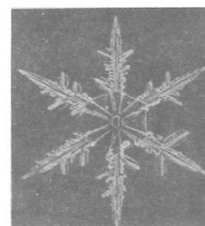
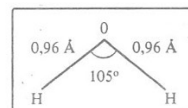
جدول (۳-۵) طول و انرژی پیوند (N-O) و (O-O) و (C-C) در ترکیبات مختلف بر حسب آنگسترم

ت) زاویه پیوند Bond angles

شکل (۳-۱) نشان می‌دهد که زاویه پیوند عبارت از زاویه داخلی حاصل از تقاطع دو خط است که از هسته اتم مرکزی به هسته‌های دو اتم متصل شده به آن ترسیم می‌گردد. چون اتمها دائماً در حال نوسان هستند بنابراین، زاویه پیوند همانند طول پیوند متغیر می‌باشد.



شکل (۳-۱) زاویه و طول پیوند در مولکول اتان C_2H_6 .



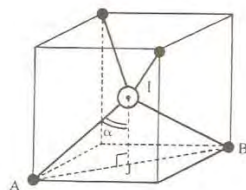
کلیشه‌هایی از مولکول یخ. ستاره ۶ پر نموداری از قرینه بودن مولکول و معرف نظم در طول و زاویه پیوند مولکولهای به هم پیوسته است. زاویه پیوند در همه حال ۱۰۴/۵ درجه است.

با وجود این چون سه اتم در حال نوسان هستند لذا می‌توان زاویه متوسطی را به عنوان زاویه پیوند تعیین نمود.

زاویه پیوند θ عبارتست از زاویه داخلی مابین هسته اتمهای پیوند شده. زوایای پیوند به‌مانند طول پیوند به وسیله پراش پرتو X و طیف‌بینی مولکولی قابل اندازه‌گیری می‌باشند. جدول (۳-۶) زاویه پیوند اتم اکسیژن را در ترکیبات مختلف نشان می‌دهد.

مولکول	X-O-Y	درجات
H ₂ O	آب	۱۰۴/۵
F ₂ O	اکسیژن فلورید	۱۰۳/۲
Cl ₂ O	اکسیژن دی‌کلرید	۱۱۱
(CH ₃) ₂ O	دی متیل اتر	۱۱۱
CH ₃ -OH	متانول	۱۰۹

جدول (۳-۶) زاویه پیوند در مورد اتم اکسیژن در ترکیبات مختلف.



برای محاسبه زاویه پیوند مثلاً در مولکول متان چهار اتم هیدروژن را در رئوس غیر مجاور یک مکعب و اتم کربن را در مرکز این مکعب به اضلاع α قرار می‌دهیم.

$$AB = a\sqrt{2} \\ JA = \frac{a\sqrt{2}}{2} \quad \text{و} \quad IJ = \frac{a}{2} \\ \text{در مثل } AJI \\ \operatorname{tg} \alpha = \frac{JA \sqrt{2}}{IJ} \\ \alpha = 54^\circ 44'$$

$$\widehat{AIB} = 2\alpha = 109^\circ 28'$$

یعنی زاویه پیوند $\widehat{HCH}$ معادل با $109/5$ درجه خواهد بود.

اگرچه اتمها دائماً در حال نوسان می‌باشند ولی زاویه پیوند در مورد ترکیبات مختلف اکسیژن بین 103 تا 111 درجه متغیر است. از طرف دیگر همانطوری که در جدول (۳-۷) مشاهده می‌شود زاویه پیوند در مورد ترکیبات مختلف کربن در حدود 110 درجه می‌باشد.

مولکول	H-C-H	درجات
CH ₄	متان	۱۰۹/۵
CH ₃ Cl	متوکلرومتان	۱۱۰/۵
CH ₂ Cl ₂	دی‌کلرومتان	۱۱۲
CH ₃ Br	متوبرومتان	۱۱۱/۲
CH ₃ I	متویدومتان	۱۱۱/۴
CH ₃ OH	الکل متیلیک	۱۰۹/۳
C ₂ H ₆	اتان	۱۰۹/۳

جدول (۳-۷) تغییرات زاویه اتصال H-C-H در بعضی از مولکولها.

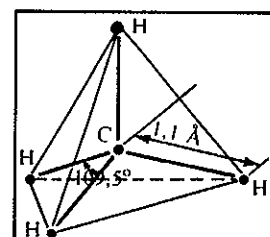
به این ترتیب نظم بخصوصی که در آرایش مولکولی ترکیبات مختلف یک عنصر وجود دارد به‌نظر می‌رسد. این مشاهدات موقعی جالبتر است که دلیل این نظم را دریابیم. جدول (۳-۸) زوایای پیوند هیدریدهای گروه VI و V و IV را نشان می‌دهد.

IV	درجه	V	درجه	VI	درجه
CH ₄	۱۰۹/۵	NH ₃	۱۰۷/۳	H ₂ O	۱۰۴/۵
SiH ₄	۱۰۹/۵	PH ₃	۹۳/۳	H ₂ S	۹۲/۲
GeH ₄	۱۰۹/۵	AsH ₃	۹۱/۸	H ₂ Se	۹۱
SnH ₄	۱۰۹/۵	SbH ₃	۹۱/۳	H ₂ Te	۸۹/۵

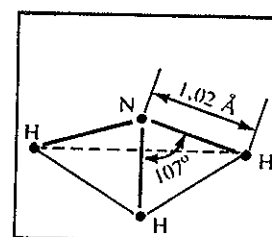
جدول (۳-۸) زوایای پیوند برای هیدریدهای (H-X-H)

از جدول (۸-۳) نتیجه می‌شود که تمام هیدریدهای گروه IV دارای زوایای پیوند $109/5^\circ$ 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 107° درجه و برای SbH_3 تقلیل می‌یابد.

در گروه VI زاویه پیوند از 104° درجه برای آب تا 89° 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 ثابت 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

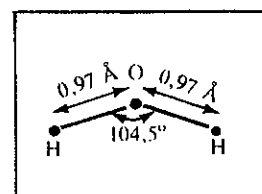


زاویه پیوند در آمونیاک گروه V

ث) مولکولهای قطبی و غیر قطبی و مولکولهای یونی

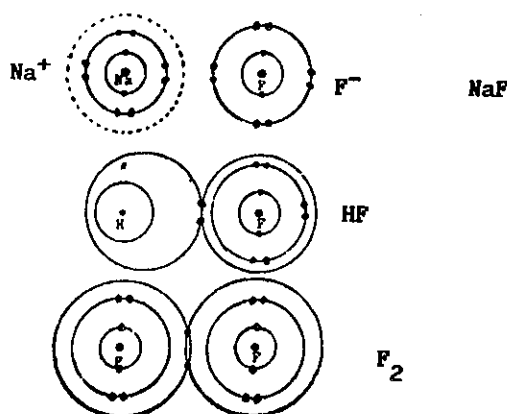
تنوع فرمولهای شیمیایی، انرژی پیوند، و آرایش مولکولی، پیچیدگی و تفصیل نظریه پیوندهای شیمیایی را پیش‌بینی می‌کند. در موقع بحث درباره پیوندهای شیمیایی، معمولاً مدلها و یا تصاویر قابل درکی که دقت زیاد نداشته ولی باعث آسانی فهم مطالب می‌گردند، به کار برده می‌شوند. بنابراین، برای بیان نظریه‌های پیوند، دو مدل 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 واسطه 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 الکترووالانس 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 به‌هم 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 الکترونهايي که در پیوند شرکت می‌نمایند در ترازى غير از تراز اتم مربوطه مستقر شوند.

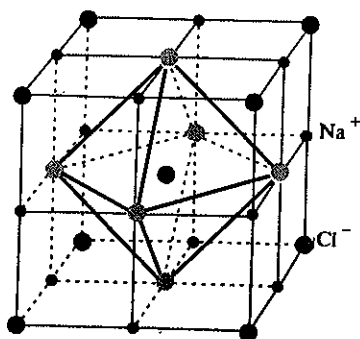
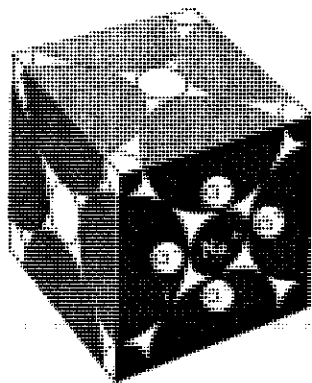


زاویه پیوند در آب گروه VI

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 فلوئور و سدیم و هیدروژن



شبکه 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 فلوئور 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 فلوئور (۲Pz) جفت شده و مستقلاً در روی قشر الکترونی فلوئور جایگزین می شود. در این حالت لایه الکترونی فلوئور 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 فلوئور 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 الکتریکی 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 فلوئور تعلق ندارد ولی چگالی بار الکتریکی منفی در اطراف فلوئور زیادتر و برعکس چگالی بار مثبت در اطراف هیدروژن بیشتر است. از این رو در طرف فلوئور اضافه بار منفی و در طرف هیدروژن اضافه بار مثبت ظاهر می شود و در نتیجه فلوئور 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 با مشخصات یونی، گویند. دو عنصر در دو الکترون باهم مشترک هستند و این اشتراک نزدیکتر به اتم فلوئور 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 درمی 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.

ج) گشتاور دو قطبی Dipole Moment

اشتراک الکترون در مولکول F_2 در فاصله مساوی از دو هسته انجام می‌گیرد، ولی در مولکول HF این اشتراک نزدیک به اتم فلئور بوده و در نتیجه یک اضافه بار منفی برابر با δ^- (دلته) (کمتر از بار یک الکترون) در طرف فلئور و یک اضافه بار مثبت در طرف هیدروژن (برابر با بار ظاهر شده در طرف فلئور ولی با علامت مثبت) برابر با δ^+ ظاهر می‌شود و اما چون مولکول خنثی است، لذا مولکول را به صورت $F^{\delta-} - H^{\delta+}$ مشخص می‌نمایند مولکول اسید فلئوریدریک وضعیت یک دو قطبی Dipole را دارد و معمولاً قطبیت مولکول را با گشتاور یا عزم قطبی Dipole Moment آن مشخص می‌نمایند، که عبارتست از: $M_p = q \cdot r$ یعنی حاصلضرب قدر مطلق بار q ($|q| < |e|$) در فاصله بین دو هسته (r) . گشتاور دو قطبی را می‌توان به کمک اندازه‌گیری ثابت دی‌الکتریک مولکول به‌طور تجربی محاسبه نمود. واحد انتخاب شده برای گشتاور دو قطبی Debye است که به D نمایش داده می‌شود. یک دبی برابر با 10^{-18} cm/esu است.

مولکول دو اتمی A-B را در نظر بگیرید. هسته دو اتم با فاصله r از یکدیگر جداسازی، اگر پیوند کووالانسی مطلق و در نتیجه مولکول غیرقطبی باشد (مثال F_2) گشتاور دو قطبی مولکول صفر است، ولی بر عکس اگر مولکول یونی یعنی الکترون اتم B به اتم A منتقل شده باشد پیوند آنها یونی بوده و یونهای A^- و B^+ بوجود خواهند آمد، مانند مولکول (NaF) که هرکدام از آنها باری به اندازه e خواهند داشت. در این حالت گشتاور دو قطبی مولکول ماکزیمم و برابر با $e \times r$ می‌باشد. مولکولهای قطبی (HF) حد واسطی بین این دو مولکول هستند.

در مولکول غیرقطبی گشتاور دو قطبی صفر و حال آنکه در مولکول یونی گشتاور دو قطبی ماکزیمم و برابر با $|e|r$ ولی در حالت اخیر گشتاور دو قطبی مولکول بین این دو حد است.

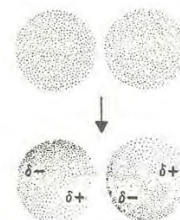
گشتاور دو قطبی مولکول یونی > گشتاور دو قطبی مولکول قطبی > گشتاور دو قطبی مولکول غیر قطبی

$$0 < q \cdot r < e \cdot r$$

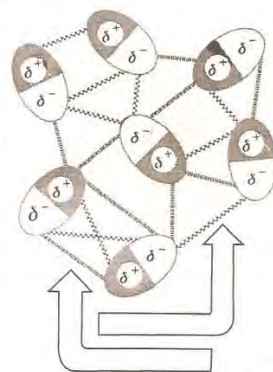
می‌توان پیوند مولکول قطبی را به‌طور فرضی مجموعه یک پیوند اتمی (کووالانس مطلق) و یک پیوند یونی را (الکترووالانس مطلق) دانست. با وجود این باید بدانیم که این دو پیوند در آن واحد به تنهایی و مجزا از هم وجود نخواهند داشت، در چنین حالتی می‌توان پیوند مولکول قطبی را پیوند کووالانس با مشخصات یونی معرفی نمود. به عنوان مثال محاسبه مشخصات یونی مولکول HCl در فهم مطالب فوق ما را کمک می‌کند. فاصله بین $H - Cl$ در مولکول HCl برابر با $1.28 \text{ \AA}$ (این فاصله را به کمک نفوذ نوترون در مولکول محاسبه کرده‌اند) و نیز به وسیله تجربه گشتاور دو قطبی مولکول HCl برابر با $1.03 D$ محاسبه شده است. با دانستن این دو مقدار می‌توان نسبت درصد مشخصات یونی HCl را محاسبه نمود. اگر پیوند صد درصد یونی باشد گشتاور دو قطبی مولکول عبارت است از:

$$M_p = e \times r = 4.8 \times 10^{-10} \times 1.28 \times 10^{-8} = 6.14 \times 10^{-18}$$

$$M_p = 6.14 D$$



در مولکول HF پیوند قطبی است و بارها به‌طور نامساوی در اطراف دو اتم توزیع شده‌اند.



گشتاور دو قطبی مولکولها و نیروهای جاذبه و دافعه بین مولکولها. قطب مثبت و منفی بر روی یکدیگر نیروی جاذبه دارند و حال آنکه مثبت با مثبت و یا منفی با منفی نیروی دافعه نسبت به یکدیگر اعمال می‌کنند.

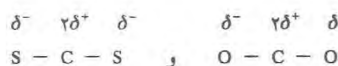
ولی به علت اینکه مولکول صددرصد یونی نیست گشتاور دو قطبی آن $1/0.3$ می‌باشد، لذا نسبت درصد مشخصات یونی مولکول برابر است با:

$$\frac{1/0.3}{6/14} \times 100 = 17\%$$

محاسباتی شبیه به محاسبات فوق اجازه می‌دهد که تمایل اتمهای مختلف را برای جذب الکترون با یکدیگر سنجید یعنی در واقع بدین ترتیب الکترونگاتیوی نسبی عناصر را محاسبه نمود.

بنابر محاسبات فوق هرچه اختلاف الکترونگاتیوی دو عنصری که با یکدیگر ترکیب می‌شوند زیاده‌تر باشد پیوند آنها مشخصات یونی بیشتری خواهد داشت. پاولینگ جدول نسبی الکترونگاتیوی خود را براساس محاسبات فوق تنظیم نمود. در فصل دوم در موقع تشریح الکترونگاتیوی و الکتروپوزیتیوی جدول پاولینگ نیز داده شد^۱ (صفحه ۸۱ جدول ۵-۲). پاولینگ جدول فوق را با تعیین اندیس نسبی برای هر عنصر تنظیم نمود.*

مولکولهایی که آرایش کاملاً قرینه دارند گشتاور دو قطبی آنها صفر است حتی اگر پیوندهای مختلف آنها قطبی باشد (جدول ۹-۳). به عنوان مثال CO_2 و CS_2 از همین‌گونه می‌باشد.



* تعیین اندیس الکترونگاتیوی پاولینگ

اگر مولکول AB را که دارای پیوند غیرقطبی است در نظر بگیریم، انرژی پیوند این مولکول باید برابر با میانگین انرژی پیوند مولکولهای A-A و B-B باشد، در دو مولکول اخیر پیوندها از نوع پیوند مولکول A-B است (پیوند اتمی یا غیرقطبی) مطلب فوق را می‌توان با در نظر گرفتن انرژی پیوند مولکول Cl-Br مدلل نمود، زیرا انرژی پیوند مولکول (Cl-Br) برابر است با:

$$E(\text{Cl} - \text{Br}) = 52/1 \text{ kcal/mole}$$

که عملاً برابر است با:

$$\frac{1}{4} [E(\text{Cl} - \text{Cl}) + E(\text{Br} - \text{Br})] = 52 \text{ kcal/mole}$$

اگر $E(\text{A} - \text{B}) \neq \frac{1}{4} [E(\text{A} - \text{A}) + E(\text{B} - \text{B})]$ باشد، یعنی اختلافی بین انرژی پیوند (A-B) و میانگین انرژی پیوند مولکولهای A-A و B-B مشاهده شود، دلیل بر آنست که نوع پیوند مولکول (A-B) متفاوت از پیوندهای A-A و B-B می‌باشد و چون پیوندهای A-A و B-B غیر قطبی یا اتمی است، بنابراین پیوند (A-B) باید قطبی و یا حتی یونی باشد. در این صورت رابطه زیر برقرار است:

$$\Delta E_{AB} = E_{AB} - \frac{1}{4} [E(\text{A} - \text{A}) + E(\text{B} - \text{B})]$$

رابطه فوق به نحوی است که تغییرات $\sqrt{\Delta E_{AB}}$ مشابه تغییرات مشخصات یونی پیوند A-B می‌باشد لذا اگر X_A و X_B به ترتیب اندیس الکترونگاتیوی عناصر A و B باشد می‌توان نوشت:

$$\sqrt{\Delta E_{AB}} = K (X_A - X_B)$$

پاولینگ به کمک رابطه فوق توانست جدول نسبی الکترونگاتیوی را تدوین کند. بر حسب قرار داد ارزش ۴ را به فلز نور که الکترونگاتیوترین عناصر است نسبت داد و با جستجو در مورد کلیه عناصر موجود در جدول تناوبی رابطه نیمه تجربی زیر را به دست آورد.

$$\Delta E_{AB} = 23/0.6 (X_A - X_B)^2$$

مثلاً برای مولکول HF با دانستن انرژی پیوند مولکولهای F_2 و HF و H_2 می‌توان ΔE_{HF} را محاسبه نموده و با در نظر گرفتن $X_A = 4$ برای فلز نور مقدار X_B یا اندیس الکترونگاتیوی هیدروژن را به دست آورد.

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 _۲ n+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 (۳-۹) 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 پی‌به‌آرایش هندسی مولکول برد. به عنوان مثال در مورد مولکول (Sp) اگر آرایش هندسی مولکول مثلاً به صورت $\text{C} \equiv \text{S}$ باشد مولکول دارای گشتاور دو قطبی است ولی با مطالعه مولکول متوجه شده‌اند که گشتاور دو قطبی مولکول CS_2 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 (۳-۱۰) مقایسه نقطه ذوب و جوش سه مولکول NaF و HF و FF

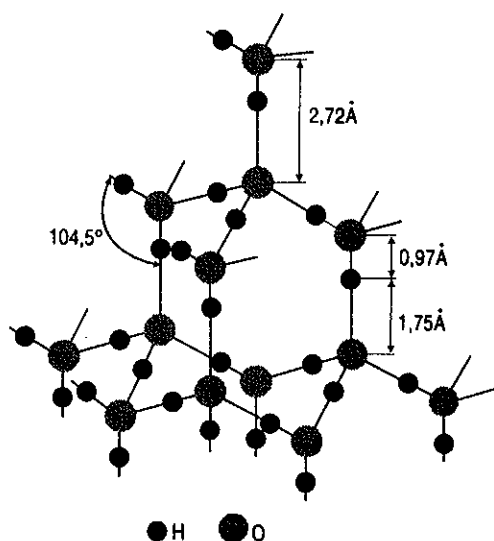
می‌بینیم در NaF که یک مولکول یونی است نقطه ذوب و نقطه جوش خیلی بالا و حال آنکه در HF که مولکول قطبی یا نیمه یونی است خیلی پایین‌تر و بالاخره در FF که مولکول غیرقطبی است به مراتب پایین‌تر از دو مولکول قبلی است.

در مولکولهای پیچیده بهتر است مشخصات عمومی مولکول را در نظر گیریم. مثلاً در مورد SO_2 که پیوند یونی ندارد نقطه ذوب 17°C درجه سانتیگراد و حال آنکه در مولکول Na_2SO_4 پیوند بین SO_4 و سدیم یعنی $\text{O}-\text{Na}$ پیوند یونی بوده و نقطه ذوب به 885°C می‌رسد.

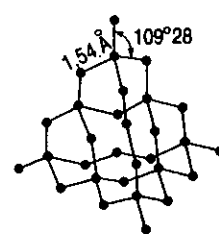
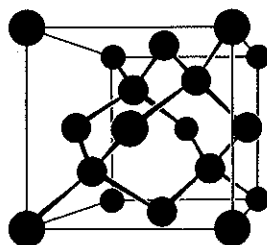
نقطه جوش و نقطه ذوب و درجه تفکیک یک مولکول علاوه بر اینکه به نوع پیوند یا اتصال بستگی دارد به پیوندهای ثانوی و نیروهای بین مولکولی نیز وابسته است. به علت پیوندهای مختلف اجسام را می‌توان به چهار دسته تقسیم کرد:

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. به عنوان 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) با وجود این شبکه بلوری همیشه مولکولی نامیده می‌شود. به عنوان مثال شبکه مولکولی می‌توان یخ و یا ترکیبات آلی را نام برد.

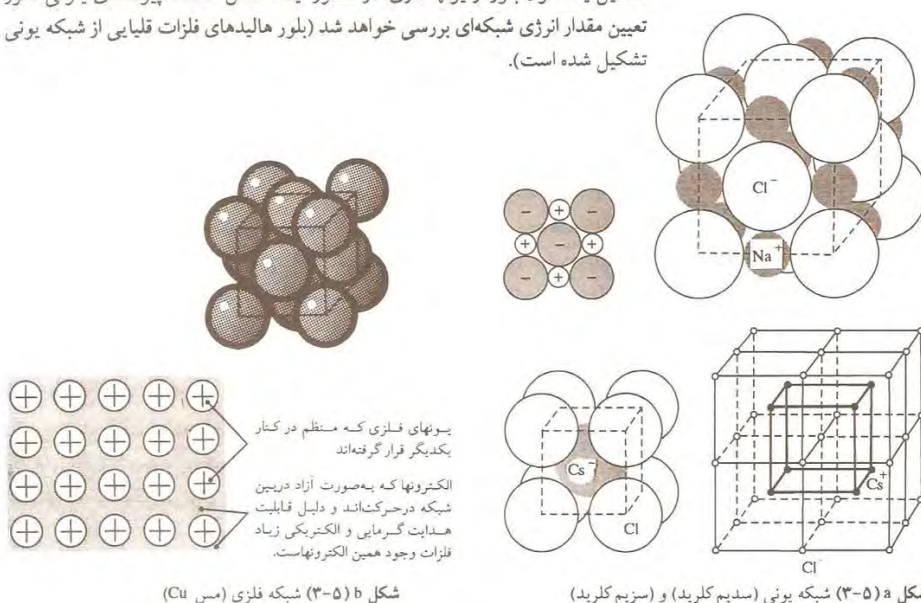


شکل b (۳-۴) شبکه مولکولی (یخ)



شکل a (۳-۴) شبکه اتمی (الماس)

۳. شبکه یا ساختار یونی: در رتوس شبکه سه بعدی بلور یونهای مجزا از هم قرار گرفته و فاصله هر یون از یونهایی که بار مخالف داشته و آن را احاطه کرده اند کاملاً مساوی می باشد شکل a (۳-۵). در چنین ساختاری نیز مجموعه یونهایی که بلور جسم را تشکیل می دهند، مولکول یا ذره واحد عظیمی را به وجود آورده اند. نیروی جاذبه کولنی بین یونها به مراتب بیشتر از نیروی بین مولکولی بوده و در نتیجه یونها با یکدیگر پیوند بسیار محکمتری از پیوند موجود در شبکه مولکولی دارند. نیروی جاذبه بین یونهای بلور را غالباً به وسیله مقدار انرژی بین شبکه ای مشخص می نمایند، که عبارتست از مقدار انرژی آزاد شده در حین تشکیل یک مول بلور از یونها گازی. در سطور آینده ضمن مطالعه پیوندهای یونی طرز تعیین مقدار انرژی شبکه ای بررسی خواهد شد (بلور هالیدهای فلزات قلیایی از شبکه یونی تشکیل شده است).



۴. شبکه یا ساختار فلزی: آرایش عناصر در یک بلور فلزی پیچیده و مبهم تر از آرایش اتمها و مولکولها و یا یونها در بلورهای اتمی و مولکولی و یا یونی است. شبکه در آن واحد متشکل از اتمهای خنثی و اتمهای یونیده (یعنی اتمهایی که تعدادی از الکترونهای ظرفیتی خود را از دست داده اند) می باشد شکل b (۳-۵). انتقال الکترون از یک اتم خنثی به اتم یونیده به سهولت و بدون صرف انرژی انجام می پذیرد. بنابراین، در یک بلور فلزی دائماً تعویض الکترونها صورت می گیرد و همیشه تعدادی الکترون آزاد در شبکه وجود داشته و این الکترونها در لحظه مشخصی به اتم بخصوصی تعلق ندارند. ابعاد الکترونها کوچک و به این دلیل به سهولت و با آزادی می توانند در سه بعد شبکه بلور فلز حرکت نمایند، بنابراین، می توان شبکه فلزی را یک بلور سه بعدی متشکل از اتمهای خنثی و یونهای مثبت دانست که در اتمسفری از گاز الکترون قرار گرفته اند. در موقع بحث درباره خواص جامدات به پیوند موجود در بلورهای فلزی نیز اشاره خواهد شد.

۲-۳ انواع پیوندها

الف) پیوند یونی (Ionic Bonds)

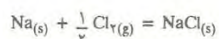
در مدل پیوند یونی، ذرات یا اتمهای به هم پیوند شده را مانند کرات یا ذرات بارداری که دارای بارهای مثبت و منفی می باشند مشخص می نماییم. بنابر اصول اساسی قوانین الکترواستاتیکی، بار یک ذره کروی خواه در مرکز متمرکز باشد و خواه در تمامی کره توزیع شده باشد پدیده الکترواستاتیکی آن یکسان است.

در نتیجه در موقع محاسبه نیروی الکترواستاتیکی مؤثر بین دو یون به کمک قانون کولن می توانیم مدل یونی را با در نظر گرفتن اینکه این کرات نقاط بارداری هستند به مقدار زیاد ساده تر بنماییم. البته این روشی که اتخاذ نمودیم مطلقاً درست نیست و باید اندکی اصلاح شود ولی مثال جالبی است برای فهمیدن آنکه چگونه این عمل ساده کردن می تواند نتایج مفیدی را دربر داشته باشد. پیوند یونی در ترکیبات حاصل از عناصر خیلی الکتروپوزیتیو نظیر فلزات قلیایی در موقع ترکیب با عناصر خیلی الکترونگاتیو شبیه هالوژنها یافت می شود. حال چگونه باید فهمید که ترکیبی نظیر سدیم کلرید شامل شبکه ای از بارهای مثبت و منفی است؟

در حقیقت هدایت الکتریسته به وسیله نمک مذاب و یا محلول این نمک دلیل مطمئنی بر وجود یونها در ترکیب بلوری این جسم نمی باشد، ولی با به کار بردن روش طیف بینی می توان دریافت هسته کلر به وسیله الکترونها ظرفیتی کامل هشت تایی (Octet) احاطه شده است. دلیل واضح بر وجود یون کلرید (Cl^-) است. اثبات نظریه بالا به وسیله بررسی با پرتو X میسر است و این عمل اجازه می دهد که به طور دقیق چگالی الکترونها را در تمام نقاط بلور اندازه بگیریم. از بررسیهای فوق این نتیجه حاصل می گردد که سدیم کلرید از گروههای کروی متشکل از ۱۰ و ۱۸ الکترون که به ترتیب مربوط به سدیم و کلر می باشند به وجود آمده است. بنابراین، هیچگونه تردیدی در اثبات وجود یونها باقی نخواهد ماند و نیروهای اتصال بلور مربوط به کشش دو طرفه ذراتی با بارهای مخالف است.

انرژی شبکه یونی (Ionic lattice energies)

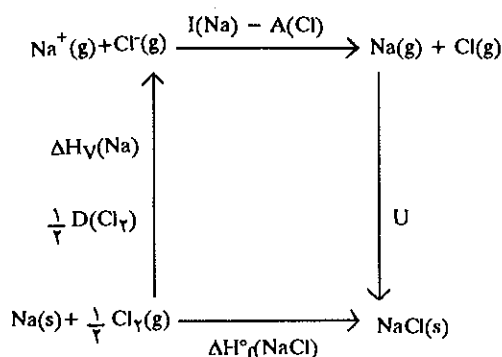
برای بحث درباره انرژی تشکیل شبکه بلوری، به عنوان مثال واکنش سدیم و کلر را در نظر می گیریم.



واکنش فوق دارای مرحله نسبتاً پیچیده ای بوده زیرا که تشکیل بلور سدیم کلرید توأم با از بین رفتن پیوند در مولکول گاز کلر و فلز سدیم می باشد. بنابراین، انرژی آزاد شده از واکنش معیاری از پایداری سدیم کلرید نسبت به فلز سدیم و گاز کلر است و این پایداری نه تنها به وسیله خواص مولکول سدیم کلرید مشخص می گردد بلکه به وسیله قدرت پیوند در فلز سدیم و مولکول گاز کلر نیز مشخص می شود. برای درک این مطلب شکل (۳-۶) را در نظر می گیریم:

در این شکل دو مرحله برای تشکیل سدیم کلرید از عناصر تشکیل دهنده اش وجود دارند.

در شبکه یونی مجموعه یونهایی که به بلور جسم را تشکیل می دهند، مولکول یا ذره واحد عظیمی را به وجود آورده اند.



شکل (۳-۶) 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؟

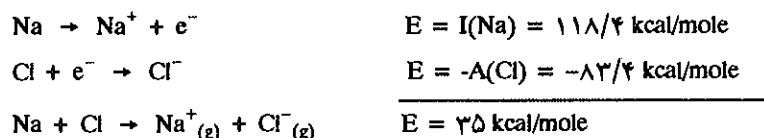
مرحله اول: تبدیل مستقیم عناصر تشکیل دهنده به ترکیب (مرحله تبدیل مستقیم).
 مرحله دوم: که در سه قسمت فرضی صورت می‌گیرد و نتیجه همان ترکیب مرحله اول است. اگر بقای انرژی را در نظر بگیریم انرژی آزاد شده در مرحله تبدیل مستقیم عناصر به ترکیب مورد نظر باید برابر با انرژی آزاد شده در مرحله دوم برای رسیدن به همان 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 انرژی زا (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 35 کیلوکالری بر مول به هر جفت یون انرژی بدهیم، این نتیجه‌گیری 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 هشت‌تایی کامل یا octet. ولی با این محاسبات متوجه شدیم که در سدیم کلرید دو اتم احتیاج به 35 کیلوکالری منحصراً برای تشکیل این لایه هشت‌تایی دارند. بنابراین، اتمهای عناصر منحصراً میل به تشکیل لایه هشت‌تایی ندارند زیرا در این مثال دیدیم که باید مقداری انرژی به سیستم بدهیم تا این لایه‌های هشت‌تایی به وجود بیاید، پس دلیل به وجود آمدن پیوند شیمیایی چیست؟

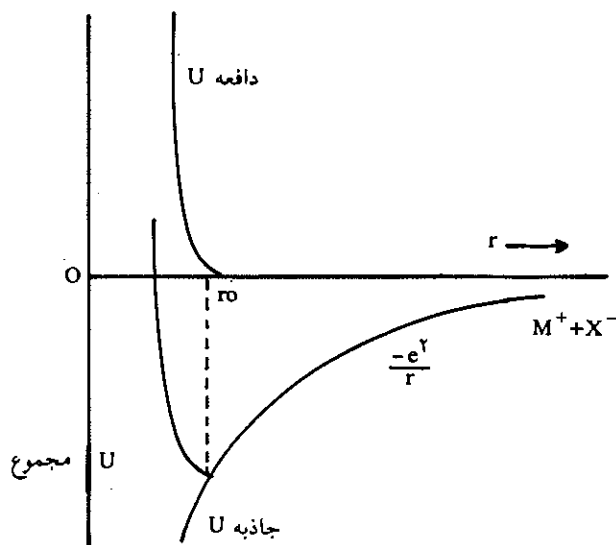
تشکیل یک مولکول سدیم کلرید را از یونهای مربوطه در نظر بگیرید. قانون الکترواستاتیکی کولن نشان می‌دهد که در اثر نزدیک کردن دو ذره باردار (با بار e) و مختلف علامه از بینهایت به فاصله‌ای در حدود r ، مقدار انرژی پتانسیل این دو ذره به اندازه $-e^2/r$ کاهش می‌یابد. شکل (۳-۷) انرژی پتانسیل جذبی را برحسب فاصله 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 (۳-۷) 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:

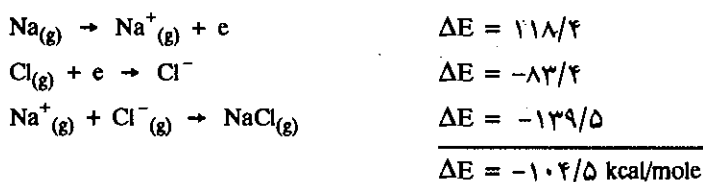
$$-\frac{e^2}{r_0} = \frac{(-4/8 \times 10^{-10} \text{ e.s.u.})^2}{2/38 \times 10^{-8} \text{ cm}} = -9/68 \times 10^{-12} \text{ ارگ}$$

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



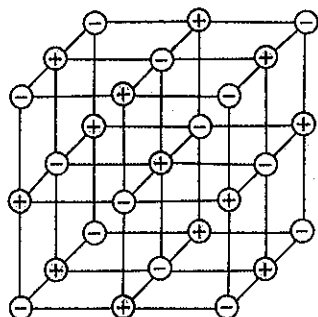
شکل (۳-۷) تغییرات انرژی پتانسیل دو ذره باردار

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:

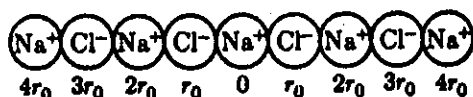


چون تغییرات انرژی منفی می‌باشد، لذا متوجه می‌شویم که انرژی سدیم کلرید حاصل شده به مراتب پایین‌تر از انرژی اتمهای آزاد آنهاست و دلیل پایداری مولکول سدیم کلرید به همین علت است، زیرا حتی اگر تشکیل یونها احتیاج به انرژی داشته باشد چون انرژی پتانسیل حاصله از جاذبه کولنی به مراتب بیشتر است، لذا در موقع تشکیل مولکول دو اتمی مقداری انرژی آزاد می‌شود. اگر چه ممکن است مولکول دو اتمی را در حرارت‌های 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



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

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

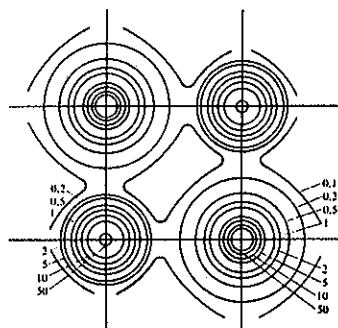
و چون کلیه عبارتهای داخل پرانتز مثبت هستند، لذا مجموع عبارتهای داخل کروشه بزرگتر از $\frac{1}{2}$ (یعنی حاصل جمع اولین پرانتز) می باشد. در نتیجه U یا انرژی پتانسیل کمتر از مقدار $\frac{e^2}{r_0}$ و یا قدر مطلق آن بیشتر از $(\frac{e^2}{r_0})$ است. نتیجه اینکه انرژی پتانسیل یک یون سدیم در بلور یک بعدی 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 $\frac{Me^2}{r}$ 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 انرژی شان 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:

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

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

$$U = -206 \text{ kcal/mole}$$

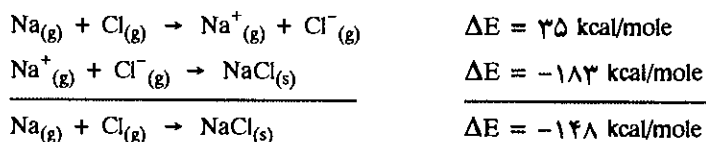
در این محاسبات یونهای سدیم کلرید نقاط هندسی فرض شدند و حال آنکه در حقیقت این یونها نقاط هندسی نبوده و هر یون به وسیله ابرهای الکترونی مربوط به اوربیتالهایش احاطه شده اند. بنابراین، بین یونهای مجاور به هم نیروی دافعه ای به علت تأثیر الکترونیهای دو یون بر روی یکدیگر ظاهر می شود و این نیروی دافعه تقریباً 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 $183 -$ کیلوکالری بر مول است. اگر این مقدار انرژی یعنی 183 کیلوکالری بر مول را با انرژی کولنی محاسبه شده برای مولکول دو اتمی (139 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 170 الکترون در هر $\text{\AA}^3$ (مکعب آنگسترم) و حال آنکه در اطراف یون سدیم حدود 70 الکترون در هر آنگسترم مکعب است. در حوالی بین دو یون چگالی الکترونی کمتر از $1/10$ الکترون در هر $\text{\AA}^3$ 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 انرژی زای 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:

$$U = -\frac{Me^Y}{r} + \frac{B}{r^n} \quad (3-3)$$

عبارت B/r^n مشخص کننده نیروی دافعه الکترونی 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:

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

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

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

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.

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

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

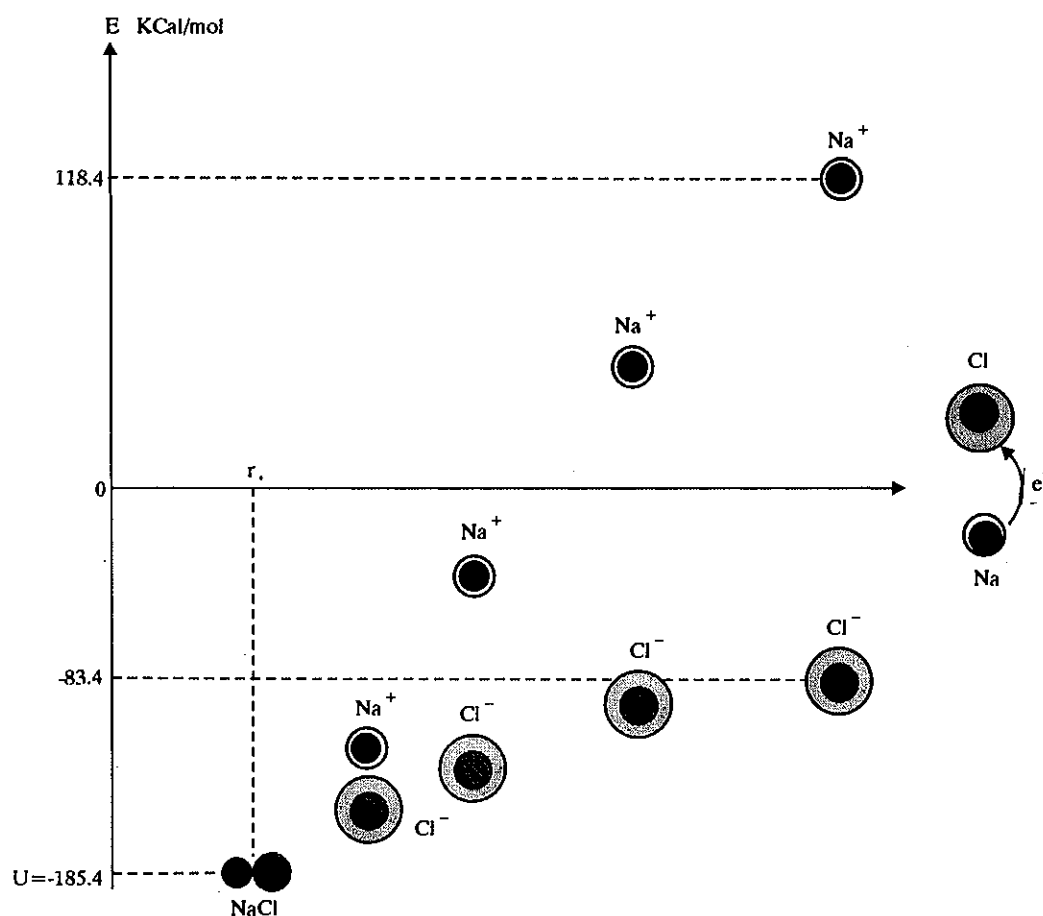
سهمیه نیروی دافعه و سهمیه نیروی جاذبه بر روی هم مجموع انرژی پتانسیل خالص دو یون را تشکیل می‌دهند، انرژی پتانسیل خالص در فاصله r_0 حداقل مقدار خود را دارد و r_0 عبارتست از فاصله‌ای که یونها یکدیگر را متوقف می‌نمایند که این فاصله را می‌توان طول پیوند در نظر گرفت.

از رابطه فوق مقدار انرژی پتانسیل بلور را در پایدارترین حالت (یعنی به ازای فاصله یونی r_e) 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.

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

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

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



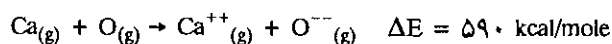
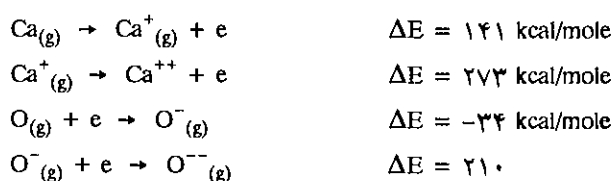
شکل (۳-۷) خلاصه ای از داستان تبدیل کلرو سدیم به یونهای مربوطه و نهایتاً به کلرید سدیم همراه با تغییرات انرژی پتانسیل و تغییرات حجم اتم به یون.

در شکل (۳-۷) 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 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_e از مرکز دو هسته به اندازه $U = -\frac{Me^2}{r_e} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$ 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 $r_e = 2/4 \text{ \AA}$ و چون تعداد بارهای هر یون دو برابر واحد بنیادی بار الکتریکی است (۲e)، بنابراین، انرژی شبکه بلور برابر با:

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

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

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

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

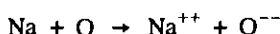
تشکیل پیوند بین اکسیژن و کلسیم منحصرأ به منظور رسیدن به لایه هشت الکترونی کامل نیست، زیرا برای به وجود آمدن یونهای O^{--} و Ca^{++} مقدار ۵۹۰ کیلوکالری برای هر مول انرژی لازم است.

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 کلرو کلسیم 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 اتمها 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:

$$(1383 - 1000 = 383 \text{ kcal/mole})$$

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. به عنوان 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 S^{-} و O^{-} 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_2P_2 و Mg_2N_2 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 M که یکی از این عناصر می‌باشد و حال اینکه در عناصر قلیایی خاکی فرمول مولکولی ترکیبات یونی آنها XCl_2 است، که X یکی از عناصر قلیایی خاکی می‌باشد.

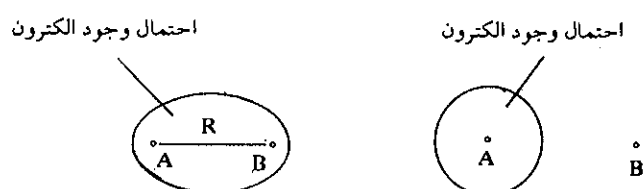
ب) پیوند اتمی یا کووالانسی مطلق (Covalent Bonds)

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 فیزیک 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 تشریک 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، عبارت های $-e^2/r_A$ 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 $r_A, r_B, R, \varphi, \theta$ 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.

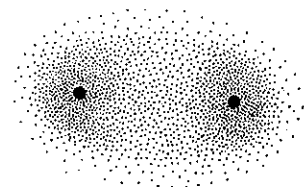
متأسفانه روش ریاضی مطمئنی که بتوان به کمک آن تابع موج مولکولی را مشخص و به حل معادله شرودینگر منجر شود، در دست نیست. لذا باید تصویر ساده و حتی الامکان مشابه مشخصات موجود در معادله شرودینگر در نظر گرفت. باید تابع موج را به نحوی انتخاب کرد که، ارزش انرژی و فاصله بین اتمهای منتهی از حل آن تا حد ممکن نزدیک 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 باهم 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)

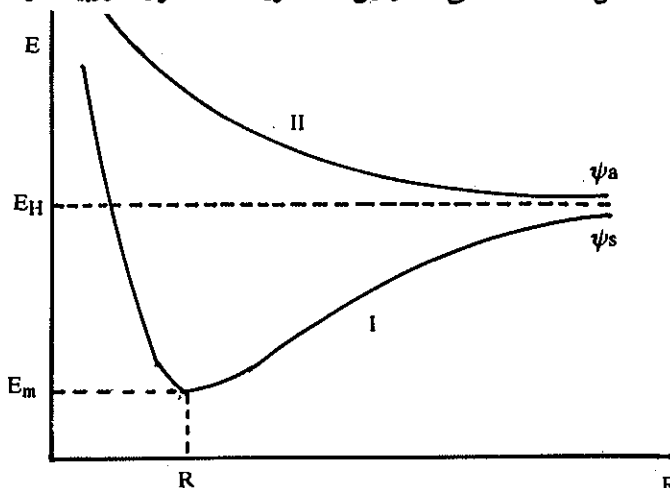


احتمال وجود الکترون در مولکول یون H_2^+

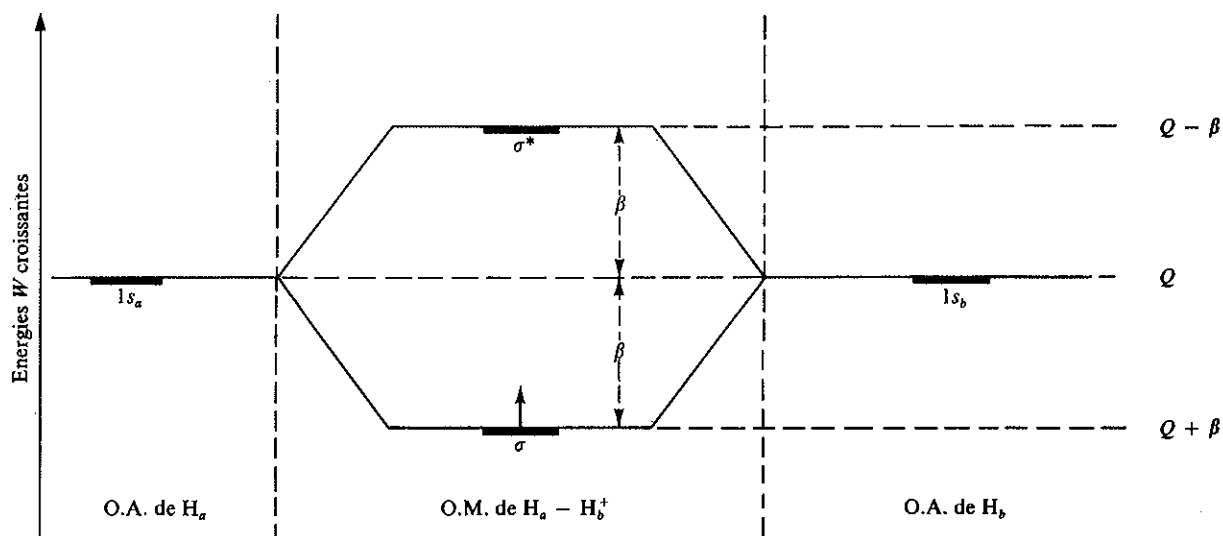
ضریب λ تفسیر کننده امکان تشکیل اوربیتال، یا به عبارت دیگر میزان قطبیت Polarity اوربیتال مولکولی است. با قرار دادن تابع اخیر در معادله شرودینگر و محاسبه انرژی سیستم، مشاهده می شود که تابع به ازای $\lambda^2 = 1$ دارای مینیمم است، که از آنجا $\lambda = \pm 1$ به دست می آید. بنابراین، باید دو اوربیتال وجود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

$$\Psi_a = \Psi_{SA} - \Psi_{SB} \quad \text{و} \quad \Psi_s = \Psi_{SA} + \Psi_{SB}$$

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.



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

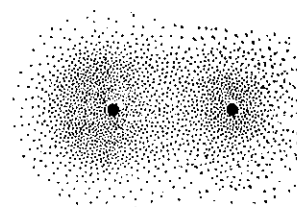


شکل (۳-۹) ترازهای انرژی در اوربیتالهای اتمی (AO) اتمهای هیدروژن و اوربیتال مولکولی (MO) مولکول H_2^+ .

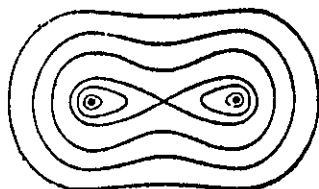
موقعی که دو هسته به هم نزدیک می‌شوند، تراز انرژی سیستم به‌طور مداوم صعود می‌کند. شکل (۳-۹) منحنی II. در این حال گفته می‌شود که الکترون، اوربیتال Ψ_α را اشغال کرده‌است.

بنابراین، مشاهده می‌شود که اوربیتال Ψ_α تشکیل پیوند بین H و H^+ را میسر 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_α 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.

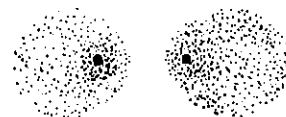


احتمال وجود الکترون در اوربیتال مولکولی پیوندی.

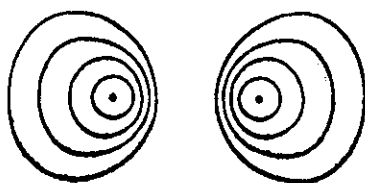


شکل (۳-۱۰) اوربیتال مولکولی پیوندی یا توزیع بار الکتریکی در حالت Ψ_α

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_α) و (Ψ_β) را می‌توان به دو روش معمولی زیر تفسیر کرد:

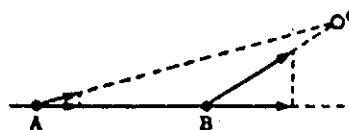
به کمک اصلی عمومی، به نام قضیه ویریال Virial Theorem می‌توان تجزیه دقیقی از چگونگی تغییرات انرژی سیستم در موقع تشکیل پیوند کووالانس نمود. بنابراین قضیه، در سیستمی که از قانون کولن تبعیت می‌کند رابطه انرژی پتانسیل متوسط با انرژی جنبشی متوسط به صورت $\bar{E}_p = -2\bar{E}_e$ می‌باشد. انرژی مجموع سیستم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

که با استفاده از قضیه ویریال می توانیم بنویسیم:

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

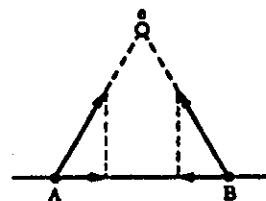
موقعی که دو اتم برای تشکیل پیوند به هم نزدیک می شوند، انرژی مجموع این دو اتم چیست؟ اگر پیوند پایدار باشد، انرژی مجموع باید نزول نماید و یا (ΔE) تغییرات انرژی منفی باشد. بنابر رابطه فوق ΔE مربوط است به تغییرات انرژی پتانسیل متوسط یعنی $\Delta E = \frac{1}{2} \bar{E}_p$ ، اگر ΔE منفی است، اجباراً ($\Delta \bar{E}_p$) 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.



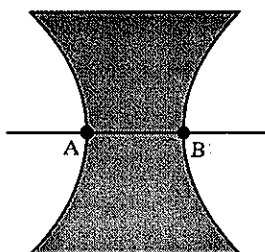
شکل (۳-۱۲) نمودار نیروی الکترون بر روی دو هسته که سبب جدا شدن آنها از هم می شود.

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 هذلولی 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 (۳-۱۴) سطح محدود برای الکترون پیوندی (Ψ_s).

سطح است نیرویش صرف جدایی دو هسته می‌شود. از مقایسه این سطح محدود با توزیع چگالی الکترونی در H_2^+ مشاهده می‌کنیم، 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 می‌باشد. با وجود این تشکیل پیوندهای کووالانس با شرکت دو الکترون با اسپین‌های مخالف انجام می‌گیرد و در واقع جفت شدن دو الکترون برای به وجود آوردن پیوند کووالانس، یکی از فرضیه‌های نظریه ظرفیت‌هاست. چرا باید اسپین الکترونهايي که در پیوند شرکت می‌کنند متفاوت باشد؟ برای جواب به این سؤال باید پیوند مولکول H_2 را بر طبق اصل طرد پاولی مطالعه نماییم.

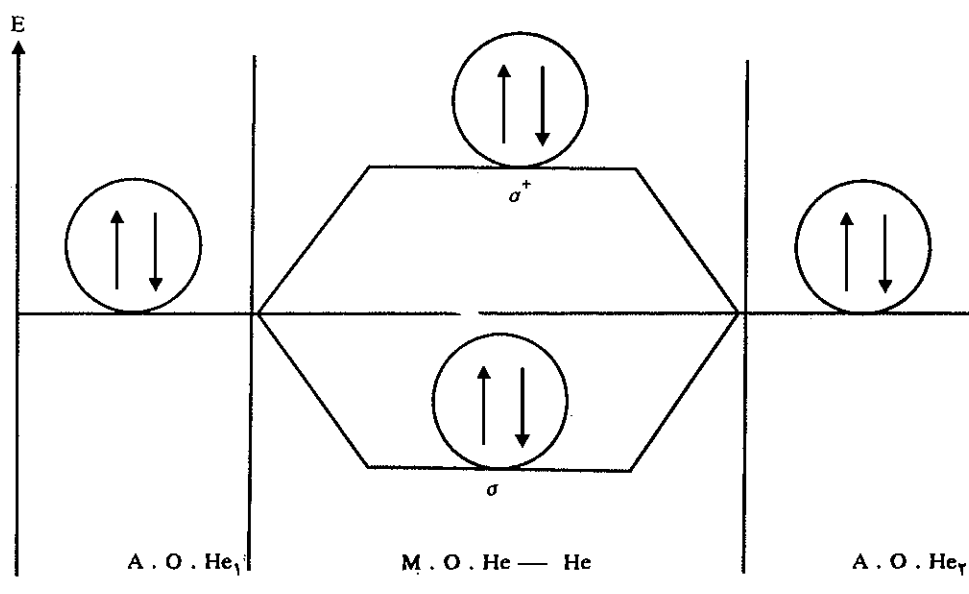
طبق این اصل در یک اتم دو الکترون نمی‌توانند اعداد کوانتایی کاملاً مشابه داشته باشند. در مبحث ساختار الکترونی اتم، گفتیم که دو الکترون موقعی می‌توانند اوربیتالی را اشغال کنند که اسپین‌های آنها مخالف باشد. در اینجا نیز تأکید می‌کنیم که اصل طرد پاولی در مورد یک اوربیتال مولکولی صادق است، یعنی درحقیقت یک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

عیناً شبیه ساختار الکترونی اتم که از اوربیتال‌های اتم هیدروژن اقتباس می‌شد. در اینجا نیز می‌توان اوربیتال مولکولی H_2^+ را مبدأ قرار داده و سایر اوربیتال‌های مولکولی را نسبت به آن توجیه نمود. بنابراین می‌توان 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 می‌دهیم. 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 می‌کند، ولی دومین الکترون اگر اسپینش شبیه اولین الکترون باشد بنابر اصل طرد پاولی نمی‌تواند در اوربیتال پیوندی مستقر شود، لذا بناچار باید اوربیتال ضد پیوندی را اشغال نماید. همانطور که قبلاً گفته شد اوربیتال ضد پیوندی حالت تحرکی مولکول را داشته و ناپایدار بوده و سبب تجزیه مولکول می‌شود. ولی بر عکس اگر اسپین دومین الکترون متفاوت از اولی باشد این الکترون نیز اوربیتال پیوندی را اشغال می‌کند و در نتیجه مولکول پایدار H_2 حاصل

می‌شود. در این حالات اولاً اصل طرد پاولی رعایت شده و در ثانی دوالکترون 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 ۱۰۴ 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 ۰/۷۴ آنگسترم در صورتی که در مورد مولکول یون H_2^+ برابر با ۱/۰۷ آنگسترم است. بنابراین، متوجه می‌شویم که در مولکول H_2 پیوند محکمتر و در واقع دو الکترون می‌توانند به‌خوبی دافعه هسته‌ای مولکول را خنثی کرده و حتی این دو هسته را به هم نزدیک نمایند. به‌علاوه به این ترتیب متوجه اشتراک دو الکترونی دو اتم شدیم. ولی آیا می‌توانیم از دلایل فوق در مورد پیوند اتمهای هلیوم 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 σ که انرژی بسیار ضعیفی دارد قرار می‌گیرند و حال آنکه الکترون سوم و چهارم باید اوربیتال ضد پیوندی (σ^*) 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 انرژی اوربیتالهای اتمی و ضد پیوندی با ترازهای انرژی 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 به‌وقوع نخواهد پیوست دو اتم در فاصله‌ای حدود ۲/۵ آنگسترم همدیگر را با نیروی دافعه بسیار زیادی دفع می‌کنند.

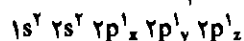
ت) اوربیتالهای اتمی و مولکولی Atomic and Molecular Orbitals

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 فلئور $2p$ σ یعنی مولکول فلئور دارای اوربیتال مولکولی با تقارن سیلندری است و در موقع تفکیک الکترونهايي که در اوربیتال شرکت کرده‌اند، تبدیل به الکترونهاي $2p$ اتم فلئور 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 نیمه‌پریبرای تکمیل یک اوربیتال مولکولی پیوندی لازم است. لذا تعداد پیوندهای کووالانس که یک اتم تشکیل می‌دهد، باید برابر با تعداد اوربیتالهای نیمه ظرفیتی این اتم باشد. به عنوان مثال اتمهای هیدروژن و فلئور 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 ماکزیم اوربیتالهای نیمه کاملی که می‌توان داشته باشد چهار است، زیرا می‌توان آرایش کربن را به صورت زیر تجسم کرد.



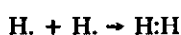
در حقیقت اتم کربن می‌تواند چهار پیوند کووالانس تشکیل دهد: CF_4 ، CCl_4 ، CH_4 .

بور نیز مثالی است نظیر کربن، اگرچه این عنصر بیش از یک اوربیتال نیمه پر ندارد.

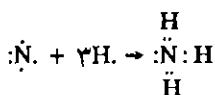
($1s^2 2s^2 2p^1_x$) ولی تعداد اوربیتالهای نیمه پر ممکن برای این اتم سه می باشد یعنی: ($2p^1_y$) ($1s^2 2s^1 2p^1_x$) در واقع بور در ترکیباتش (BF_3 و $B(OH)_3$) دارای سه پیوند کووالانس است. بنابراین، تعداد پیوندهای کووالانس یک اتم، بستگی به تعداد ماکزیمم اوربیتالهای نیمه پری دارد که این اتم می تواند دارا باشد. یون NH^+ 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 برطرف می شود، زیرا در این حال ازت شبیه کربن شده و بنابراین دارای چهار اوربیتال نیمه کامل ($1s^2 2s^1 2p^1_x 2p^1_y 2p^1_z$) است. همینطور برای BH^- و BF^- زیرا اگر در نظر بگیریم که بور در این ترکیبات به صورت B^- است اشکال برطرف 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:



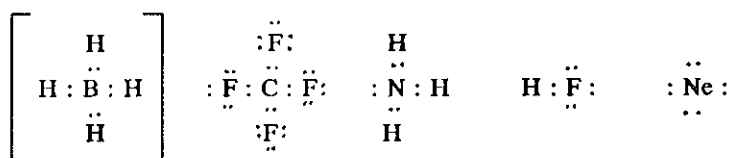
نقاط به کار برده شده در $H:H$ وجود اوربیتال پیوندی مولکول را نشان می دهد. همینطور در $H:\ddot{F}:H$ به نحوی بسیار ساده نمایش می دهد که در مولکول HF یک پیوند دو الکترونی و یا در واقع یک اوربیتال پیوندی و ۶ الکترون آزاد و پیوند نشده وجود دارد. نمایش الکترون به کمک نقاط اهمیت دیگری نیز دارد و آن این که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

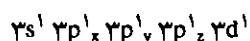
روش نمایش پیوند با لایه های هشت تایی کامل نیز وسیله ای ساده برای نمایش آرایش الکترونی مولکولهاست. این روش نشان می دهد که یک اتم (بغیر از هیدروژن) مایل به تشکیل پیوند برای تشکیل لایه های هشت تایی کامل است مثل:



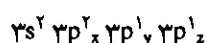
در اینجا نیز مانند حالات قبل تعداد پیوندهای کووالانس ممکن بستگی به تعداد اوربیتالهای نیمه پر دارد و چون بیش از چهار اوربیتال s و p وجود ندارد، موقعی که این

اوربیتال‌ها نیمه‌پر باشند تعداد الکترونهای ظرفیتی ماکزیمم برابر ۴ است، لذا حداکثر ۴ پیوند کووالانس می‌تواند 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 می‌دهد، یعنی PCl_3 و PCl_5 ، اولی شبیه NH_3 یا NCl_3 است و از قاعده هشت تایی پیروی می‌کند. ولی در مولکول PCl_5 اتم فسفر به وسیله ده الکترون احاطه شده است. اگرچه این ترکیب از قاعده هشت تایی تبعیت نمی‌کند ولی می‌توان تشکیل آن را بر حسب تعداد الکترونهای نیمه پر ظرفیتی توجیه کرد.

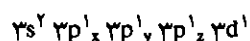
آرایش طبیعی الکترونهای ظرفیتی در فسفر به صورت $3p^1_z, 3p^1_y, 3p^1_x, 3s^2$ است ولی انرژی اوربیتالهای ۳d به مقدار جزیبی بیشتر از اوربیتالهای ۳p می‌باشد. به علت جزیبی بودن اختلاف انرژی این اوربیتالها می‌توان تصور کرد که تعداد اوربیتالهای نیمه پر اوربیتالهای نیمه پر ظرفیتی اتم فسفر پنج است یعنی:



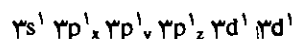
مولکولهای SF_6 و SF_4 نیز از قاعده هشت تایی تبعیت نمی‌کنند، ولی می‌توان تشکیل آنها را به صورت فوق تفسیر کرد. آرایش طبیعی گوگرد عبارتست از:



که با این آرایش ترکیبات طبیعی H_2S را تولید می‌نماید ولی اتم گوگرد می‌تواند 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 می‌توان تشکیل SF_6 و SF_4 را توجیه نمود. به هر حال متوجه شدیم که فرمول ترکیباتی نظیر H_2O و NH_3 و HF بستگی به تعداد الکترونهای ظرفیتی نیمه پر این عناصر داشته و در نتیجه نمودار تعداد پیوندهای کووالانسی است که عنصر می‌توان دارا شود. ولی برای توجیه فرمول ترکیبات CH_4 و BF_3 و PCl_5 و SF_6 باید گفت که، تعداد پیوندهای کووالانس میسر، بستگی دارد به تعداد اوربیتالهای نیمه پر که عنصر می‌تواند داشته باشد. اگر چه این قاعده اجازه می‌دهد که تعداد پیوندهای کووالانس ممکن یک عنصر را تفسیر کرد ولی نباید فراموش کنیم، که دلیل اصلی تشکیل پیوند رسیدن به انرژی پایین است.

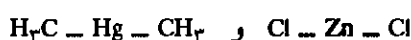
چ) آرایش هندسی مولکولها

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 می‌نماید ولی این فاصله چگونگی انرژی مولکول را تحت تأثیر قرار می‌دهد. آزمایش نشان می‌دهد که الکترونها تا سرحد امکان از یکدیگر حذر می‌نمایند. دو دلیل براین 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 می‌گیرند انرژی

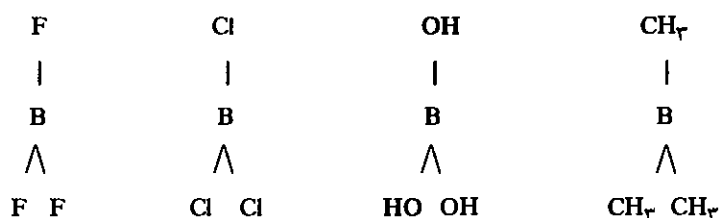
آنها نقصان می‌یابد. ولی دلیل دوم را باید در اصل طرد پاولی جستجو کرد. همان طوری که می‌دانید دو الکترون با اسپینهای موافق نمی‌توانند در یک اوربیتال مستقر شوند. بنابراین، می‌توان اصل طرد پاولی را اینطور توجیه کرد که امکان وجود دو الکترون با اسپینهای یکسان، از همدیگر دوری می‌نمایند. دلیل اخیر دیگر مربوط 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:



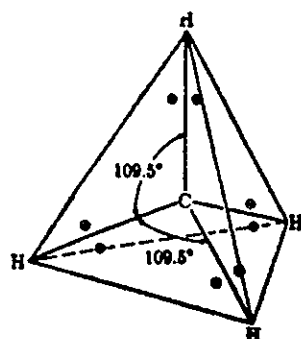
بدین ترتیب آرایش خطی برای جیوه کلرید آرایشی است با انرژی بسیار پایین. در مولکولهای دیگر که منحصرأ دو الکترون ظرفیتی پیوند شده در اطراف اتم مرکزی دارند، باید مولکول آرایش خطی داشته باشد، پیوند مولکولهای زیر به این صورت است.



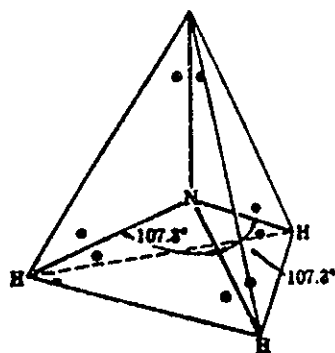
ولی در مورد مولکولهایی که سه پیوند کووالانس و یا سه الکترون ظرفیتی پیوند شده در اطراف اتم مرکزی دارند نظیر:



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 کربن 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 چگونگی


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 چهار وجهی 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 $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ 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.

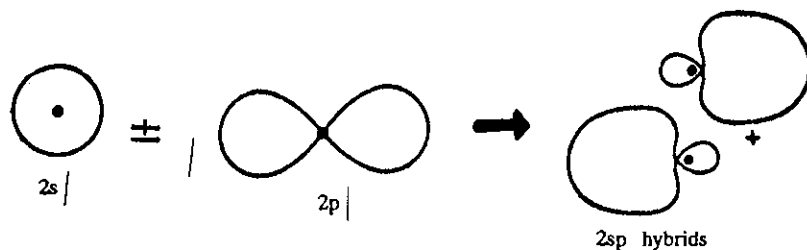
اسم	$\frac{3}{2}$	توزیع الکترون در قشر خارجی	فرمول هندسی	طول پیوند بر حسب 10^{-8} A° (سانتیمتر) زاویه پیوند
مولکول هیدروژن	H_2	2 $\text{H} \cdot \text{H}$ پیوند ساده	$\text{H} - \text{H}$ خطی	$d = 0,76$
مولکول کلر	Cl_2	2 $\cdot \text{Cl} \cdot \text{Cl} \cdot$ پیوند ساده	$ \text{Cl} - \text{Cl} $ خطی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

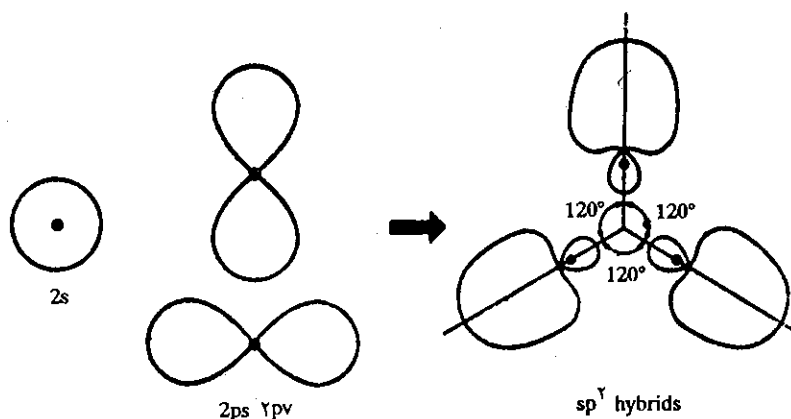
شکل (۱۹-۳) نمایش عمل هیبرید شدن اوربیتالهای $2s$ و $2p$ (برای اینکه تصویر مشخص و روشن باشد، اوربیتالها در مبدأ اولیه و مشترک خود رسم نشده اند).

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 می‌دهند. 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 می‌کنند.

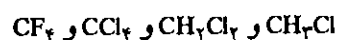
حال عمل هیبرید شدن را در حالتی که بیش از دو اوربیتال نیمه پر در اتم وجود دارد بررسی کنیم. همان‌طور که از شکل (۳-۲۰) نتیجه می‌شود دو اوربیتال p با سه روش می‌تواند با یک اوربیتال s جفت شوند و تولید سه اوربیتال هیبرید شده نمایند که از هر نظر این سه اوربیتال مشابه و یکسان بوده و فقط سمت چگالی ماکزیمم آنها به اندازه 120° 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 نشده‌اند).

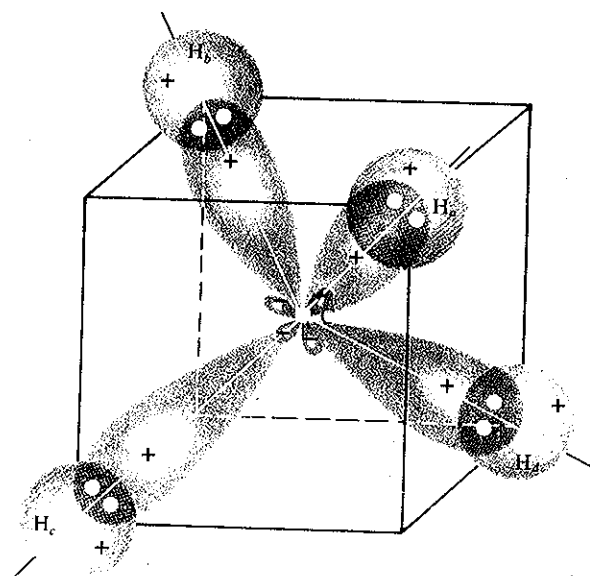
اتم بور سه الکترون ظرفیتی دارد و حقیقتاً در مورد ترکیبات BF_3 و BCl_3 و $B(CH_3)_3$ کلیه پیوندهای بور، یکسان و مشابه می‌باشند و همه در صفحه واقع بوده و زاویه بین هر دو پیوند (در کلیه ترکیبات) برابر با 120° درجه می‌باشد.

اوربیتالهای اتمی هیبرید شده کربن به نحوی رضایت بخش پیوندهای مشابه موجود در مولکول متان را توجیه می‌کنند. چهار روش جفت شدن اوربیتال s با سه اوربیتال p کربن وجود دارد که چهار اوربیتال هیبرید شده جدید به نام اوربیتالهای sp^3 را تولید می‌نمایند. شکل (۳-۲۱) وضعیت هندسی اوربیتالهای هیبرید شده sp^3 را مشخص می‌نماید. عیناً شبیه پیوندهای موجود در متان هر اوربیتال هیبرید شده در جهت رئوس یک چهار وجهی منظم قرار می‌گیرد، می‌گوییم که اوربیتالهای پیوندی مولکول متان از ترکیب اوربیتالهای اتمی هیبرید شده کربن با چهار اوربیتال $1s$ چهار اتم هیدروژن به وجود آمده‌اند. 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 می‌آید، 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 می‌باشند، به نحوی که می‌توان گفت در

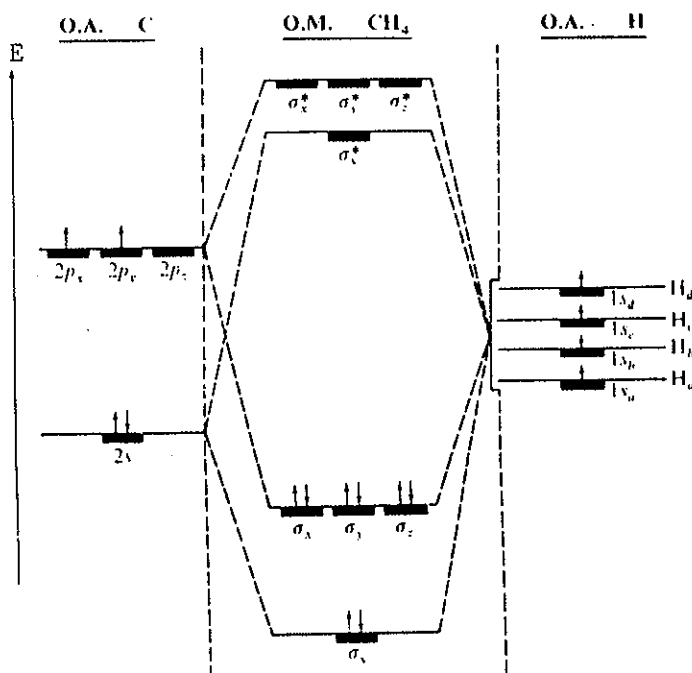
اتم ازت و اتم بور عمل هیبرید شدن sp^3 با حذف یک الکترون از اتم ازت و یا جذب یک الکترون توسط اتم بور اجرا شده است.

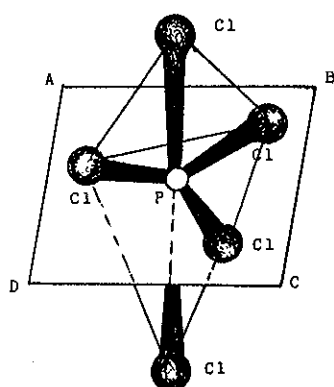


شکل (۲۱-۳) نمایش فضایی اوربیتالهای هیبرید شده کربن sp^3

تا اینجا عمل هیبرید شدن را در ترکیباتی که تقارن دارند نظیر CH_4 و BF_3 بررسی نمودیم^۱، 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 σ^2 و σ^2 و σ^2 و σ^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.

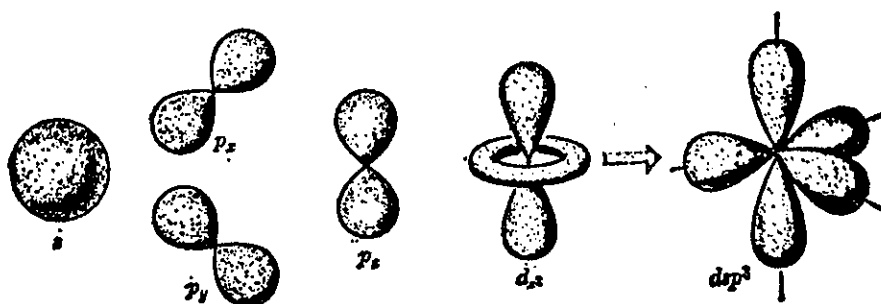




آرایش فضایی مولکول PCl_5 همانطور که مشاهده می‌شود سه اتم کلر متصل به فسفر در صفحه ABCD واقع شده و حال آنکه دو اتم کلر دیگر در فضا و در بالا و پایین صفحه ABCD قرار دارند.

دیگر در یکی از اوربیتالهای هیبرید شده sp^3 قرار می‌گیرند. اگرچه زاویه پیوند در مورد این مولکول نیز باید $109/5^\circ$ درجه باشد یعنی چهار وجهی ولی درحقیقت مقدار آن برابر با 107° درجه می‌باشد. 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 ۱s اتم هیدروژن اوربیتال پیوندی را تشکیل می‌دهند و حال آنکه چهارمین اوربیتال sp^3 با الکترونهای اتم ازت دوبله الکترونی آزاد را تشکیل می‌دهد و در نتیجه، اوربیتال چهارم متفاوت از سه اوربیتال اولی است و از آنجا اختلاف در زاویه پیوند HNH با اتم کربن ظاهر می‌شود. عمل هیبرید شدن را در مورد مولکول آب به همین نحو می‌توان توجیه کرد. هشت الکترون ظرفیتی مولکول H_2O در چهار اوربیتال هیبرید شده sp^3 اتم اکسیژن قرار می‌گیرند. دو تا از این اوربیتالهای sp^3 جفت شده، اوربیتال مولکولی پیوندی هیدروژن را تشکیل می‌دهند و حال آنکه دو تای دیگر اوربیتال اتمی هیبرید شده بوده که محتوی دو جفت الکترون ظرفیتی اکسیژن هستند، با وجود این به نظر می‌رسد که بایستی زاویه بین این چهار اوربیتال $109/5^\circ$ درجه باشد. پس چرا در مولکول آب زاویه برابر با $104/5^\circ$ درجه است؟ دلیل آن واضح و همانطور که قبلاً گفته شد به علت عدم تساوی این اوربیتالهاست که زاویه به مقدار جزئی تفاوت پیدا می‌کند، زیرا دو تا از چهار اوربیتال هیبریدی با اتم هیدروژن تشکیل اوربیتال مولکولی پیوندی را داده‌اند و حال آنکه دو تای دیگر با الکترونهایی که قبلاً هم متعلق به اکسیژن بوده تکمیل شده‌اند.

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 نمی‌دهد 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 می‌آید.



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، بنابر این، 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 نموده‌اند 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 می‌نمایند 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.

نمونه	شکل هندسی مولکول	شکل مولکول	فرمول	L پیوندی NL غیر پیوندی	ساختار هیبریدی	اندیس کوردیناسیون	تعداد زوج الکترون روی A
$\text{HgCl}_2, \text{CdI}_2, \text{Ag}(\text{CN})_2^-$		خطی	AX_2	2 L	2	خطی sp	2
$\text{BF}_3, \text{CO}_3^{2-}, \text{ClO}_3^{2-}, \text{NO}_3^-$		مثلث متساوی الاضلاع	AX_3	3 L	3	مثلثی واقع در صفحه sp^2	3 (+ 1 electron برای NO_2)
$\text{SnCl}_2, \text{PbCl}_2, \text{SO}_2$ et NO_2 : (cf. 2.7 h)		شکل V	AX_2	2 L-1 NL	2		
$\text{P}_4, \text{CH}_4, \text{NH}_4^+, \text{Ni}(\text{CO})_4$		چهاروجهی	AX_4	4 L	4	چهاروجهی منظم sp^3	4 (+ 1 electron برای ClO_2)
$\text{NH}_3, \text{H}_3\text{O}^+, \text{PH}_3$		هرمی مثلثی	AX_3	3 L-1 NL	3		
$\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{S}, \text{ClO}_2, \text{SCl}_2$		شکل V	AX_2	2 L-2 NL	2		
$\text{PCl}_5, \text{SbCl}_5, \text{Fe}(\text{CO})_5$		دوهرمی مثلثی	AX_5	5 L	5		
$\text{SF}_4, \text{TeCl}_4$		چهاروجهی نامنظم	AX_4	4 L-1 NL	4	دوهرمی مثلثی منظم sp^3d ou dsp^3	5
$\text{ClF}_3, \text{BrF}_3$		شکل T	AX_3	3 L-2 NL	3		
$\text{ICl}_2^-, \text{I}_3^-$		خطی	AX_2	2 L-3 NL	2		
$\text{SF}_6, \text{PtCl}_6^{2-}, \text{FeF}_6^{3-}$ $\text{SiF}_6^{4-}, \text{AlF}_6^{3-}$ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}, \text{Cr}(\text{CO})_6$		هشت وجهی	AX_6	6 L	6	هشت وجهی منظم sp^3d^2 ou d^2sp^3	6
$\text{ClF}_5, \text{BrF}_5, \text{IF}_5$		هرمی به قاعده مربع	AX_5	5 L-1 NL	5		
$\text{ICl}_4^-, \text{BrF}_4^-$		مربع در سطح	AX_4	4 L-2 NL	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 می باشد. مادامی که یک اوربیتال d در پیوند شرکت می کند عمل هیبرید شدن سبب به وجود آمدن پنج اوربیتال هیبریدی می شود و آرایش محتمل آنها یک دو هرمی به قاعده مثلثی است که اوربیتالها در سمت رئوس آن قرار می گیرند. بنابر نظریه Linnett و Mellish^۱ اگر منحصراً یک اوربیتال اتمی d در پیوند شرکت کند، این اوربیتال حتماً باید d_{yz} باشد (sp^2d_{yz}) 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^2d_{yz} است که در سمت رئوس یک هشت وجهی منظم قرار می گیرند. بالاخره آخرین نوع اوربیتالهای هیبریدی قابل توجه sp^3d_{ydz} است که در جهت رئوس یک دو هرمی پنج ضلعی قرار می گیرند. منظور از اوربیتال de این است که منحصراً بستگی به چرخش مولکول در فضا دارد.

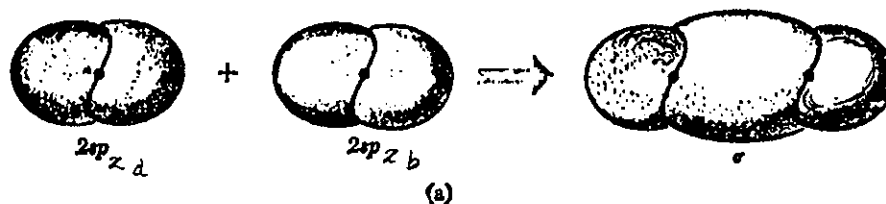
الف) پیوندهای چندتایی یا Multiple Bonds

در بعضی از مولکولها دو یا چند پیوند اشتراکی دو الکترونی، دو اتم را به هم متصل می دارند. به عنوان مثال در مولکول ازن 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 می باشد. چون ازن با فلزات قلیایی می تواند سه پیوند ساده به وجود آورد، بنابراین به سهولت می توان تصور کرد که دو اتم ازن با سه پیوند به هم متصل شده اند: $N:::N:$ و بدین جهت دو اتم ازن با سه پیوند لایه هشت تایی (اکتت) را تأمین کرده اند.

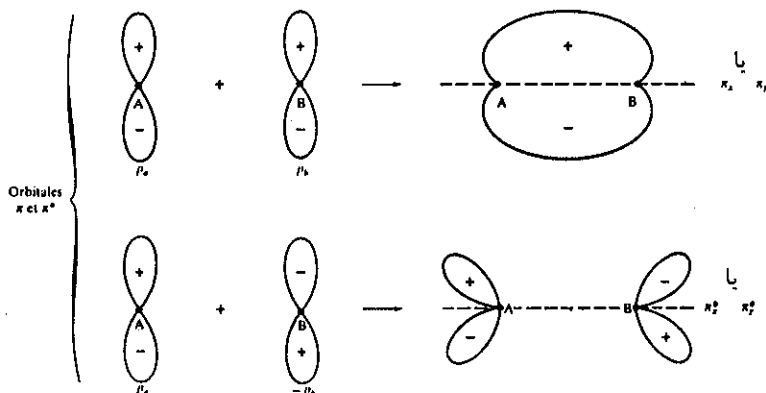
برای اینکه تصویر واضحی از پیوند سه گانه مولکول ازن داشته باشیم دو اتم ازن را که فاقد الکترونهای ظرفیتی هستند در نظر می گیریم و ده الکترون در اوربیتالهای مولکولی قابل دسترس آنها وارد می نماییم^۲. برای تشکیل این اوربیتالها بهتر است که بر روی هر اتم ازن یک جفت اوربیتال هیبرید شده sp قرار دهیم شکل (۲۳-۳). دو تا از این اوربیتالهای هیبرید شده بر روی یکدیگر قرار گرفته و اوربیتال مولکولی σ را تشکیل می دهند، که می تواند دو الکترون ظرفیتی را در خود جای دهد و حال آنکه دو اوربیتال هیبریدی sp دیگر در طرفین این اوربیتال مولکولی قرار می گیرند. بنابر این، دو اوربیتال اخیر در تشکیل پیوند دخالت نمی کنند. هرکدام از این اوربیتالها نیز دو الکترون را در خود جای می دهند 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 می گیرند و این اوربیتال پیوندی جدید که از امتزاج دو اوربیتال p_x دو اتم ازن تشکیل می شود اوربیتال مولکولی پیوندی π نامیده می شود و دو الکترونی که این اوربیتال را اشغال می کنند تشکیل پیوندی به نام π می دهند شکل (۲۴-۳) پیوند π دیگر از منطبق شدن دو اوربیتال p_y دو اتم حاصل می شود

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

۲. هر اتم ازن 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 ازن هستند پس تعداد الکترونهای ظرفیتی در مولکول ازن ۱۰ می باشد.

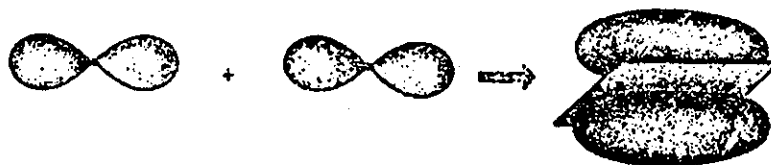


شکل (۳-۲۳) طرز تشکیل اوربیتال مولکولی پیوندی σ در مولکول N_2



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

و این اوربیتال دو الکترون باقیمانده را در خود جای می‌دهد^۱. 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).

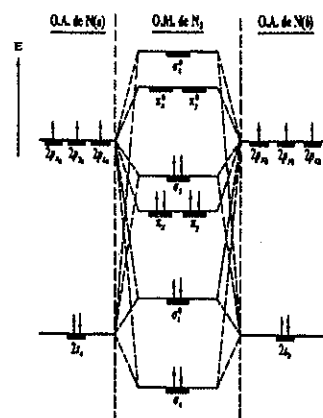


شکل (۳-۲۵)

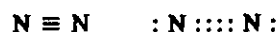
۱. در شکل مقابل ترازهای انرژی مولکول N_2 با ده الکترون ظرفیتی‌اش داده شده است. اتمهای ازت $N(a)$ و $N(b)$ هرکدام دو الکترون در اوربیتالهای $2s$ و یک الکترون در هر کدام از اوربیتالهای اتمی $2p$ دارند. در اوربیتالهای مولکولی σ_g دو الکترون و در σ_g^* نیز دو الکترون وجود دارند. اوربیتالهای π_x و π_y هر یک دو الکترون و π_x^* و π_y^* فاقد الکترون هستند. اوربیتالهای $2p_z$ و $2p_z$ نیز با هم 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:

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

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 $\frac{\Lambda - Y}{2} = 3$ 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.

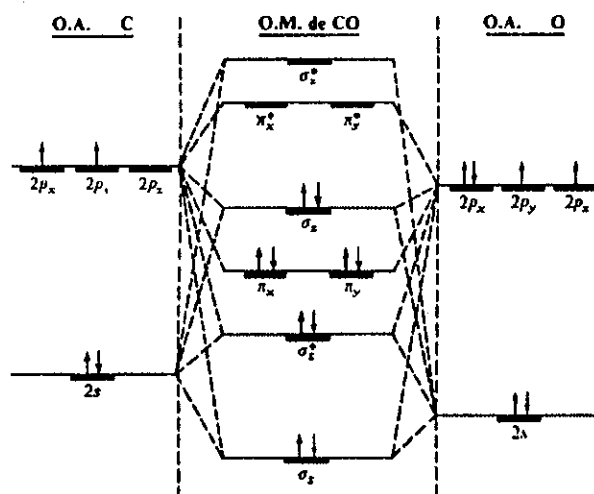


یک پیوند سه گانه در واقع از دو پیوند π و یک پیوند σ تشکیل شده است و این پیوند سه گانه در فرمول نقطه‌ای یا خطی به شکل ساده زیر بیان می‌گردد.

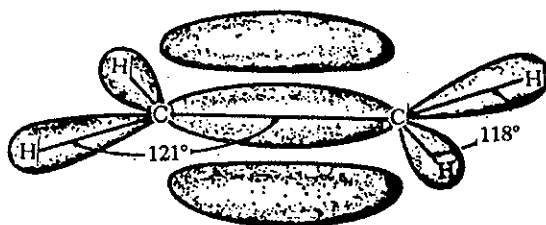


در مولکولهای دو اتمی دیگر که ده الکترون ظرفیتی دارند، پیوندهای آنها شبیه پیوند مولکول ازت می‌باشد. مثلاً در مورد کربن دی‌اکسید چهار الکترون ظرفیتی از کربن و شش الکترون ظرفیتی از طرف اکسیژن ($2s^2 2p^4$) در پیوند شرکت می‌کنند. در این مولکول نیز ده الکترون ظرفیتی در پنج اوربیتال قرار می‌گیرند و پیوند آنها 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 الکتریکی 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: $(\sigma_g)^2 (\sigma_g^*)^2 (\pi_{xy})^4 (\sigma_z)^2$ ساختار الکترونی مولکولهای NO^+ و CN^- نیز چنین است. در اینجا نیز درجه پیوند عبارتست از $\frac{\Delta - 2}{2} = 3$ یعنی در این مولکول ۲ پیوند π و یک پیوند σ وجود دارد.



۲. آرایش مولکول اکسیژن قاعداً بایستی به صورت $(\pi^*_{xy})^4 (\pi^*_{xz})^1 (\pi^*_{yz})^1 (\sigma_g)^2 (\sigma_g^*)^2 (\sigma_z)^2$ 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 $\frac{\Delta - 2}{2} = 2$ یعنی دو پیوند در مولکول اکسیژن وجود دارد ($O=O$) یک پیوند π و یک پیوند σ . طول پیوند ۱/۲۱ 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 ۱/۲۱ به ۱/۱۲ آنگسترم تنزل کرده و درجه پیوند بر عکس به اندازه نیم درجه افزایش می‌یابد $\frac{\Delta - 2}{2} = 2/5$. ولی

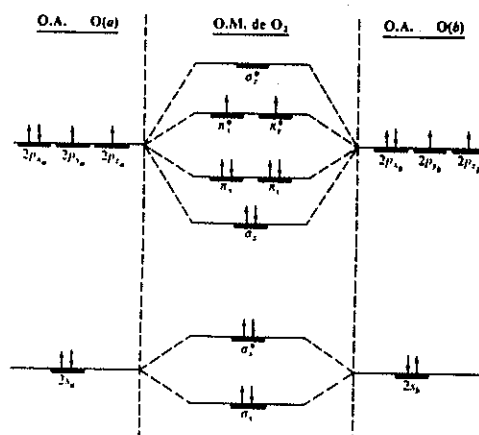


شکل (۳-۲۶) آرایش الکترونی اتیلن، اوربیتالهای σ در جهت محور پیوند و ماکزیمم چگالی اوربیتال π در بالا و پایین صفحه‌ای که در آن اتمها قرار دارند وجود دارد.

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 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 $C-C$ $[D(C-C) = 82/6 = 13.7 \text{ کیلوکالری بر مول}]$ به علت وجود همین پیوند دو گانه در $C=C$ است. پیوند اوربیتالهای sp^2 اتم کربن با اوربیتال اتمی هیدروژن زاویه 120° درجه را به وجود می‌آورد که در شکل (۳-۲۶) 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 $\Delta \nu = 1/5$ 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 و ۱ 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.



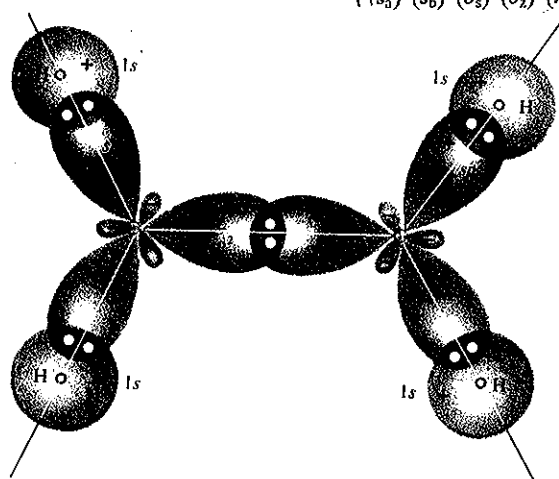
مخالف، باعث پاره شدن پیوند π می شود. حقیقتی که کاملاً به وسیله تجزیه روشن شده این است که، مولکول اتیلن در صفحه قرار دارد و در مقابل چرخش اطراف پیوند $C=C$ مقاومت می کند.^۱

۱. مولکول اتیلن را می توان به صورت شکل ساده $\begin{matrix} H & & H \\ & \backslash & / \\ & C = C \\ & / & \backslash \\ H & & H \end{matrix}$ 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)

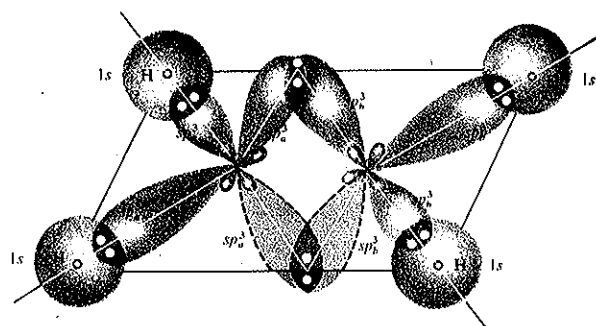
یعنی پیوندی حاصل از ترکیب خطی اوربیتالهای مولکولی σ و π در مولکول C_2H_4 که آنرا با علامت اختصاری (L. C. M. O) مشخص می کنند و عبارتست از جمع جبری تابع موج این اوربیتالها یعنی:

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

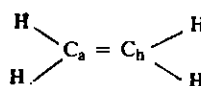
اشکال زیر، صفحه ای بودن پیوند σ و π را در مولکول اتیلن بنابر پیوند (L. C. M. O) مشخص می کند. ولی بر عکس مولکول CO_2 مولکولی است خطی و آرایش ممکن آن عبارتست از: $(2s_a)^2 (s_b)^2 (\sigma_s)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_{xy})^4 (\omega_{xy})^4$



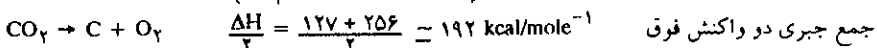
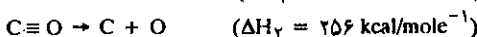
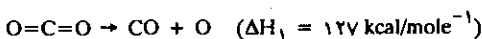
پیوند σ در مولکول C_2H_4 بنابر نظریه پیوندهای ظرفیتی و نظریه هیبرید شدن اوربیتالها



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 کیلوکالری است. در عمل، محاسبه ΔH تفکیک این مولکولها نیز عدد 192 کیلوکالری بر مول را برای مولکول CO_2 به دست می دهد:

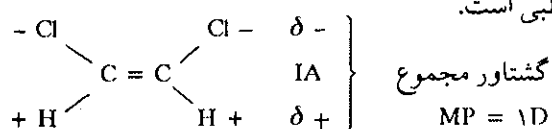


این نوع ایزومر را ایزومر هندسی گویند. ترکیبی که در آن اتمهای فلوئور در یک جهت مشابه قرار دارند ایزومر نامیده شده و ترکیبی که در آن اتمهای فلوئور در جهت مخالف هم قرار دارند ایزومر ترانس نامیده می‌شوند. این دو ایزومر به سهولت به کمک روشهای فیزیکی از هم جدا می‌شوند، زیرا این دو ایزومر نمی‌توانند به سهولت به یکدیگر تبدیل شوند، چون برای تبدیل این دو ایزومر مولکول باید کاملاً تفکیک شود و چون پیوند دو گانه ازت - 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

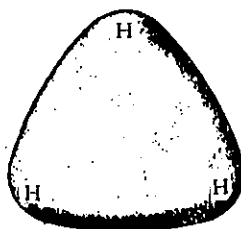
ایزومر ترانس مولکول دی‌کلرور اتیلن، آرایش ساختمانی قرینه دارد که برای آن گشتاور قطبی مولکول در جهت مخالف هم است و در نتیجه تأثیر هم را خنثی می‌نمایند. یعنی گشتاور قطبی مولکول برابر با صفر است. ($\text{MP} = 0$) ولی در مورد ایزومر سیس مولکول دی‌کلرور اتیلن، گشتاور قطبی دو پیوند C-Cl و دو پیوند C-H در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

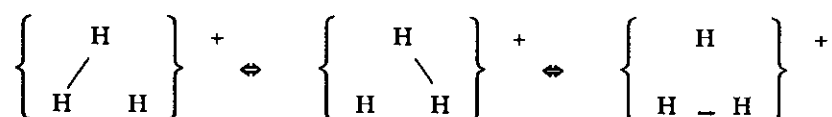


شکل (۲۷-۳) کم انرژی‌ترین اوربیتال مولکولی H_3^+ هسته‌ها در سه رأس یک مثلث متساوی الاضلاع قرار دارند و چگالی الکترونی به‌طور قرینه اطراف سه هسته توزیع شده است.

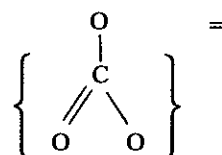
بنابراین در H_3^+ دو الکترون سه هسته را به هم پیوند می‌دهند. اگرچه نمایش هندسی اوربیتال مولکولی مطابق شکل (۲۷-۳) وسیله‌ای دقیق برای توجیه ساختار این مولکول است ولی کاملاً قانع‌کننده نیست. با وجود این روشهای معمولی نمایش یک جفت پیوند شده به کمک دو نقطه و یا یک خط نمی‌توانند مشخصات اصلی مولکول را توجیه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



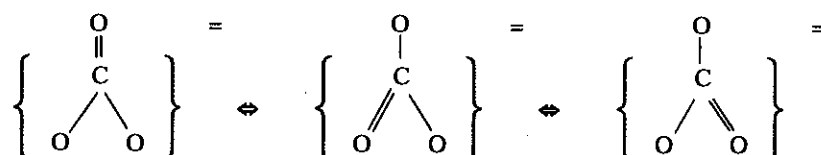
زیرا دو الکترون با نیروی متشابه سه هسته را به هم مربوط کرده و بنابراین با دو نقطه و یا خط نمی‌توان این خاصیت را به سادگی جلوه داد. با وجود این برای اینکه سادگی توجیه حفظ شود، پیوند H_3^+ را به کمک رزونانس تفسیر می‌نماییم و این وسیله‌ای است برای معرفی توزیع الکترونی حقیقی مولکول، مثلاً در مورد مولکول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



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

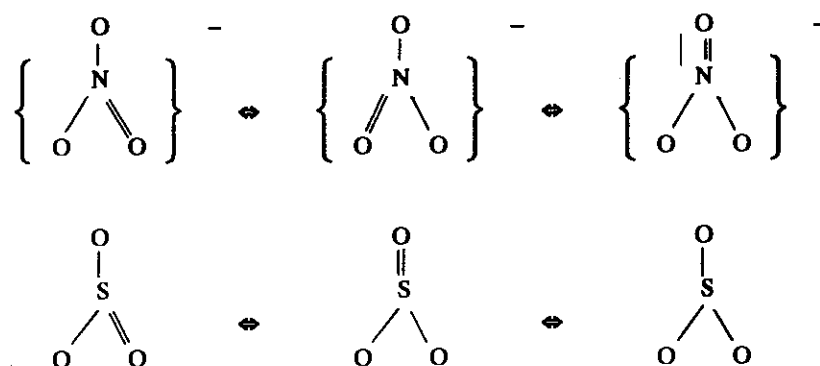


سه فرمول فوق است. یون کربنات مثالی برای اثبات این موضوع است و چون فقط الکترونها تراز دوم اتمهاست که در پیوند شرکت کرده‌اند باید انتظار داشت که قاعده هشت‌تایی کاملاً اجرا شود. بنابر این برای تشریح آرایش الکترونی این یون باید نوشت:



در هر کدام از این فرمولهای ساختاری، یک پیوند کربن و اکسیژن دوبله یا دوگانه است و حال آنکه دوتای دیگر پیوندهای ساده می‌باشند. مجموعه این سه آرایش نشان می‌دهد که پیوند اکسیژن - کربن در همه حالات مساوی و متشابه می‌باشد. یک پیوند σ بین هر اتم

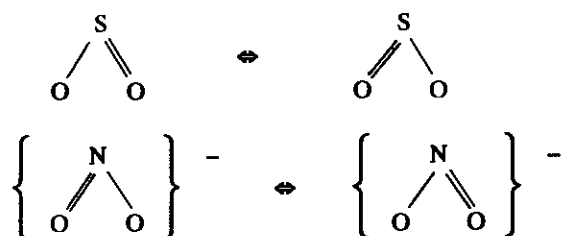
اکسیژن و کربن وجود دارد، به علاوه یک جفت الکترون به نحوی در یک اوربیتال مولکولی قرار می گیرند که کلیه اتمهای اکسیژن را به اتم کربن مرکزی مربوط می دارند به طوری که هر پیوند C=O حد واسط پیوند ساده و پیوند دو گانه می باشد، یا به عبارت دیگر پیوند (C=O) تشکیل شده از $\frac{1}{2}$ پیوند ($\frac{1}{2}$ و ۱). مثالهای دیگر نظیر CO_3^{2-} که دارای آرایش صفحه ای 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^{2-} 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 می باشند 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 می کند به صورت زیر است:

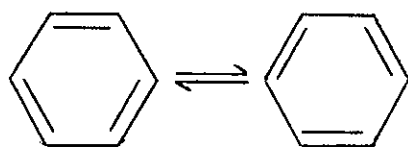


آرایش SO_3 و NO_3^- نیز کاملاً مشابه آرایش اوزون است.



ایده رزونانس بخصوص در مورد ترکیبات آلی لازم است، به عنوان مثالی بخصوص آرایش بنزن (C_6H_6) را در نظر می گیریم. آزمایشهای متعدد فیزیکی و شیمیایی نشان می دهند 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

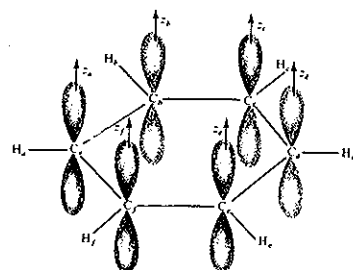
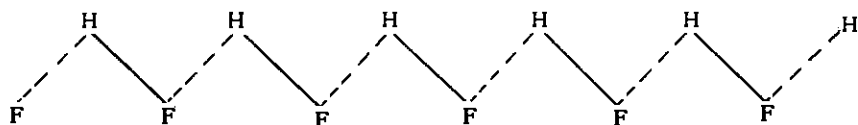
الکترونی بنزن نوعی از هیبرید رزونانس می باشد که در آن واحد نمی توان گفت یکی از دو آرایش مشخص کننده ساختار پیوندی مولکول است بلکه هر دو آرایش در آن واحد توجیه کننده ساختار الکترونی مولکول می باشد.



نتیجه: پیوند شیمیایی مطلبی 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_2 و XeF_4) قطعی نبودن قاعده هشت تایی محرز شد.

پ) پیوند هیدروژن: (Hydrogen bond)

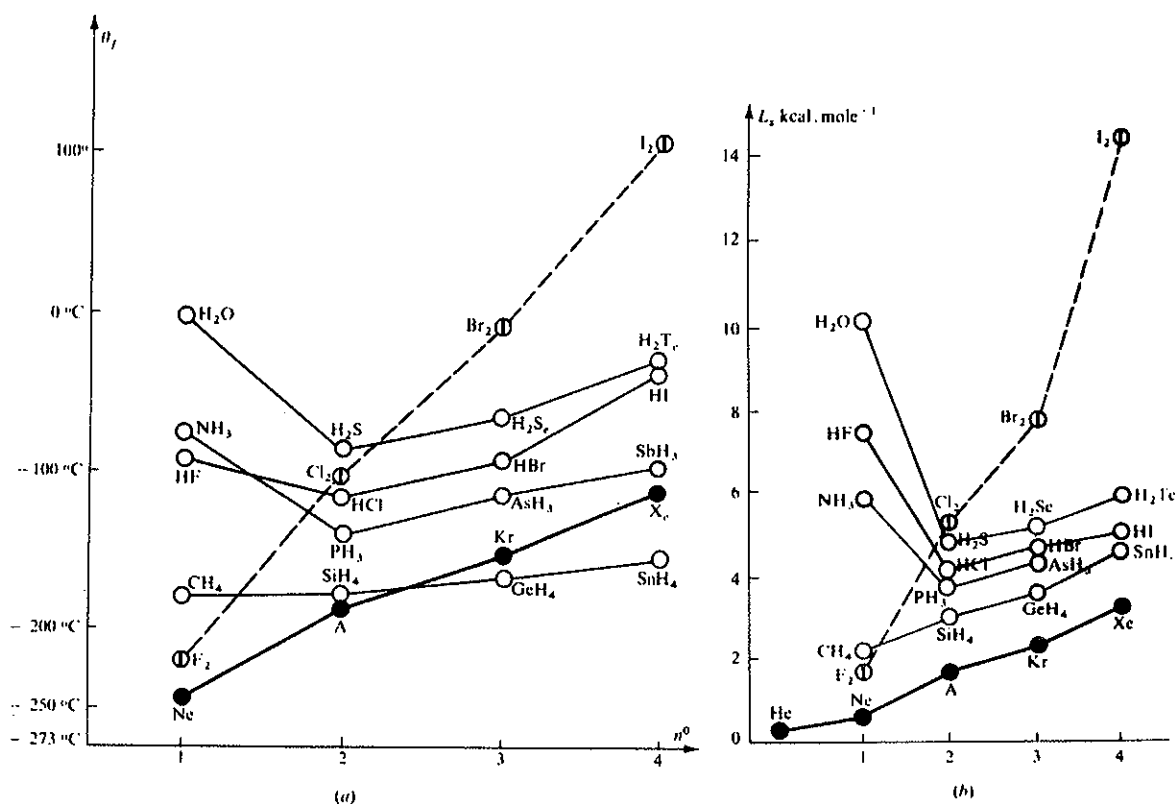
موقعی که هیدروژن به یک عنصر الکترون گاتیو نظیر O و F و N پیوند شده است، می تواند پیوند ثانوی دیگری با یکی از عناصر فوق داشته باشد. پیوند اخیر را پیوند هیدروژنی گویند، که از نوع پیوندهای الکترواستاتیکی بوده و پیوستگی آن از پیوندهای یونی کمتر ولی به مراتب بیشتر از نیروی بین مولکولی یا نیروی واندروالس است. 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_2 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 غیرطبیعی 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 $2s$ ، $2p_x$ و $2p_y$ کربن به وجود آمده اند پوشش این اوربیتالها با کربنهای 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 $(\pi_1)^2$ ، $(\pi_2)^1$ ، $(\pi_3)^1$ مشخص نمود و این معادل با سه پیوند کامل π است و از آنجا می توان نتیجه گرفت که هر پیوند C-C سه C 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.

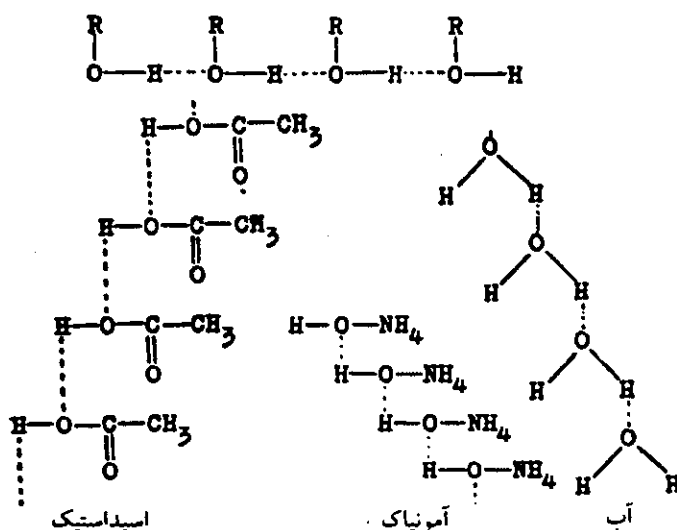


شکل (۲۸-۳) نمودار افزایش درجه حرارت ذوب O_2 و آنالهی تصعید. عناصر ستونهای IV_A ، VA ، VI_A ، VII_A و بالاخره گازهای نادر، برحسب افزایش عدد اتمی.

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 $13/7$ 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

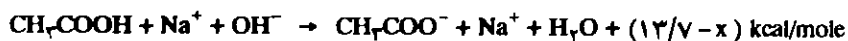


شکل (۲۹-۳) پیوند هیدروژن در مولکولهای: الکل، آب، آمونیاک، اسید استیک

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

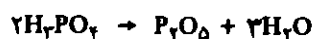


از جمع جبری این دو رابطه داریم:



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.



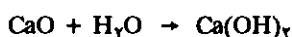
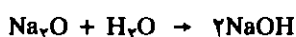
انیدریدها با آب تولید اسید می کنند.



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

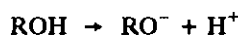
نیز اکسید اسید دارند. مثل Mn_2O_7 انیدرید پرمنگانیک و CrO_3 انیدرید کرمیک که عبارتند از، انیدرید اسیدهای فرضی H_2MnO_4 و H_2CrO_4 که تولید نمکهای K_2CrO_4 «پتاسیم کرومات» و $KMnO_4$ «پتاسیم پرمنگنات» می‌کنند.

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



به‌طور 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.

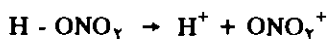
می‌توان گفت، عناصری که الکترونگاتیوی آنها بیش از $1/7$ است در موقع ترکیب اکسیدشان با آب، تولید جسمی به فرمول ROH می‌نمایند لذا پیوند $RO-H$ مشخصات یونی بیشتر از پیوند $R-OH$ داشته و مولکول ROH در اثر خاصیت دی‌الکتریک آب به‌صورت زیر تفکیک می‌شود.



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 $HONO_2$ به‌صورت 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:



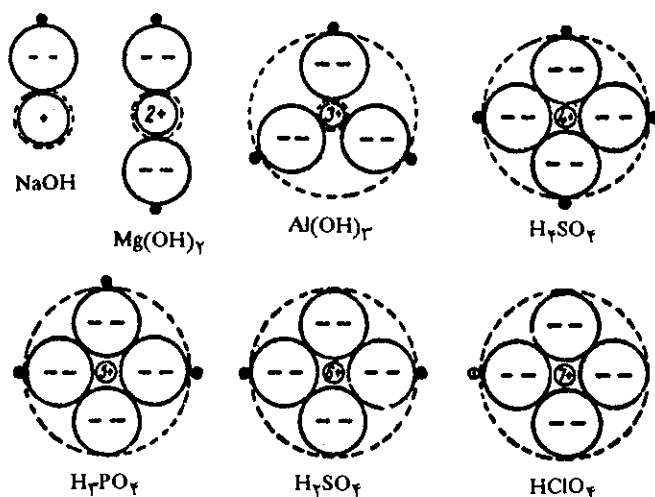
در این حالت پیوند $O-H$ کووالانس است.

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 یا Mg و O پیوند یونی است و مولکولها به صورت زیر تفکیک می‌شوند:

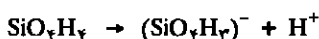


در منیزیم (Mg) با وجود آنکه Mg دو بار مثبت دارد، با وجود این کوچکی حجم

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 آمفوتر 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 بگویید کدامیک از ترکیبات فوق یونی تر می باشند و دلیل آن چیست؟

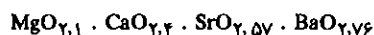
انرژی شبکه ای (برحسب kcal/mole) r_0 (برحسب آنگسترم) (A°)

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:

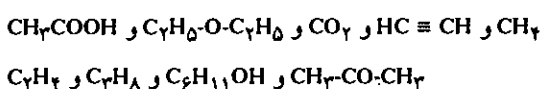


تمرین (۳-۷) چرا زاویه پیوند در متان $109/5$ درجه و در آمونیاک 107 درجه و در آب $104/5$ درجه می باشد؟

تمرین (۳-۸) آرایش خطی $HgCl_2$ اجازه می دهد تصور کنیم که اتم مرکزی جیوه دارای دو اوربیتال هیبرید شده sp می باشد. موقعی 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. LiF و KCl و NaI و نیز بگویید 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

انتهای 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 Ga^{3+} و In^{3+} و Tl^{3+} را حساب کنید. شعاع یونی بر حسب آنگسترم و انرژی یونشهای بی دربی 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
۱	۲	۳	
Al^{3+}	۱۳۸	۲۳۴	۰/۴۵ Å
Ga^{3+}	۱۳۸	۴۷۳	۰/۶۰ Å
In^{3+}	۱۳۳/۴	۲۳۵	۰/۸۱ Å
Tl^{3+}	۱۴۸/۸	۴۷۰/۹	۰/۹۱ Å
الکترون خواهی			
Cl^-	-۸۳/۴		۱/۸۱ Å
I^-	-۷۰/۵		۲/۱۹ Å
Br^-	-۷۷/۳		۱/۹۹ Å

تمرین (۳-۱۰) مولکول PF_3 قطبی بوده و گشتاور قطبی آن $1/0.2 \text{ D}$ می‌باشد، می‌دانیم در جدول تناوبی سیلیسیم قبل از فسفر قرار دارد، پس چرا مولکول SiF_3 قطبی نیست؟ آیا پیوندهای P-F و Si-F قطبی هستند؟

تمرین (۳-۱۱) گشتاور دو قطبی مولکول پنتاسیم کلرید گازی 1.0 D می‌باشد. فاصله بین دو هسته در مولکول $2/67$ آنگسترم است. آیا می‌توان قبول کرد که پنتاسیم کلرید گازی کاملاً یونی است؟ اگر نه

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 هشت‌تایی 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_2^{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.

گازی PCl_5 SiCl_4 BCl_3 BeCl_2
 SO_2 SF_6 F_2O PF_3

تمرین (۳-۱۶) فسفر در یکی از آلوتروپهایش به صورت مولکول P_4 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 P_4 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 PH_3 مقایسه نمود و نیز آیا آرایش چهار وجهی P_4 به نظر شما طبیعی یا تعجب‌آور است؟

تمرین (۳-۱۷) هیبرید شدن الکترونهاي ظرفیتی بور را در ترکیب B_2H_6 (دی بوران) مشخص نموده و سپس آرایش ساختاری مولکول را رسم نمایید.

تمرین (۳-۱۸) آمونیوم کلرید در حالت گازی به صورت Al_2Cl_6 می‌باشد دلیل داشتن چنین فرمولی را بیان نموده و آرایش ساختاری آن را رسم نمایید.

شیمی عمومی

دکتر علی افضل صمدی

نشر نی

بخش چهارم

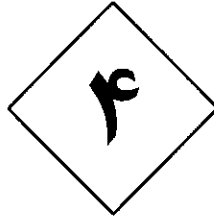
گازها

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

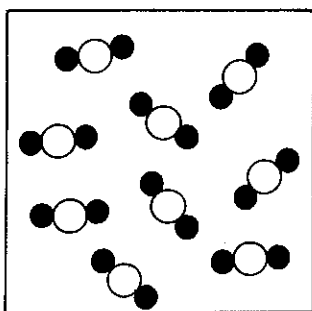
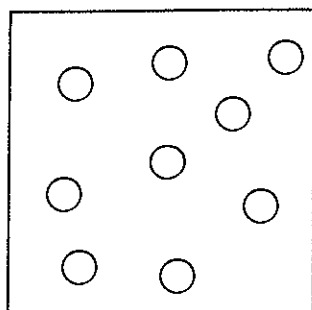


گازها

۴-۱ صفات گازها

۴-۲ نظریه جنبشی گازها

۴-۱ صفات گازها



بنابر اصل آووگادرو تعداد مولکولها در حجمهای مساوی و در دمای مشابه یکسان می باشد 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 می دهد.

نوع گاز	حجم مولی $\frac{L}{mol}$
(NH_3) آمونیاک	۲۲/۴
(Ar) آرگون	۲۲/۳۹
(CO_2) کربن دی اکسید	۲۲/۲۶
(N_2) نیتروژن	۲۲/۴۰
(O_2) اکسیژن	۲۲/۴۰
(H_2) هیدروژن	۲۲/۲۳
(He) هلیوم	۲۲/۴۱
گاز ایده آل	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 می باشد، زیرا ماده در حالت گازی ساده ترین آرایش را داشته و می توان 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، اندازه گیری حجم مشخصی از گاز اطلاعی درباره تعداد مولکولهای موجود در این حجم به دست می دهد، 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 ملاحظه ای داشته باشد. اغلب مواد مورد استفاده در صنعت، در حالت گازی می باشند زیرا در این حالت واکنشهای شیمیایی سریع و ساده تر انجام می پذیرند. نظریه جنبشی گازها رابطه موجود بین خواص میکروسکوپی و ماکروسکوپی ماده را به بهترین وجه تفسیر می کند. از طرف دیگر با مشاهده انحراف گازها نسبت به قانون بویل ماریوت، می توان اطلاعاتی راجع به ابعاد مولکولهای گاز و نیروی بین مولکولی به دست آورد.

الف) قوانین گازها

به طور 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 می کند، رابطه یا معادله حالت نام داشته، که به صورت زیر نشان داده می شود.

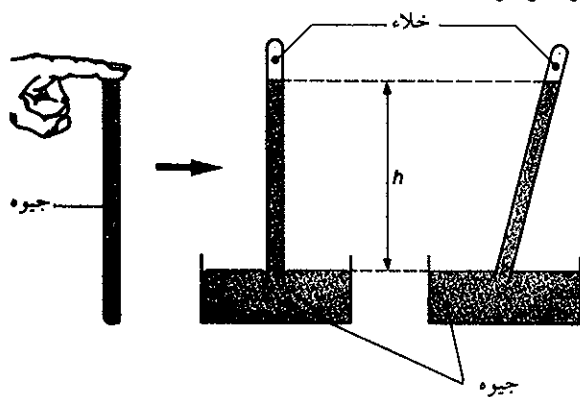
$$V = f(T \text{ و } P \text{ و } n)$$

این معادله خاطر نشان می سازد 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 ساده ترین 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 می باشد.

نیروی جاذبه بین مولکولی بوده و در نتیجه می‌توان 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 می‌شود که فرض کنیم نیروی بین مولکولی و حجم مولکولی صفر و در نتیجه مولکولها مستقل از یکدیگر می‌باشند.

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 می‌شود. 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 به‌ناچار مستلزم اندازه‌گیری فشاری است (نیروی وارد بر واحد سطح) که گازها بر جدار ظرف خود وارد می‌کنند. واحد فشار معمولاً بر حسب فشار آتمسفر یا میلیمتر جیوه بیان می‌شود که مسلماً از واحدهای دیگر مناسب‌تر بوده و مستقیماً مربوط به فشار مولکول بر جدار ظرف می‌شود. غالباً نیروی وارده از طرف جو زمین بر واحد سطح را به کمک فشار سنج اندازه می‌گیرند شکل (۱-۴). فشارسنج تشکیل شده از استوانه‌ای مدرج مملو از جیوه که به‌طور معکوس در طشتکی از جیوه قرار دارد، به‌نحوی که در استوانه گازی به‌غیر از بخارات جیوه وجود نداشته باشد. ارتفاع جیوه (h) در داخل استوانه مدرج، تعیین‌کننده نیروی وارده بر واحد سطح، یعنی نیروی وارد از طرف جو زمین بر سطح جیوه موجود در طشتک است.

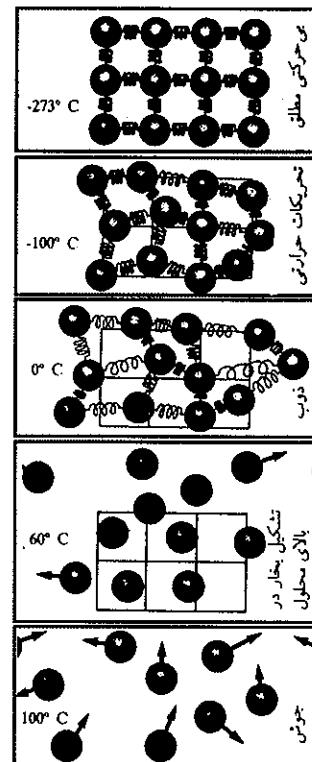


شکل (۱-۴) دماسنج جیوه‌ای

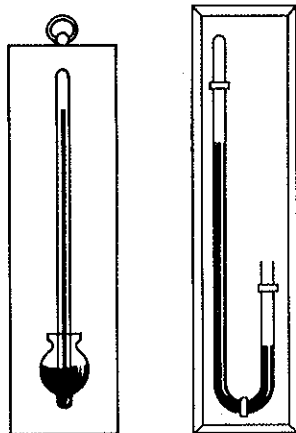
در شرایط جوی نرمال و در کنار دریا، ارتفاع جیوه در داخل استوانه مدرج برابر با ۷۶۰ میلیمتر است، لذا به همین دلیل ۷۶۰ میلیمتر جیوه در صفر درجه حرارت، واحد فشار جوی بوده و یک آتمسفر فشار نام دارد. ارزش عددی یک آتمسفر (یعنی نیروی وارد بر واحد سطح) را به طریق زیر محاسبه می‌کنند.

فشار سنجی به سطح مقطع یک سانتی‌متر 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 می‌باشد. 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 می‌باشد. 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° درجه حرارت سانتیگراد یا صفر مطلق تمام مولکولهای آب با نیروی بین مولکولی به هم چسبیده و کوچکترین حرکتی ندارند. در -100° درجه سانتیگراد نیروی بین مولکولی برخی از مولکولها ضعیف می‌شود و تحریراتی در درون مولکولها به وجود می‌آید. در 0° ، ذوب یخ شروع و نیروی بین مولکولی ضعیف‌تر شده و برخی از مولکولها به فاز مایع منتقل می‌شوند. در 60° مولکولها بدون نظم با نیروی بین مولکولی بسیار ضعیف و حتی برخی به صورت مولکولهای بخار در فضا پراکنده می‌شوند. در 100° تمام مولکولها به صورت گاز و بی‌نظم در تمام فضا پراکنده شده و عملاً مولکولها آزاد از یکدیگرند.



دو نوع فشار سنج 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}	$1/101325$	$1/13.6$	$1/13.6$
بار	۱۰۵	۱	$1/101325$	$1/13.6$	$1/13.6$
آتمسفر	۱۰۱۳۲۵	$1/101325$	۱	$760/100$	$101325/1000$
جیوه	۱۳۳/۳۲	$1/133322 \times 10^{-3}$	$1/1358 \times 10^{-3}$	۱	$13/595$
آب	۹/۸۰۷	$9/807 \times 10^{-5}$	$9/6782 \times 10^{-5}$	$1/13.6$	۱

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

$$\begin{aligned} \text{شتاب ثقل} &= 13/59 \text{ gm/cm}^3 \times 76/100 \text{ cm} \times 1/100 \text{ cm}^2 \times 980/7 \text{ cm/sec}^2 \\ &= 1/013 \times 10^6 \text{ gm/cm/sec}^2 \\ &= 1/013 \times 10^6 \text{ dynes} \end{aligned}$$

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.

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

$$\text{یک آتمسفر} = 1/013 \text{ بار}$$

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

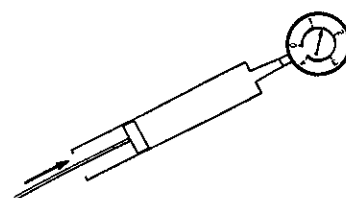
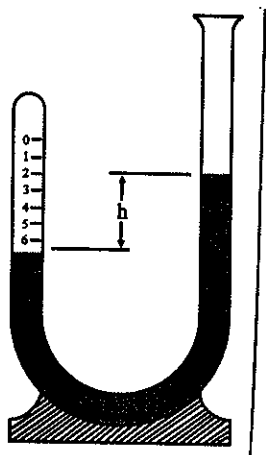
(a) قانون بویل Boyle's Law

در سال ۱۶۶۲ برای اولین بار روبرت بویل^۱ فیزیکدان 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

۱. روبرت بویل (1627-1691) ایرلند.

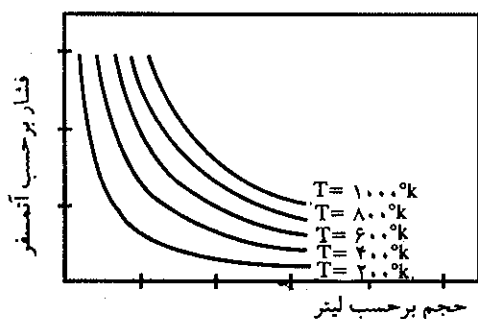
نمود، شاید به این علت که در عهد بویل تعریف مشخصی برای درجه حرارت بیان نشده بود، باوجود این بویل خاطر نشان کرد که اثر درجه حرارت بر روی فشار و حجم گاز حائز اهمیت می باشد و بخصوص در مورد تعیین رابطه موجود بین فشار و حجم اظهار داشت که باید درجه حرارت محیط عمل ثابت باشد.



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

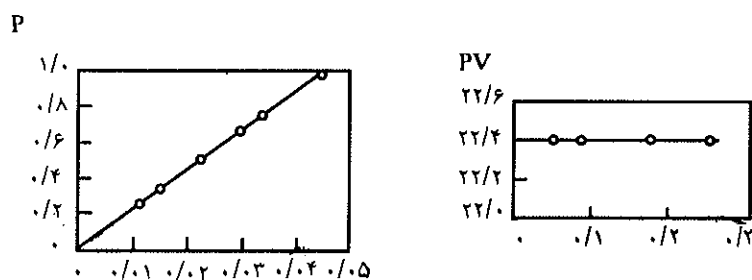
هر یک از منحنیهای حاصل یک هذلولی متساوی الاضلاع است که محورهای مختصات مجانبهای آن می باشند. معادله جبری هر هذلولی به صورت $xy = \text{const}$ است. از این منحنی می توان نتیجه گرفت که برای یک گاز مشخص در درجه حرارت ثابت حاصلضرب فشار در حجم مقدار ثابتی است. با تکرار آزمایش در درجه حرارتهای مختلف منحنیهای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

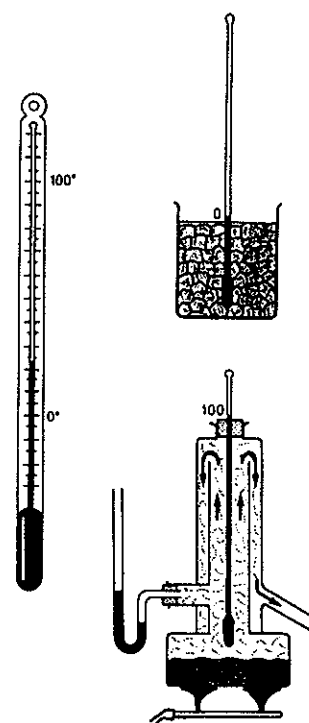
۱، ۲، ۳ حجم همان مقدار گاز در صفر درجه و α ثابتی است که ارزش تقریبی آن برای کلیه گازها برابر $\frac{1}{273}$ می باشد. این عبارت نشان می دهد که حجم گاز در اثر ازدیاد درجه حرارت به طور خطی افزایش می یابد.

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 دماسنج جیوه ای ۲۵ درجه را نشان بدهد، دماسنج الکلی با قدری اختلاف همین درجه را نشان می دهد (مثلاً ۲۵/۲ درجه) و این اختلاف در کلیه درجات حرارت بجز صفر 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 ۱/۳۶۶ 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 ۱/۳۶۶ 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، صد درصد 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 سنجها 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 صدد در صد و یا به‌طور خطی با تغییرات درجه حرارت تغییر نمی‌نماید.

دماسنج جیوه‌ای t(I)	ترموکوپل نیروی الکتریکی موتوری t(emf)	دماسنج مقاومتی مقاومت پلاتینی t(R)	دماسنج هوا با حجم ثابت t(P)	دماسنج هیدروژنی حجم ثابت t(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 $\frac{1}{\alpha} = 273/15$ بنابراین:

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

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

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

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 منحصرأ 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 منحصرأ 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:

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

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

$$PV = C(n)T$$

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 $۲۷۳/۱۵^{\circ}K$ 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:

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

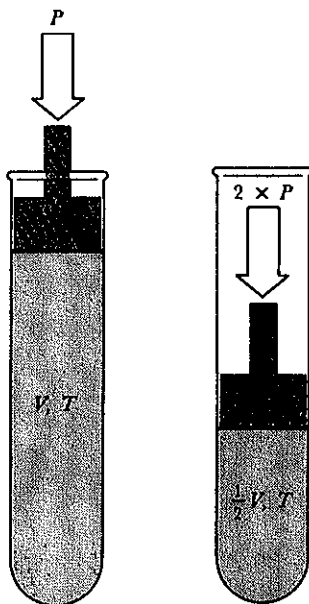
$$R = 8/31 \times 10^7 \frac{\text{ارگ}}{\text{مول درجه}} \text{ یا } \frac{\text{erg}}{\text{deg.mole}}$$

و چون $۱۰^۷$ ارگ یک ژول می باشد لذا:

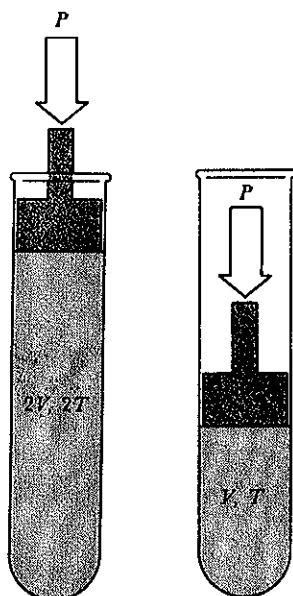
$$R = \frac{8/31 \times 10^7}{10^7} = 8/31 \frac{\text{ژول}}{\text{مول درجه}} \text{ یا } \frac{\text{Joules}}{\text{deg.mole}}$$

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.



موقمی 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:

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

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{0.62 \times 0.452}{0.082 \times 360} = 0.00948 \text{ mole}$$

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؟

$$n = \frac{V(S.T.P)}{22.41} = \frac{0.212}{22.41} = 0.00948 \text{ mole}$$

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؟

$$V_2 = \frac{P_1 V_1 T_2}{P_2 T_1} = \frac{0.62 \times 0.452 \times 273}{1 \times 360} = 0.212 \text{ L}$$

$$V_2 = \frac{0.452 \times 273}{1 \times 360} \times 0.62 = 0.212 \text{ L} \quad T_2 = 273^\circ \text{ K}$$

$$V_2 = 0.212 \text{ L}$$

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 Pt 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 i 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 می‌دهد که فشار جزیی هر کدام از تشکیل‌دهندگان مخلوط (مثلاً جزء A) عبارتست از فشار مجموع ضربدر $\frac{n_A}{\sum_i n_i}$ (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 فرامی‌گیریم عمل ما را تشکیل می‌دهد، 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.

می‌تواند 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 می‌کنیم. در درجه حرارت ثابت و در حال تعادل فشار مجموع دو مخزن چقدر است؟

$$P_t = P_A + P_B$$

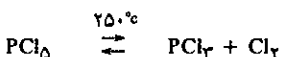
$$P_A V_A = P'_A + V'_A$$

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

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

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

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 می‌شود. امکان دارد که قدری از PCl_5 طبق رابطه زیر تجزیه شده باشد.



اگر PCl_5 تجزیه شده باشد فشار جزیی 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 $0/5$ لیتر است وارد می‌شود. موقعی که گاز دو بالن به حال تعادل می‌رسد فشار گاز برابر با 530 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 می‌نماییم 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 می‌توان استفاده نمود.

تمرین (۴-۴) $0/896$ گرم از ترکیبی که منحصراً 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؟

$$n = \frac{P \cdot V}{RT} = \frac{\left(\frac{730}{760}\right) \left(\frac{524}{1000}\right)}{(0/820)(301)} = 0/0204 \text{ mole}$$

چون R برابر با $0/820$ لیتر $\times$ جو / درجه $\times$ مول است لذا باید فشار و حجم بر حسب لیتر و اتمسفر باشند. جرم مولکولی گاز عبارت از: $\frac{0/896}{0/0204} = 44$ می‌باشد. 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 (۴-۹) 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 (۴-۱۰) 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 ظرف 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.

$$PV = nRT$$

$$\frac{(740-24) \times 750}{760 \times 1000} = n \times 0.82 \times (273+25)$$

$$n = \frac{740-24}{760} \times \frac{750}{1000} \times \frac{1}{0.82(273+25)}$$

$$n = 0.0288$$

تعداد مولهای ازت

تمرین (۴-۱۱) 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؟

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

$$n = \frac{458 \times 1}{760} = 0.01085$$

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

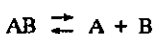
$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

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

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

تمرین (۴-۸) 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 باهم برابر و هریک برابر با ۰/۱ مول است، لذا تعداد مولهای مجموع عبارتست از:

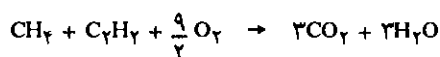


$$\frac{a}{a + a + \frac{12}{20}a} = \frac{a}{\frac{52a}{20}} = \frac{20a}{52a} = \frac{20}{52}$$

$$\frac{2000}{52} \approx 38.46 \% C_2H_2$$

تمرین (۴-۱۳) مخلوطی از متان (CH_4) و استیلن (C_2H_2) در ظرفی به حجم V قرار دارند فشار مجموع برابر ۶۳ میلیمتر جیوه می باشد این مخلوط را کاملاً سوزانده CO_2 و H_2O حاصل می شود سپس گاز CO_2 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.

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



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

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

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

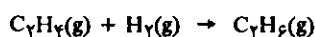
$$\frac{1}{2} P_{CH_4} = 63 - \frac{96}{2} = \frac{126 - 96}{2} = \frac{30}{2}$$

$$P_{CH_4} = 30 \cdot \frac{P_{CH_4}}{P_t} = \frac{n_{CH_4}}{n_t} = \frac{30}{63} = 0.475$$

$$M = \frac{W}{n} = \frac{2/96}{0.01085} = 273$$

و چون تنها ترکیب ممکن از کلرو جیوه $HgCl_2$ است که جرم ۲۷۳ را دارد لذا فرمول جسم فوق باید $HgCl_2$ باشد.

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



مخلوطی از C_2H_4 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 C_2H_4 و $a+x$ تعداد مولهای H_2 باشد.

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

$$52a + 52x = 64a + 32x$$

$$52x - 32x = 64a - 52a$$

$$20x = 12a$$

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

۲-۴ نظریه جنبشی گازها

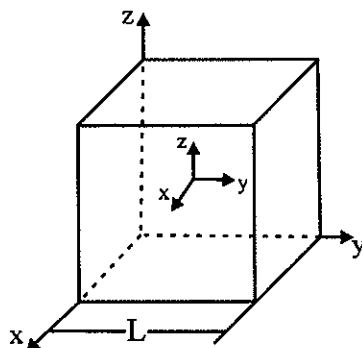
The Kinetic theory of gases

الف) سرعت متوسط مولکولها

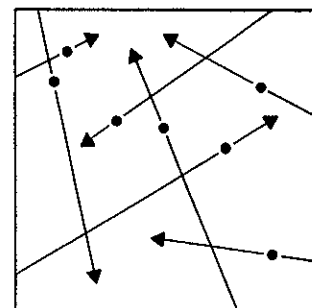
در فصل اول خاطرنشان ساختیم که وظیفه اصلی و اساسی شیمیست عبارت از ارتباط خواص ماکروسکوپی اتم به خواص اتمهای منفرد می باشد. در این بخش ملاحظه خواهیم کرد که با در نظر گرفتن چند فرضیه ساده راجع به آرایش و وضعیت اتمها در فاز گازی به نظریه مولکولی گازها می رسیم که مطابقت کامل با وضعیت ماکروسکوپی قابل رؤیت 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 $3/7 \times 10^{-20} \text{ cm}^3$ 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.

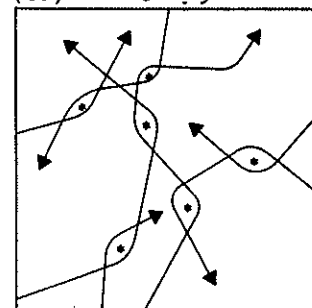
N مولکول به جرمهای مساوی m را که در یک محفظه مکعبی شکل به حجم $V = L^3$ وجود دارند در نظر می گیریم شکل (۴-۶) به کمک مختصات x و y و z بخوبی می توان



شکل (۴-۶)



گاز ایده آل (الف)

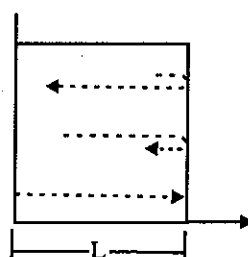


گاز واقعی (ب)

در گاز ایده آل مولکولها مسیر خطی داشته و برخوردی 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 محفوظه 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 سانتیمتر در $L/\dot{x}_i$ ثانیه به نحوی که مولكول به اندازه $\dot{x}_i/L$ برخورد با یکی از جدارهای عمود بر محور X محفوظه 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:

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

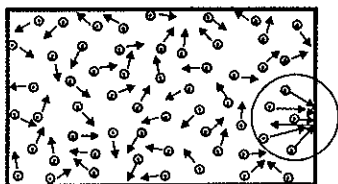
$$f_i = \frac{\Delta (m\dot{x}_i)}{\Delta t}$$

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:

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

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

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

عبارت داخل پرانتز عبارتست از مقدار متوسط مجذور سرعت یک مولکول، زیرا برای محاسبه ارزش متوسط هر مقدار مثلاً $\dot{x}^2$ ، باید هر کدام 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:

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

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 $\bar{\dot{z}^2}$ و $\bar{\dot{y}^2}$ 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:

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

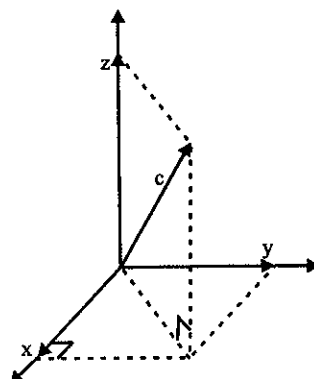
که از آنجا:

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

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:

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

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.

۸) 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 $T(A^\circ)$ متوسط
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.

$$\eta = \frac{1}{1/3 \times 10^{-10}} = 3 \times 10^{10} \text{ در هر ثانیه}$$

یعنی برای گازی مانند ازت در فشار یک جو و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد در هر ثانیه ۷/۷ 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.

۹) 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:

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

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:

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

(۴-۳)

$\frac{\gamma}{\gamma} RT$ = 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:

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

(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:

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

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

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:

$$R = 0.8205 \times 1/0.13 \times 10^9 = 8/314 \times 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{mole-deg}}$$

محاسبه ثابت Boltzmann (K):

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

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

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

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

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

$$T = 273 + 25 = 298$$

$$\sqrt{\bar{C}^2} = \left(\frac{3 \times 1.38 \times 10^{-16} \times 298}{4/63 \times 20 \times 10^{-23}} \right)^{1/2}$$

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

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 می‌دهند 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 می‌گیرند. رابطه:

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

نشان می‌دهد 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 می‌دهد.

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 با جذر نسبت عکس جرمهای آنها به هم است. بنابراین، در درجه حرارت مشابه مولکولهای سبکتر بیشتر به جدار محفظه خود برخورد می‌نمایند تا مولکولهای سنگینتر. باید یادآور شد که فشار گاز مستقل از طبیعت گازهاست، زیرا مولکول سبکتر که دفعات بیشتری به جدار محفظه خود می‌خورد 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).

تسمین (۴-۱۴) سرعت مؤثر یک الکترون آزاد و یک مولکول $^{238}\text{UF}_6$ را در ۲۰ درجه سانتیگراد حساب کنید:

$$\sqrt{\bar{C}^2} \cong \sqrt{\frac{3 \times 1/380 \times 10^{-16} \times 298}{9/1 \times 10^{-28}}} \cong 1/18 \times 10^7 \text{ cm/sec}$$

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

$$\sqrt{\bar{C}^2} \cong \sqrt{\frac{3 \times 1/380 \times 10^{-16} \times 298}{252 \times 1/66 \times 10^{-22}}} \cong 4/5 \times 10^2 \text{ cm/sec}$$

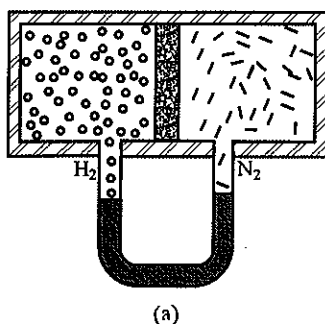
ب) نفوذ گازها Gaseous Diffusion

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:

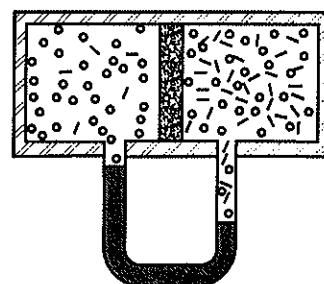
$$\frac{\text{سرعت نفوذ هیدروژن}}{\text{سرعت نفوذ ازت}} = \frac{\bar{C}_{H_2}}{\bar{C}_{N_2}} \cong \sqrt{\frac{m_{N_2}}{m_{H_2}}} = \sqrt{\frac{28}{2}}$$

$$\frac{\text{سرعت نفوذ } H_2}{\text{سرعت نفوذ } N_2} = 3/73$$

آزمایش بسیار ساده‌ای برای اثبات قابلیت نفوذ گازها. لوله آزمایش پر از آبی را انتخاب کرده و تکه‌ای فلز سسیدیم را درون لوله قرار داده و بلافاصله لوله را به طور معکوس در تشتک آبی قرار دهید. سسیدیم 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.



(a)



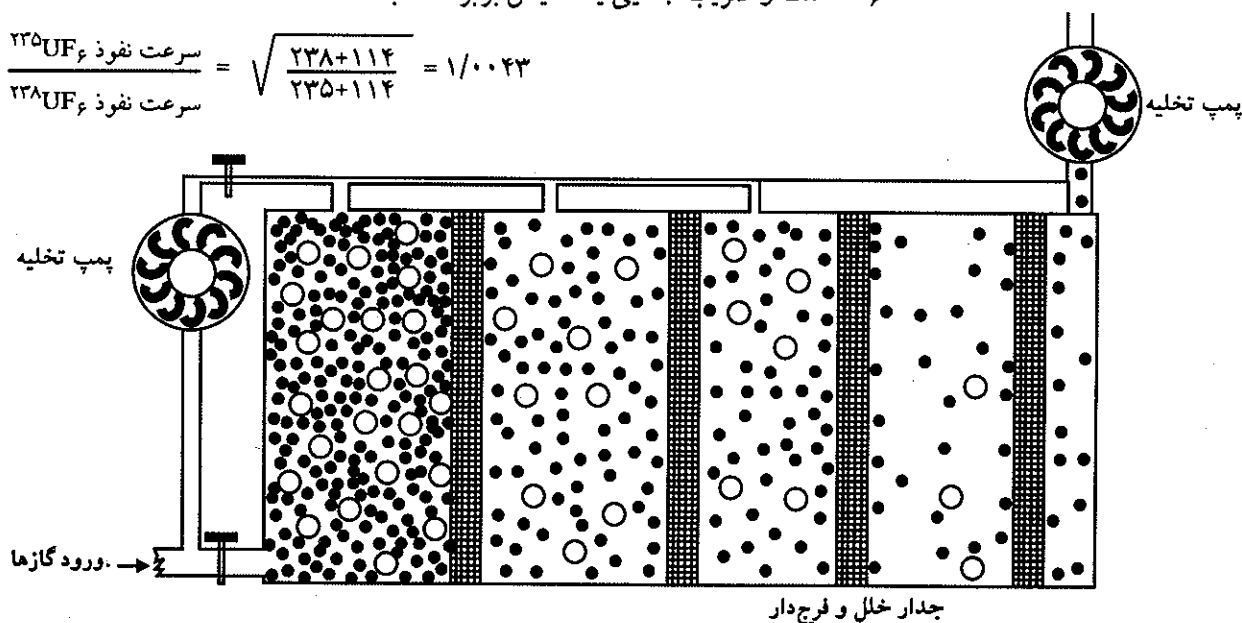
(b)

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

(۴-۱۰) 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 فلورو 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 (۴-۱۰) 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.

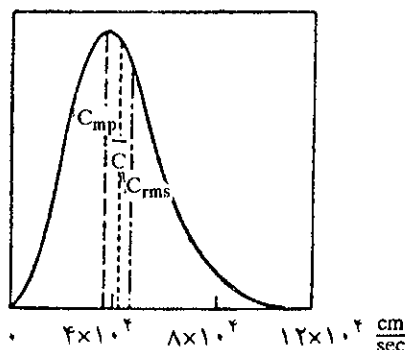
در عمل برای جدا کردن این دو ایزوتوپ، از ستونهایی که وسط آنها به وسیله جسم خلل و فرج داری (مثلاً آلومین Al_2O_3) به دو قسمت شده استفاده می‌کنند و اغلب به‌طور زنجیری هزاران ستون دنبال یکدیگر قرار دارد به نحوی که از هر ستون به ستون بعدی نسبت درصد ایزوتوپی ^{235}U با ضریب $1/0.43$ درصد اضافه می‌شود.

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.

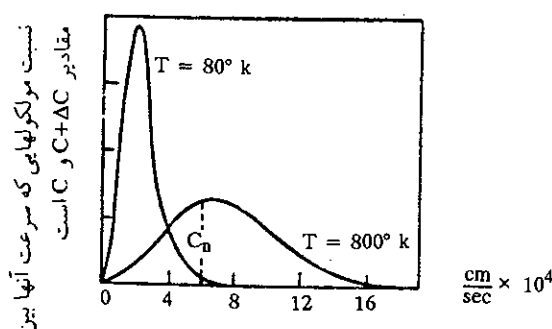
در یک حجم مشخص تعداد زیادی مولکول وجود دارند، حال اگر تعداد مولکولهایی که سرعت مشابه دارند مشخص نماییم، اطلاعی راجع به توزیع سرعت مولکولها به دست آورده‌ایم. عیناً شبیه تعیین آمار عمومی، مثلاً تعیین تعداد فوت در یک کشور، غیرممکن است بتوان پیش بینی نمود که چه اشخاصی در ظرف یک هفته یا هفته‌های بعد خواهند 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. بنابر 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 ۲۷۳ 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.

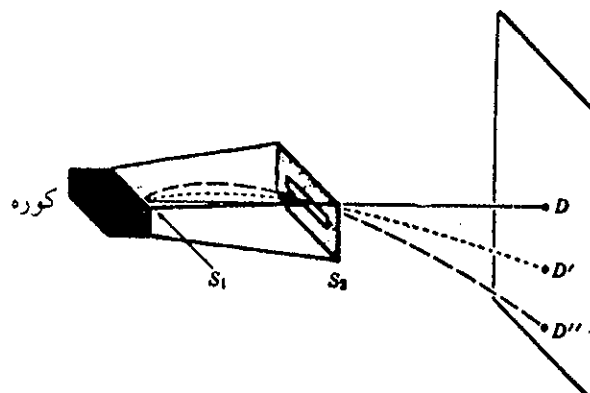
سطح منحنی توزیع سرعت برای ارزشهای بیشتر از C_a بسیار ناچیز است، یا به عبارت دیگر تعداد مولکولهایی که سرعت بیشتر از C_a دارند بسیار کم است، ولی در اثر ازدیاد درجه حرارت، منحنی توزیع سرعت مولکولی وسعت پیدا کرده و در نتیجه سطح مربوط به مولکولهایی که سرعت بیشتر از C_a دارند افزایش می‌یابد و چون در واقع واکنش 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 $S = \frac{1}{2}gt^2$ و 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

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 قانع‌کننده 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 می‌شود. نظریه جنبشی گازها نشان می‌دهد 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:

$$C_v = \frac{\Delta E}{\Delta T}$$

$$C_v = \frac{3}{2} R \quad \text{cal.degree}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$$

بدین ترتیب C_v برای یک گاز تک اتمی کامل $\frac{3}{2} R$ و یا تقریباً:

$3 \text{ cal.mole}^{-1} \cdot \text{degree}^{-1}$ است. ولی موقعی که درجه حرارت یک گاز در فشار ثابت اضافه می‌شود، انرژی جنبشی مولکولها افزایش می‌یابد و گاز کاری انجام می‌دهد، زیرا حجم گاز افزایش می‌یابد. با دانستن این که حاصلضرب PV برحسب واحد کار بیان می‌شود، 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 می‌باشد و چون فشار ثابت است لذا می‌توان 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 می‌باشد) 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 می‌توان به‌طور تجربی اندازه گرفت. جدول زیر ارزشهای به‌دست آمده برای گازهای تک اتمی را نشان می‌دهد که مطابقت کامل با محاسبه نظری دارد.

گاز یک اتمی	C_p / C_v	گاز دو اتمی	C_p / C_v
He	۱/۶۶	H ₂	۱/۴۱
Ne	۱/۶۴	O ₂	۱/۴۰
Ar	۱/۶۷	N ₂	۱/۴۰
Ke	۱/۶۸	CO	۱/۴۰
Xe	۱/۶۶	NO	۱/۴۰
Hg	۱/۶۷	Cl ₂	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.

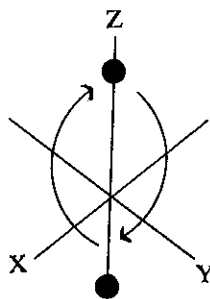
(b) حرکت چرخشی : Rotational motion

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

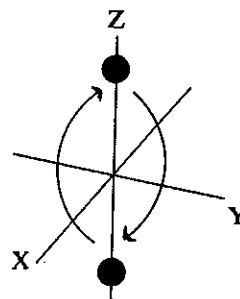
سهمیه چرخش + انتقال:

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



(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:

$$C_p = C_v + R$$

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

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{5}{2}R} = \frac{5}{5} = 1/40$$

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

ث) گاز حقیقی یا غیر کامل (Imperfect Gasses)

معادله عمومی گازهای کامل ($PV = nRT$) رابطه‌ای بسیار ساده ولی غیر قابل اجرا در کلیه شرایط برای یک گاز حقیقی است. همان‌طور 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 می‌باشد عملاً صحیح است ولی معادله دقیق گازهای حقیقی از نقطه نظر ریاضی شکل بسیار پیچیده‌ای داشته و عملاً غیر قابل استفاده است.

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

نامیده می‌شود، 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 می‌دهد. همان‌طور که هویدا است مقدار Z در فشارهای خیلی پایین نزدیک به واحد و حال آنکه در فشارهای زیاد غالباً بیشتر از واحد است.

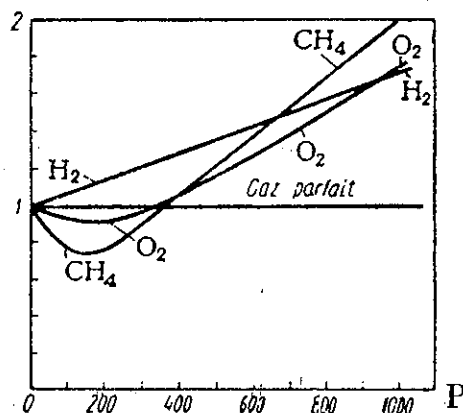
در سال ۱۸۷۳، وان‌در‌والس (Van der Waals) معادله حالت گازهای حقیقی را به صورت معادله $(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$ برای یک مول از گاز با در نظر گرفتن معادله گازهای کامل و تأثیرات فشار بر روی گازهای حقیقی مشخص کرد. این معادله در واقع ساده‌ترین عبارت برای مشخص کردن یک گاز در فشار و درجه حرارتهای مختلف می‌باشد. در این معادله a و b ثابتهای مثبتی هستند که از مشخصات اختصاصی هر گاز است. موقعی که چگالی گاز خیلی کم می‌شود 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 می‌کند در این حالت معادله وان‌در‌والس به سوی معادله گازهای کامل میل می‌کند به نحوی که می‌توان نوشت:

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

$$V - b \cong V$$

$$PV \cong RT$$

$$PV / RT = Z$$



شکل (۴-۱۵) تراکم‌پذیری 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، باوجود 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 $\frac{V}{V-b} \cong 1$ 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 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

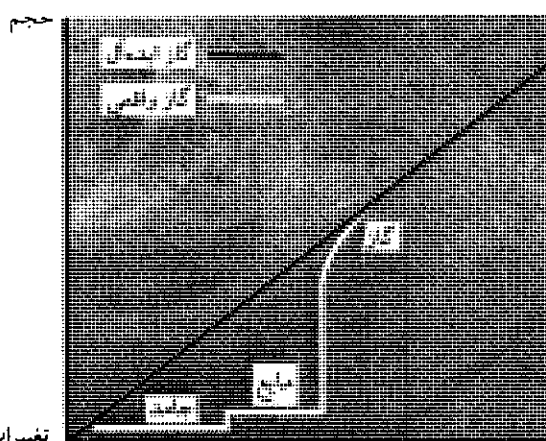
جدول (۴-۵) ارزش a و b برای چند نوع گاز

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 مقداری 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، بنابر 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 وان‌دروالس 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:

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

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 ببریم 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 ($b < V$) 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 آتمسفر 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.

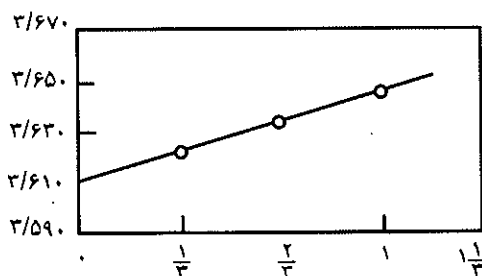
P (atm)	ρ (g/liter)	ρ/P
۱	۳/۶۴۴۴	۳/۶۴۴۴
۲/۳	۲/۴۲۲۰	۳/۶۲۳۰
۱/۳	۱/۲۰۷۴	۳/۶۲۲۲
۰	—	۳/۶۱۰۸ (extrp'd)

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 آتمسفر و در صفر درجه سانتیگراد به دست می‌آید و بدین ترتیب جرم مولکول هیدروژن برومید به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$M = 3/610.8 \times 0.082054 \times 273/15 = 80.93 \text{ gm/mole}$$

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

مرن

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

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

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

تمرین (۴-۱۷) یک گاز معین حجمی معادل ۶ لیتر را تحت فشار 720 mm/Hg در 25°C اشغال می‌کند، 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 می‌کند. در 100°C - همین وزن از گاز در همین فشار، حجم $6313/0$ لیتر را احاطه می‌نماید. صفر مطلق را برحسب 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 می‌گردد به دست آورید.

تمرین (۴-۲۰) فرض کنید که نسبت حجمی هوای خشک به صورت N_2 ۷۹٪ و O_2 ۲۱٪ باشد. چگالی هوای مرطوب را در 25°C و فشار 1 atm هنگامی که رطوبت نسبی ۶۰٪ باشد، حساب کنید فشار بخار آب در 25°C برابر $23/76 \text{ mm/Hg}$ می‌باشد.

تمرین (۴-۲۱) ترکیب درصد حجمی مخلوطی از چندگاز به صورت N_2 ۳۰٪ و CO ۵۰٪ و H_2 ۱۵٪ و O_2 ۵٪ می‌باشد. مطلوبست محاسبه درصد وزنی هر گاز در مخلوط.

تمرین (۴-۲۲) الف: وزن گاز هلیوم (He) لازم برای پرکردن بالنی به گنجایش ۱۰۰۰۰۰ 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) برحسب گرم در لیتر چه مقدار است؟ ج: کل نیروی لازم برای بلند کردن بالن را برحسب کیلوگرم محاسبه کنید.

تمرین (۴-۲۳) در 27 درجه سانتیگراد 500 cm^3 از گاز H_2 که در فشار 400 mm/Hg اندازه‌گیری شده و نیز 1000 cm^3 از گاز N_2 که تحت فشار 600 mm/Hg اندازه‌گیری گردیده، وارد یک بالن تخلیه دو لیتری می‌گردند. 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 می‌باشد. وزن مولکولی گازی را که در ظرف ۵۰ ثانیه از همان روزنه و تحت شرایط یکسان نفوذ می‌کند، محاسبه نمایید.

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

درجه حرارت، حساب کنید.

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

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

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

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

تمرین (۴-۳۱) سرعت نفوذ نسبی گازهای UF_6 تهیه شده از دو ایزوتوپ اورانیوم ^{238}U و ^{235}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 دی‌اکسید کربن را در یک ظرف ۲ لیتری در 50 درجه سانتیگراد که از طریق معادله گازهای کامل و معادله وان‌دروالس به دست می‌آورید، مقایسه نمایید.

تمرین (۴-۳۴) از 30 گرم نیتروژن چه حجم (در S.T.P)، آمونیاک می‌توان 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 $2/50 \text{ g/liter}$ می‌باشد. این گاز شامل $85/17\%$ کربن و $14/83\%$ هیدروژن می‌باشد. وزن مولکولی این گاز را به دست آورید.

تمرین (۴-۳۶) در یک لیتر کربن دی‌اکسید 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 هلیوم می‌گردد) از خود نشر می‌دهد. تعداد اتمهای هلیوم حاصل در S.T.P حجمی معادل $0/435$ میکرون مکعب را اشغال می‌کند. با توجه به این مفروضات، عدد آووگادرو را حساب نمایید.

تمرین (۴-۳۸) ترکیب گازی متشکل از کربن و هیدروژن و گوگرد در مجاورت اکسیژن به طور کامل می‌سوزد. در شرایط متعارفی، حجم مواد اولیه و حجم فرآورده‌ها اندازه‌گیری 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 می‌شود، 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 می‌سازد. مشاهده می‌شود که $2/25$ گرم اسکاندیم $2/41$ لیتر گاز هیدروژن در 100 درجه سانتیگراد و فشار

درجه حرارت، حساب کنید.

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

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

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

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

تمرین (۴-۳۱) سرعت نفوذ نسبی گازهای UF_6 تهیه شده از دو ایزوتوپ اورانیوم ^{238}U و ^{235}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 دی‌اکسید کربن را در یک ظرف ۲ لیتری در 50 درجه سانتیگراد که از طریق معادله گازهای کامل و معادله وان‌دروالس به دست می‌آورید، مقایسه نمایید.

تمرین (۴-۳۴) از 30 گرم نیتروژن چه حجم (در S.T.P)، آمونیاک می‌توان 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 $2/50 \text{ g/liter}$ می‌باشد. این گاز شامل $85/17\%$ کربن و $14/83\%$ هیدروژن می‌باشد. وزن مولکولی این گاز را به دست آورید.

تمرین (۴-۳۶) در یک لیتر کربن دی‌اکسید 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 هلیوم می‌گردد) از خود نشر می‌دهد. تعداد اتمهای هلیوم حاصل در S.T.P حجمی معادل $0/435$ میکرون مکعب را اشغال می‌کند. با توجه به این مفروضات، عدد آووگادرو را حساب نمایید.

تمرین (۴-۳۸) ترکیب گازی متشکل از کربن و هیدروژن و گوگرد در مجاورت اکسیژن به طور کامل می‌سوزد. در شرایط متعارفی، حجم مواد اولیه و حجم فرآورده‌ها اندازه‌گیری 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 می‌شود، 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 می‌سازد. مشاهده می‌شود که $2/25$ گرم اسکاندیم $2/41$ لیتر گاز هیدروژن در 100 درجه سانتیگراد و فشار

هیدروژن که مملو از دوتریم H^2 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 $40^\circ C$ محاسبه کنید. ب: مقدار به‌دست آمده را با مقداری که از رابطه گازهای کامل حاصل می‌شود مقایسه نمایید.

۷۲۲ میلی‌متر جیوه آزاد می‌سازد، تعداد مولهای هیدروژن به‌وجود 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 به‌نحوی 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 باهم به وجود آورده است. پرتوهای فرابنفش خورشید مولکولها را باهم جوش داده آب و مولکولهای متفاوت بخصوص مولکولهای آلی به وجود آورده است. آب در شهبای 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 باهم رعد و برق‌های عظیم به وجود آورده که اینها نیز باعث پیوند مولکولها با یکدیگر می‌گردیده است. در این قرح 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 مبدل 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 به‌وجود 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 حشره کش 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 کرینیک 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 لایه‌ای 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، باوجود 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

شیمی عمومی

دکتر علی افضل صمدی

نشر نی

بخش پنجم

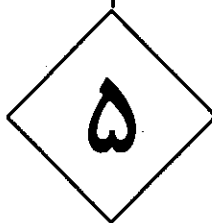
جامدات

چاپ دوم به صورت اینترنتی و رایگان

بهمن ماه ۱۳۸۸

جامدات

۱۹۵	۵-۱ خواص جامدات
۱۹۸	الف) ابعاد و شکل بلورها
۲۰۰	ب) نوع جامد
۲۰۶	پ) رسانایی الکتریکی بلورها
۲۱۳	ت) پرتو X و ساختار بلورها
۲۱۸	ث) خواص گرمایی جامدات
۲۱۹	ج) نقایص یک بلور
۲۲۲	۵-۲ شیمی فضایی
۲۲۲	الف) ترکیبات شیمیایی شبکه ها و سیستم های بلوری
۲۲۵	ب) شیمی فضایی فلزات خالص
۲۳۰	پ) آلیاژها



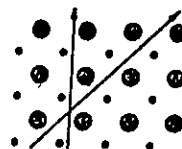
جامدات

۵-۱ خواص جامدات

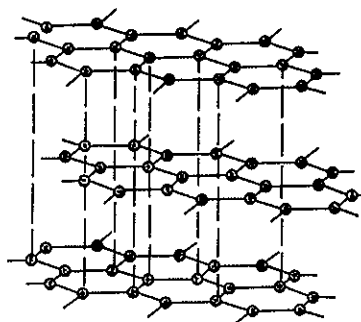
۵-۲ شیمی فضایی

۱-۵ خواص جامدات

مقدمه: در بخش قبل ملاحظه شد که نیروی بین مولکولی گازها به قدری ناچیز بود که در چگالی‌های کم از آن صرف‌نظر نمودیم، ولی برعکس نیروی بین مولکولی زیاد از مشخصات ماکروسکوپی و آشکار جامدات می‌باشد. با مطالعه ساختار الکترونی اتم و نظریه پیوندهای شیمیایی، بخوبی دلیل وجود این نیروها بر ما روشن است. در آغاز نظریه پیوندها گفته شد که اجسام بر حسب نوع پیوند، ساختاری متفاوت از یکدیگر دارند، ولی در این بخش ابتدا بدون توجه به نوع پیوند اتمهای جسم جامد و فقط با در نظر گرفتن وضع هندسی جامدات، آنها را به دو دسته تقسیم می‌نماییم: دسته اول اجسامی نظیر سدیم کلرید و سیلیس و یا گوگرد که علاوه بر دارا بودن خواص جامدات (عدم تغییر حجم در اثر فشار، استحکام و غیره) در طبیعت به صورت اشکال هندسی بخصوصی وجود دارند. این اجسام جامداتی هستند بلوری و حال آنکه دسته دوم شامل اجسامی جامد نظیر شیشه و کائوچو و یا پلاستیکها هستند که فاقد شکل و فرم هندسی می‌باشند، دسته اخیر را اجسام بی شکل یا آمورف Amor-phous گویند. اجسام بی شکل، همسانگرد Isotropic می‌باشند، یعنی خواص آنها مثلاً مقاومت مکانیکی یا ضرایب شکست نور و رسانایی الکتریکی در همه جهات یکسان است. بنابراین، اجسام بی شکل از نقطه نظر بعضی از خواص فیزیکی مشابه محلولها و یا گازها می‌باشند و حال آنکه جامدات بلوری شکل، ناهمسانگرد Anisotropic هستند و خواص الکتریکی و مکانیکی آنها بستگی به جهت اندازه‌گیری دارد. خاصیت ناهمسانگردی بلورها بسیار مهم است، زیرا بدین وسیله بخوبی وجود شبکه بلوری در آنها آشکار می‌شود. شکل (۱-۵) یک شبکه بلوری ساده دو بعدی را که منحصراً از دو نوع اتم تشکیل شده است، نشان می‌دهد. خواص مکانیکی از قبیل مقاومت و یا قابلیت برش در دو جهت که به کمک فلش نشان داده شده کاملاً متفاوت از هم است. و یا در گرافیت (که متشکل از طبقات موازی منطبق برهم اتمهای کربن پیوند شده است) جریان الکتریکی در جهت عمود بر طبقات عبور نمی‌کند و حال آنکه در جهت موازی با طبقات عبور می‌نماید شکل (۲-۵).



شکل (۱-۵)



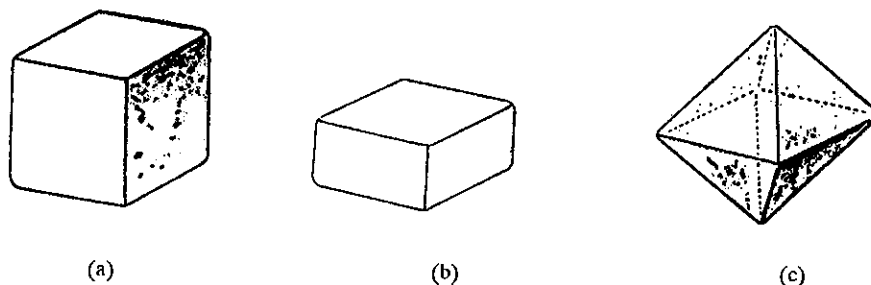
شکل (۲-۵) آرایش اتمها در گرافیت

این خاصیت که مختص اجسام جامد بلوری و یا در واقع اجسام ناهمسانگرد می باشد، کاملاً متفاوت از اجسام ایزوتروپ و یا مایعات و گازهاست. در اجسام بی شکل و یا مایعات اتمها و یا یونها در تمام جهات و بدون نظم منتشر هستند و به علت این بی نظمی و درهم رفتگی، تمام جهات جسم بی شکل و یا مایع از نظر خواص فیزیکی مشابه می باشد. تمایز دیگر بین اجسام بلوری و اجسام بی شکل، نقطه ذوب آنها می باشد، اجسامی که اتمهای آنها شبکه بلوری دارند نقطه ذوب مشخص و معینی داشته و قبل از رسیدن به این نقطه تغییر شکل نمی دهند و خواص مکانیکی آنها در اثر ازدیاد درجه حرارت، زیاد تغییر نمی نماید، ولی در نقطه ذوب به طور ناگهانی خواص مکانیکی جسم تغییر نموده و ذوب می شود. ولی اجسام بی شکل نقطه ذوب مشخص نداشته و در اثر حرارت خواص مکانیکی جسم تغییر می نماید، به این ترتیب که ابتدا خمیری شکل و بالاخره ذوب می شوند. مثلاً اگر شیشه را گرم کنیم، بتدریج نرم و سپس خمیری شکل و بالاخره به صورت مایع در می آید، به علت این اختلاف مشخص، بهتر است که اجسام جامد بی شکل یا آمورف Amorphous را جزء مایعات بدانیم، زیرا که این اجسام در اغلب خواص مشابه مایعات هستند و نیز اجسام بلوری را جامد بنامیم.

الف) ابعاد و شکل بلورها Crystal sizes and shapes

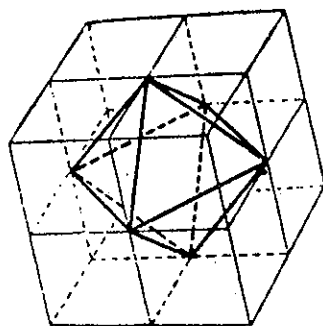
حالت بلوری اجسام به سادگی قابل تشخیص می باشد، خصوصاً که مواد معدنی در حالت طبیعی خود به صورت بلوری می باشند. مثلاً زوایا و سطوح بلوری کوارتز به سهولت قابل تشخیص است، با وجود این مواد کانی گاهی به صورت پودر در طبیعت یافت می شوند. در این حالت ظاهراً شبیه اجسام آمورف هستند ولی اگر آنها را به کمک میکروسکوپ مطالعه کنیم متوجه خواهیم شد که، زوایای مشخصی در ذرات این اجسام وجود دارند. بنابراین، پودری که ظاهراً مشخصات یک جسم بی شکل را دارد، حقیقتاً مجموعه ای از بلورهای بسیار ریز غیر قابل رؤیت است. فلزات اغلب به حالت پلی کریستال وجود دارند. مثلاً اگر صفحه ای از مس را ابتدا چند دقیقه ای در اسید نیتریک قرار داده و سپس با آب شسته و بعد زیر میکروسکوپ قرار دهیم حدود بلورها بخوبی از یکدیگر مشخص می شود. با وجود این بلورها بدون نظم در کنار هم قرار دارند و نیز چون در فلزات بلورها غیر منظم و بدون ترتیب در کنار یکدیگر قرار گرفته اند با وجود آنکه بلورهای تشکیل دهنده همه ناهمسانگرد هستند، لذا یک تکه فلز خاصیت ایزوتروپی دارد. ابعاد بلورهای یک ماده به طور فاحشی با یکدیگر تفاوت دارند و این اختلاف بستگی مطلق به نحوه تشکیل بلور دارد.

معمولاً برای تشکیل بلورهای درشت باید محلول فوق اشباعی از جسم مورد نظر تهیه نموده و آن را به آهستگی سرد نمود. به همین دلیل است که بلورهای اجسام معدنی غالباً با ابعاد بسیار درشت در طبیعت یافت می‌شوند. و برعکس بلورهای تهیه شده در آزمایشگاه بعد از عمل رسوب‌گیری اغلب ریز می‌باشند. به عنوان مثال، اگر در محلول آبی باریم کلرید، اسید سولفوریک اضافه نماییم تولید نمک کم محلول باریم سولفات می‌شود؛ ذرات بلوری باریم سولفات آنقدر ریز و بد تشکیل می‌شوند که با چشم قادر نیستیم آنها را تشخیص دهیم و حتی تشخیص این بلورها به کمک میکروسکوپ خالی از اشکال نیست. با وجود این، اگر محلول و رسوب را مدتی در کنار یکدیگر قرار دهیم، بلورهای غیرکامل و بسیار کوچک که نسبتاً ناپایدارند در طی زمان حل شده و حال آنکه برعکس بلورهای بزرگتر که پایدارترند، میل به نمو می‌کنند و بدین ترتیب در نتیجه انحلال و رسوب دایمی در محلول، ماده‌ای تقریباً آمورف تبدیل به ماده‌ای بلوری می‌شود. به نظر می‌رسد که ابعاد بلورها بیشتر بستگی به نحوه تهیه دارد تا نوع اتمهای تشکیل دهنده. به عنوان مثال، اگر برای تهیه بلور سدیم کلرید، بلور کوچکی از این ترکیب را در محلول اشباع شده سدیم کلرید معلق نگهداشته و مجموعه را به تدریج سرد نماییم، بلوری به مراتب بزرگتر و مکعبی شکل حاصل خواهد شد شکل a (۵-۳). یا به عبارت دیگر بلور کوچک معلق در تمام جهات نمو خواهد کرد، ولی اگر بلور کوچک را در ته یک بشر قرارداده و محلول اشباع سدیم کلرید اضافه نماییم، بتدریج بلور در پنج سطح نمو خواهد نمود و در نتیجه صفحه‌ای به سطح قاعده مربع تشکیل می‌گردد که هرگز قطر صفحه از نصف یکی از اضلاع قاعده بیشتر نخواهد شد شکل b (۵-۳).



شکل (۵-۳) بلورهای سدیم کلرید تهیه شده در شرایط متفاوت.

تأثیر محیط نیز در شکل بلورها بسیار زیاد است، چنانچه بلور کوچکی از سدیم کلرید را به طور معلق در محلول اشباع شده سدیم کلرید که در آن قدری اوره حل شده باشد قرارداده و بتدریج مجموعه را سرد نماییم بلوری هشت وجهی یا Octahedral تشکیل خواهد شد شکل c (۵-۳). تشکیل بلور هشت وجهی سدیم کلرید سبب به وجود آمدن ایده غلطی می‌شود و آن اینکه شکل بلور مستقل از آرایش درونی اتمهاست، ولی باید گفت رابطه هندسی آشکاری بین هشت وجهی و مکعب وجود دارد، اولاً می‌توان به سهولت یک مکعب را به هشت وجهی تبدیل نمود، در ثانی زاویه بین سطوح چه در هشت وجهی و چه در مکعب همیشه ثابت و یکسان است. بنابراین، بلور در تحت تأثیر محیط خارج ممکن است تغییر شکل دهد، ولی زاویه بین سطوح همواره مستقل از محیط خارج است شکل (۵-۴).



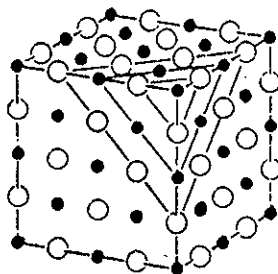
شکل (۴-۵) رابطه بین مکعب و هشت وجهی (Octahedral) در یک بلور با بریدن گوشه‌های مکعب هشت وجهی حاصل می‌شود.

ب) نوع جامد Types of solid

کاملاً واضح است که مشخصات هندسی بلورها بستگی تام به طبیعت و یا نوع نیرویی دارد که اتمها را در کنار هم و در یک شبکه بلوری نگه داشته است. بنابراین، لازم است جامدات بلوری را بر حسب نوع پیوندهای آنها همانطور که قبلاً گفته شد به چهار دسته تقسیم نماییم: شبکه یونی - شبکه فلزی - شبکه مولکولی و بالاخره شبکه کووالانسی.

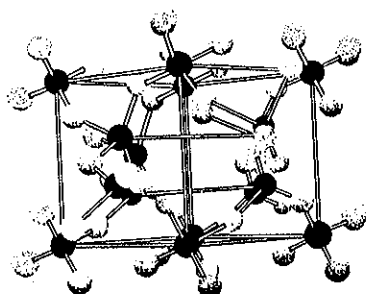
۸) بلورهای یونی Ionic crystals

در بلورهای یونی، عناصر تشکیل دهنده شبکه عبارتند از یونهای مثبت و منفی و به نحوی گرد یکدیگر جمع شده‌اند که انرژی پتانسیل شبکه مقدار مینیمم را داشته باشد. در جدول (۱-۵) انرژی لازم برای جدا کردن یونهای شبکه هالیدهای فلزات قلیایی نشان داده شده که مقدار آن در حدود ۲۰۰ کیلوکالری است. در واقع این مقدار انرژی بسیار زیاد بوده و

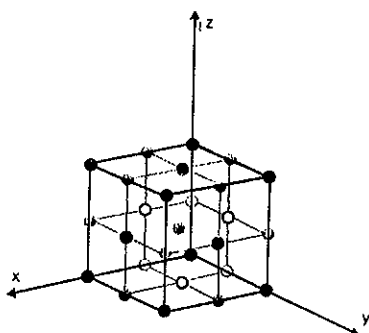


شکل (۵-۵) شبکه سدیم کلرید. صفحات مشخص شده عبارتند از لایه‌های متناوب از یونها سدیم و یونهای کلر.

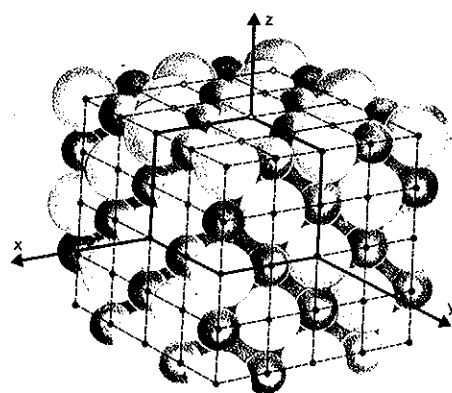
از این روست که بلورهای یونی سخت و شکننده می‌باشند، نقطه جوش و ذوب آنها بسیار بالا و به سختی می‌توان شکل شبکه بلوری آنها را تغییر داد. چندین نوع شبکه بلوری یونی وجود دارد که هر کدام حداکثر پایداری را به بلور پیوند می‌دهند. از همه اینها مشخص‌تر شبکه بلوری هالید فلزات قلیایی است، که شبکه مکعبی مطابق شکل (۶-۵) دارند. لازم به یادآوری است که یونها خواه مثبت و خواه منفی محل‌های مشابهی را در بلور اشغال می‌نمایند. یکی از مشخصات جالب بلورهای یونی رسانایی الکتریکی آنهاست که در درجه



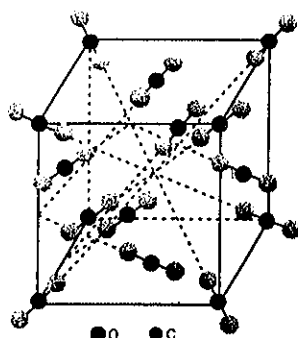
بلور کوارتز SiO_2



بخشی از شبکه



شکل (۵-۶) بلور سدیم کلرید توزیع یونهای سدیم و کلر در داخل شبکه.



بلور کربن دی اکسید

حرارتهای عادی بینهایت ضعیف، به نحوی که می توان آنها را عایق خوبی برای الکتریسیته دانست و حال آنکه برعکس در درجات حرارت زیاد (در حالت مذاب) هادی بسیار خوبی می باشند، علت این امر آشکار است زیرا در شبکه بلوری، هر یون محل مشخص و مخصوصی را اشغال کرده و تغییر محل آن تحت تأثیر میدان الکتریکی تقریباً غیر ممکن است و حال آنکه در حالت مذاب یونها بدون نظم و ترتیب در محیط قرار گرفته اند و تحت تأثیر میدان الکتریکی به سهولت به سمت قطبهای مخالف حرکت خواهند کرد.

بلور بونی	kcal/mole	بلور با شبکه کووالانس	kcal/mole
LiF	۲۴۶/۷	الماس C	۱۷۰
NaCl	۱۸۶/۲	Si	۱۰۵
AgCl	۲۱۶	SiO_2	۴۳۳
ZnO	۹۶۴		
بلور مولکولی	kcal/mole	بلور فلزی	kcal/mole
Ar	۱/۵۶	Li	۳۸
Xe	۳/۰۲	Ca	۴۲
Cl_2	۴/۸۸	Al	۷۷
CO_2	۶/۰۳	Fe	۹۹
CH_4	۱/۹۶	W	۲۰۰

جدول (۵-۱) انرژی پیوند و با انرژی لازم برای تفکیک عناصر تشکیل دهنده بلورها بر حسب Kcal/mole



سه نمونه مختلف از کوآرنتز

(b) بلور مولکولی Molecular crystals

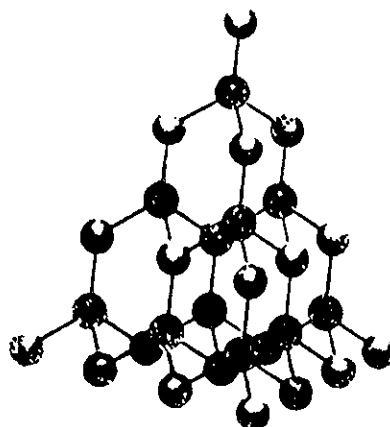
در بلورهای مولکولی، عناصر تشکیل دهنده شبکه ممکن است یک اتم و یا یک مولکول باشد. بنابراین، در این نوع بلورها بار کامل (مثل بار مثبت و منفی در بلورهای یونی) وجود ندارد و در حقیقت نیروی اتصال شبکه‌ای نیروی بین مولکول و یا نیروی وان‌دروالس است که در بخش مربوط به گازها راجع به آن بحث شد. این نیروها در واقع به مراتب ضعیف‌تر از نیروی جاذبه کولنی بین دو یون است و در نتیجه انرژی اتصال شبکه‌ای نسبتاً ضعیف می‌باشد. در جدول (۱-۵) مقدار انرژی لازم برای جدا کردن مولکولها و یا اتمها از هم بر حسب کیلوکالری بر مول داده شده است و چون انرژی شبکه‌ای ضعیف است بنابراین، بخوبی متوجه عدم پایداری این بلورها شده و دلیل پایین بودن نقطه ذوب و نقطه جوش این ترکیبات مشخص می‌شود. بلورهای مولکولی معمولاً نرم بوده و تحت تأثیر فشار، نقصان حجم یافته و سهولت تغییر شکل می‌دهند. این خواص نیز در اثر ضعیف بودن انرژی شبکه‌ای آنهاست و به علاوه نیروی وارده به هر اتم و یا مولکول اولاً کم و در ثانی در جهت مشخص و بخصوصی نیست، در حقیقت کلیه مولکولها در تمام جهات همدیگر را جذب می‌کنند.

بلورهای مولکولی معمولاً بخوبی عایق جریان الکتریکی نیستند. زیرا مولکولها ذاتاً بار الکتریکی مشخصی نداشته و بنابراین نمی‌توانند جریان الکتریکی را هدایت نمایند.

(c) بلور با شبکه کووالانس Covalent network Solids

در بلورهایی که تمام اتمها با پیوند اشتراکی و الکترونی یا کووالانس به یکدیگر مربوطند، بلور یا جامد با شبکه کووالانس نامیده می‌شوند. نمونه جالب این بلورها الماس است که در آن هر اتم کربن با چهار اتصال کووالانس به چهار اتم کربن مجاور پیوند شده است (شکل ۷-۵). نتیجه آن تشکیل شبکه سه بعدی محکمی است که هر اتم را به بقیه اتمها مربوط می‌کند، بنحوی که کلیه بلور را می‌توان یک مولکول عظیم دانست.

در بعضی از بلورها شبکه کووالانس وسیع فقط در دو بعد بلور گسترش می‌یابد. نمونه مشهور این نوع کریستالها آرایش گرافیت است که قبلاً درباره خاصیت نایزوتروپی شبکه آن صحبت شد (شکل ۲-۵). هر اتم کربن با پیوند کووالانس به سه اتم دیگر متصل شده به



شکل (۵-۷) آرایش ساختمانی الماس، هر اتم مستقیماً به چهار اتم دیگر متصل است

نحوی که همه اتمها در صفحه قرار دارند که به آن ساختار ورقه‌ای و یا Sheetlike structure گویند. در بلور گرافیت صفحات اتمها به صورت لایه‌هایی بر روی یکدیگر قرار گرفته و در بین صفحات نیروی اتصالی، از نوع نیروی وان‌دروالس می‌باشد. جدول (۱-۵) انرژی لازم برای جدا کردن اتمها را در بلور مربوطه نشان می‌دهد که در مورد بلورهای اتمی مقدار آن تا ۲۰۰ کیلوکالری بر مول می‌رسد و در نتیجه این ماده شبیه بلورهای یونی غیرفرار بوده، نقطه ذوب بسیار بالا دارند. به علاوه پیوندهای کووالانس به علت طبیعتشان تابع پیوند اتمهای دیگر بوده و در نتیجه برای مشخص و محدودی دارند، یعنی یک اتم مرکزی در صورتی که در محل مخصوص به خودش قرار گرفته باشد، پیوند کووالانس محکمی با اتمهای مجاور خود تشکیل خواهد داد. بنابراین، تغییر شکل در شبکه بلوری، سبب شکسته شدن پیوند خواهد شد. همانطور که می‌دانیم برای انفصال پیوند کووالانس مقدار قابل ملاحظه‌ای انرژی لازم می‌باشد و به همین علت است که این بلورها بسیار سخت بوده و قابلیت تحمل فشار آنها به مراتب از کلیه اجسام بیشتر است. از نقطه نظر فراریت و یا خواص مکانیکی مشابه بلورهای یونی می‌باشند، با وجود این به کمک خواص الکتریکی می‌توان بلورهای یونی را از بلورهای کووالانسی تشخیص داد؛ هر دو نوع بلور در درجه حرارت‌های عادی تقریباً عایق الکتریسته هستند، ولی بلورهای یونی در درجه حرارتی بالاتر از نقطه ذوبشان هادی جریان الکتریکی می‌باشند، لیکن رسانایی الکتریکی بلورهای کووالانسی (یا اتمی) عملاً خیلی ضعیف و بخصوص در موقع ذوب مثل بلورهای یونی به‌طور ناگهانی زیاد نمی‌شود.

(d) بلورهای فلزی Metallic crystals

بلورهای فلزی به وسیله درخشش نقره‌ای خود قابل تشخیص می‌باشند. خاصیت انعکاسی و رسانایی الکتریکی و حرارتی زیاد و همچنین خواص فلزی دیگر از قبیل ورقه شدن، میله شدن و قابلیت چکش خواری و غیره از خواص مشخص کننده بلورهای فلزی است. طلا و نقره و پلاتین فلزاتی هستند که خواص فوق‌الذکر را به حد اعلا درجه دارند، ولی غالب فلزات دیگر فاقد یک یا چند تا از خواص فوق هستند، مثلاً تنگستن درخشش نقره‌ای

دارد ولی شکنند بوده و خیل به سختی چکش کاری می‌شود و یا سرب و قلع نرم بوده و رسانایی الکتریکی آنها کم است. آرایش الکترونی بلورهای فلزی کاملاً متفاوت از آرایش سایر بلورها می‌باشد، زیرا در بلور فلزی، الکترون ظرفیتی اتمهای فلز در روی اتم بخصوصی مستقر نشده بلکه مربوط به کلیه اتمهای موجود در بلور می‌شود، به عبارت دیگر می‌توان گفت که یک بلور فلزی متشکل از مجموعه یونهای مثبت می‌باشد که در دریایی از الکترون غرق گردیده است. مشخصات کیفی عبارت فوق (یعنی نمایش الکترونهاي آزاد) کاملاً مطابقت با خواص فلزی بلورهای فلزی دارد. رسانایی الکتریکی بسیار زیاد فلزات، بخوبی توجیه کننده آزادی الکترونهاي ظرفیت فلزات در شبکه بلوری است، زیرا در این بلورها الکترونها بسهولت تحت تأثیر میدان الکتریکی تغییر محل می‌دهند و نیز رسانایی حرارتی فلزات نیز نتیجه آزادی الکترونهاي ظرفیتی است، که در اثر حرارت انرژی جنبشی قابل ملاحظه‌ای کسب کرده و در داخل بلور بسهولت تغییر محل می‌دهند و بدین وسیله گرما را در کلیه بلور منتشر می‌نمایند. در گروه عناصر فلزی تفاوت در خواص فیزیکی به حد زیادی بچشم می‌خورد، مثلاً جیوه در 39°C ذوب می‌گردد و حال آنکه تنگستن در 3300°C ذوب می‌شود. فلزات قلیایی را می‌توان به کمک یک چاقو برید و حال آنکه اسمیم (Os) شیشه را خط می‌اندازد و همچنین رسانایی الکتریکی مس ۶۵ مرتبه بیشتر از بیسموت می‌باشد. برای درک این تغییرات باید به نظریه پیوند فلزات اشاره نمود. معمولاً در فلزات و نیمچه فلزات، انرژی یونش در حالت اتم آزاد ضعیف می‌باشد و تقریباً برای کلیه فلزات کمتر از ۲۲۰ کیلوکالری بر مول می‌باشد (تنها استثناء موجود، در مورد جیوه است که انرژی یونشی در حدود ۲۴۰ کیلوکالری بر مول دارد) و حال آنکه برعکس انرژی یونش شبه فلزات به مراتب بیشتر از ۲۲۰ کیلوکالری بر مول است. یکی دیگر از مشخصات عناصر فلزی این است که تعداد الکترونهاي ظرفیتی آنها معمولاً کمتر از تعداد اوربیتالهای ظرفیتی آنهاست. توجیه انرژی یونش ضعیف برای فلزات بدین صورت است که اتم مربوطه نیروی جاذبه مختصری به الکترون ظرفیتی‌اش اعمال می‌کند.

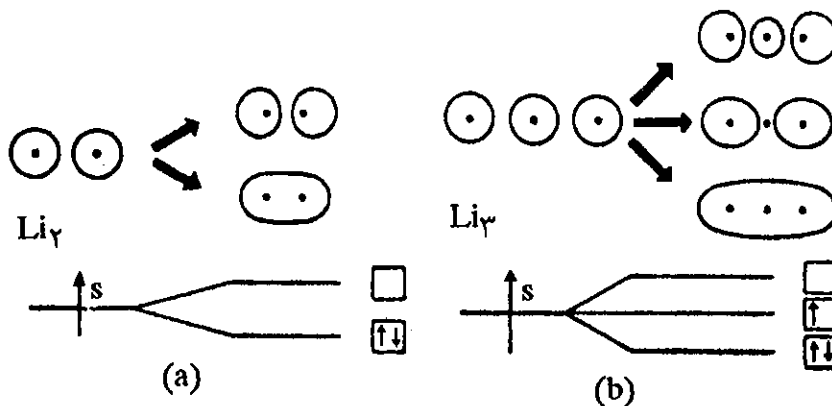
در بخش مربوط به پیوندهای کووالانس گفتیم که پایداری پیوند کووالانس، در نتیجه نزول انرژی پتانسیل الکترونهاي ظرفیتی است که در پیوند بین دو هسته شرکت می‌کنند. بنابراین، نباید انتظار داشت که انرژی پیوند بین اتمهای فلزی زیاد باشد، یا به عبارت دیگر اتمهای فلزی با یکدیگر پیوند کووالانس محکمی ایجاد نمی‌نمایند، زیرا این اتمها حتی تمایل زیادی به نگهداری الکترون ظرفیتی خود نداشته چه رسد به اینکه الکترون دیگری را نیز در قشر ظرفیتی خود قبول کنند. جدول (۲-۵) انرژی تفکیک مولکولهای دو اتمی فلزی را که شناخته شده‌اند نشان می‌دهد.

Li_2	۲۵	Cd_2	۲
Na_2	۱۷	Hg_2	۱/۲
NaK	۱۴	Pb_2	۱۶
NaRb	۱۳	Bi_2	۳۹
Zn_2	۵/۷	NaRb	۱۳

جدول (۲-۵) انرژی تفکیک عناصر فلزی kcal/mole

احتمالاً مولکولهای دو اتمی فلزی دیگری نیز وجود دارند، ولی چون انرژی پیوند آنها بسیار ضعیف است و یا به عبارت دیگر چون این مولکولها از نظر انرژی پتانسیل دو اتمی، ارزش مثبتی نسبت به عناصر تشکیل دهنده خود دارند، لذا پایدار نبوده و تا به حال شناخته نشده‌اند. اگرچه پیوند یک اتم فلزی با اتم فلزی دیگر نادراً منجر به نزول مجموع انرژی دو اتم می‌شود، با وجود این اگر الکترون ظرفیتی یک اتم فلزی تحت تأثیر هسته‌های متعددی قرار گیرد پایداری قابل ملاحظه‌ای حاصل خواهد شد. در واقع این یکی دیگر از مشخصات جالب اتمهای فلزی است و علت واقعی آن نیز این است که تعداد الکترونهای ظرفیتی کمتر از تعداد اوربیتالهای ظرفیتی است (با وجود این اصل طرد پاولی این عمل را قدری محدود می‌کند). در یک جامد متراکم، هر اتم اجباراً در الکترونهای ظرفیتی اتمهای مجاور به خود مشترک است، یعنی برای هر اتم عدد کووردیناسیون (با تعداد اتمهای متصل به هر اتم) در سیستم مکعبی مرکزدار ۸ و در مکعبی و هگزاگونال (شش وجهی) ۱۲ می‌باشد. به عنوان مثال، فلز آلومینیم را که دارای شبکه مکعبی است در نظر می‌گیریم. هر اتم آلومینیم سه الکترون با ۱۲ اتم مجاور خود به اشتراک می‌گذارد و به طور متوسط هر اتم $\frac{3}{12}$ الکترونهای اتم مجاور به خود را در شرکت خواهد داشت و چون تعداد اتمهای مجاور ۱۲ است لذا هر اتم آلومینیم در سه الکترون با اتمهای مجاور مشترک می‌شود. بنابراین، مجموع تعداد الکترونهای هر اتم ۶ خواهد شد (۳ الکترون از خود و ۳ الکترون اشتراکی). بنابراین، می‌توان گفت که پایداری نسبتاً زیاد بلورهای فلزی (نسبت به اتمهای مستقل)، به این علت است که الکترون ظرفیتی یک اتم می‌تواند تحت تأثیر میدان الکتریکی اتمهای دیگر آزادانه تغییر محل دهد. بدین دلیل است که می‌گوییم ساختار بلوری فلزات متشکل از مجموعه‌ای از یونهای مثبت می‌باشد که در دریایی از الکترون غرق گردیده است.

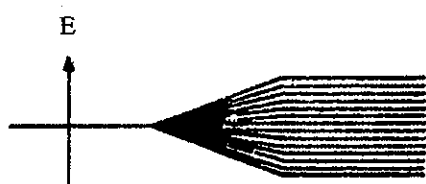
این عقیده را می‌توان به روش دیگر توجیه نمود و گفت که پیوند فلزی در حقیقت نوعی پیوند چند مرکزی است و اگر بخاطر آوریم، در بخش سوم نیز درباره آن بحث شد. برای تفسیر بیشتر، تشکیل بلور لیتیم یک بعدی متشکل از دو اتم لیتیم را مطالعه نموده و سپس بلور سه اتمی آن را بررسی خواهیم کرد.



شکل (۵-۸) تشکیل اوربیتالهای مولکولی و تغییرات انرژی مربوطه برای (a) بلور دو اتمی Li_2 و (b) بلور سه اتمی Li_3 .

شکل (۵-۸) a تشکیل Li_2 را از دو اتم لیتیم نشان می‌دهد. این شکل در عین حال انرژی

پتانسیل الکترون و انرژی مجموع هر دو اتم را در مولکول دو اتمی مشخص می‌نماید. موقعی که اتمها به هم متصل می‌شوند تراز انرژی $2s$ به دو تراز جدید تقسیم می‌شود که این دو تراز را می‌توان به صورت σ_{2s} و یا σ_{2s}^* نشان داد، که به ترتیب عبارتند از اوربیتال مولکولی پیوندی و اوربیتال مولکولی ضد پیوندی. در Li_2 دو الکترون اوربیتال σ_{2s} را اشغال می‌کنند، ولی الکترونهاي موجود در اوربیتالهای σ_{2s} و یا σ_{2s}^* متعلق به مجموع دو اتم است و حال آنکه الکترونهاي $1s$ فقط در اطراف هسته مربوطه به خود قرار می‌گیرند، زیرا انرژی مجموع آنها کمتر از انرژی لازم برای شکستن سد پتانسیل موجود بین دو اتم است.



شکل (۵-۹) وضعیت انرژی اوربیتالهای ظرفیتی $1s$ در موقع تشکیل بلور فلزی از تعداد زیادی اتمهای منزوی.

موقعی که سه اتم با یکدیگر متحد می‌شوند «شکل b» (۵-۸) سه اوربیتال مولکولی به وجود می‌آید و در این حال نیز الکترونهاي موجود در اوربیتالهای مولکولی، متعلق به مجموع سه اتم خواهد بود. شکل (۵-۹) وضعیت انرژی اتمهای متعددی را که در یک بلور فلزی وجود دارند نشان می‌دهد. برای N اتم، N اوربیتال مولکولی وجود خواهد داشت که حاصل از اتحاد اوربیتالهای $2s$ با یکدیگر است و انرژی این اوربیتالها نوارهای نازک نزدیک به همی را بوجود می‌آورند. در فلزاتی که الکترون ظرفیتی در اوربیتال $2p$ دارند، اوربیتالهای مولکولی پیوندی شبیه اوربیتالهای فوق حاصل می‌شود. N اتم، N اوربیتال مولکولی به وجود خواهند آورد و انرژی این اوربیتالها نیز نوارهای نازک نزدیک به هم می‌باشند. بنابراین متوجه می‌شویم که الکترون ظرفیتی یک اتم می‌تواند در عین حال متعلق به $N-1$ اتم دیگر نیز باشد.

پ) رسانایی الکتریکی بلورها

تاچندی پیش عناصر را از نظر هدایت الکتریکی به سه دسته تقسیم می‌کردند:

۱. فلزات: که رسانای جریان الکتریکی بوده و مقاومت آنها بسیار کم و در اثر حرارت مقاومتشان زیاد می‌شود (مقاومت نقره 1.6×10^{-8} و از آن جیوه 9.5×10^{-7} اهم می‌باشد).
۲. بد هدایت کننده یا نیمه عایقها: مقاومت آنها بین 10^{-1} تا 10^4 اهم است و در اثر حرارت مقاومت آنها کم می‌شود.

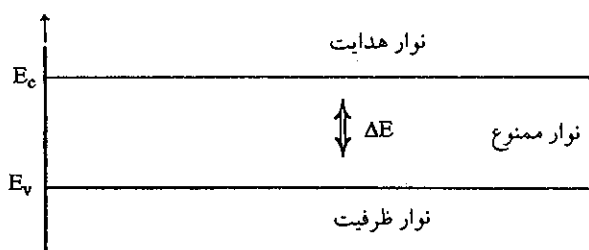
۳. عایق: مقاومت آنها در حدود 10^{11} اهم و در اثر حرارت مقاومتشان کم می‌شود.

امروزه دسته نیمه عایقها را نیمه رسانا (Semiconductor) گویند. این دسته غالباً از عناصر ستون IV بخصوص Si و Ge تشکیل شده که خواص آنها بین فلزات و شبه فلزات است. در سال ۱۸۳۳ فاراده مشاهده کرد که در نیمه‌رساناها مقاومت در اثر حرارت کم می‌شود.

در ده، پانزده سال اخیر مطالعات زیادی در مورد این دسته از عناصر شده و نتیجه آن به اکتشافات جالب و حیرت‌انگیزی منجر گردیده است.

در مورد فلزات مقاومت در اثر ازدیاد درجه حرارت افزایش می‌یابد، زیرا تحرک الکترون‌ها در جهت جریان در اثر حرارت نقصان می‌یابد. همانطور که قبلاً گفته شده در بلور فلزی مقدار اتم‌های مجاور به هم بیشتر از مقدار الکترونی است که به اشتراک می‌گذارند. پیوند مستقل برای همه الکترون‌ها میسر نیست ولی الکترون‌ها می‌توانند به صورت اشتراکی در تمام جهات با اتم‌های مجاور اتصال داشته و در نتیجه انرژی پیوند (اتصال) خیلی کم و به مراتب کمتر از انرژی پیوند کووالانسی است، که اتم‌های شبه فلزات و نیمچه فلزات در بلورهایشان دارند.

کلیه عناصر به استثنای گازهای نادر الکترون‌های ظرفیتی داشته و این الکترون‌ها در صفر درجه مطلق در قشر ظرفیت عنصر قرار دارد ولی در اثر افزایش درجه حرارت الکترون‌ها با کسب مقداری انرژی به نوار هدایت می‌روند، انرژی لازم برای این انتقال برای هر عنصر، مقداری مشخص و معین داشته که از خصوصیات ذاتی عنصر است. اختلاف این دو نوار را نوار ممنوع یا نوار Fermi گویند شکل (۱۰-۵).



شکل (۱۰-۵)

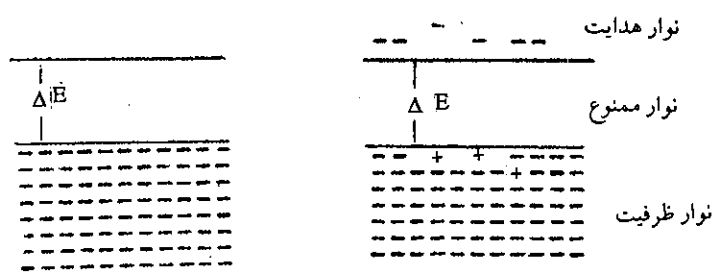
انرژی الکترون را در نوار ظرفیت به E_v و انرژی آن را در نوار هدایت به E_c نشان می‌دهند. برای فلزات اختلاف $E_c - E_v = \Delta E$ خیلی کوچک و در اثر کوچکترین تغییر درجه حرارت یا اختلاف پتانسیل، الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار هدایت می‌روند. در این حال الکترون‌ها حالت یک گاز را پیدا می‌نمایند، ولی اگر درجه حرارت خیلی زیاد شود تحرک الکترون‌ها زیاد و در کلیه جهات منتشر می‌شوند و در نتیجه مقاومت بالا می‌رود. نیمچه فلزات و شبه فلزات در شبکه بلوری خود تعداد الکترون‌های زیاد داشته و لذا اغلب به صورت کووالانسی تشکیل لایه‌های هشت‌تایی کامل در کلیه بلور می‌دهند، لذا اختلاف $E_c - E_v$ برای آنها خیلی زیاد است. مثلاً اختلاف $E_c - E_v$ برای سیلیسیم برابر با $1/12$ الکترون ولت و برای ژرمنیم برابر با $0/7$ الکترون ولت است.

وقتی درجه حرارت زیاد می‌شود، گاهیگاهی یک الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت می‌رود، یعنی الکترون مقداری انرژی کسب کرده تا بتواند از نوار ممنوع بگذرد و این انرژی باید حتماً بیشتر و یا حداقل برابر با انرژی نوار ممنوع باشد. هرچه درجه حرارت افزایش یابد، تعداد بیشتری الکترون موفق به کسب این انرژی (ΔE) برای فرار از نوار ممنوع می‌شوند. به طور کلی افزایش تعداد الکترون در واحد حجم متناسب با درجه حرارت است.

(a) نیمه رساناهای اصلی:

اگر یک بلور عنصر نیمه هادی کاملاً خالص را در نظر بگیریم (بلور ژرمانیم یا سیلیسیم)، در صفر درجه مطلق نوار هدایت کاملاً خالی است، در این حالت نیمه هادی شبیه یک نارسانای کامل می باشد. در درجه حرارت معمولی نوار ظرفیت کاملاً پر نبوده و در نوار هدایت مقداری الکترون وجود دارد شکل (۱۱-۵)، اینها الکترونهايي هستند که توانسته اند در درجه حرارت معمولی از نوار ظرفیت به نوار هدایت منتقل شوند، در این حالت خاصیت هدایت الکتریکی در بلور ظاهر می شود.

۱. الکترونهايي که در نوار هدایت هستند تحت تأثیر میدان الکتریکی از جای خود تغییر محل می دهند.



(a) در حرارت معمولی (۱۸ درجه سانتیگراد) (b) در صفر مطلق یا ۲۷۳- درجه سانتیگراد
شکل (۱۱-۵) در صفر مطلق نیمه عایق شبیه یک عایق کامل است، زیرا در نوار هدایت الکترونی ندارد.

۲. هر الکترون که از نوار ظرفیت خارج شده در جای خود حفره ای باقی می گذارد، فقدان الکترون در این حفره به منزله (بارالکترون که خارج شده) یک بار مثبت تلقی می شود. در این حالت می گوئیم که در نوار ظرفیت مقدار P حفره مثبت به جای N الکترون که خارج شده به وجود می آید، این حفره ها نیز هدایت الکتریکی را به عهده دارند زیرا در نوار ظرفیت یک الکترون به این حفره برخورد می کند در نتیجه باهم خنثی می شوند و جای الکترون خنثی شده حفره دیگری ظاهر می شود، بدین ترتیب حفره مثبت^۱ تغییر محل می دهد. تعداد الکترونها برابر با تعداد حفره های مثبت است یعنی $P=n$. معمولاً تحرک حفره های مثبت $\frac{1}{3}$ تحرک الکترونها می باشد، تحرک را از رابطه زیر محاسبه می نمایند:

$$\mu = \frac{v}{E} \quad \text{میدان الکتریکی} \quad E = \frac{E}{m} \quad \frac{\text{ولت}}{\text{مسافت}}$$

$$\mu = \frac{\frac{m}{\text{sec}}}{\frac{V}{m}} \quad \text{و از آنجا:} \quad v = \frac{m}{\text{sec}} \quad \text{سرعت}$$

$\mu = m^2 V^{-1} \text{sec}^{-1}$ در سیستم M.K.S. یا در سیستم C.G.S. ثانیه. ولت / سانتیمتر مربع
 $\sigma = C m^2 V^{-1} \text{sec}^{-1}$ و رسانایی نیز به وسیله فرمول زیر داده می شود $\sigma = (n\mu_n + P\mu_p) e$

۱. در حقیقت یک الکترون و یک حفره مثبت به سوی یکدیگر نیرویی وارد می کنند و سبب جذب یکدیگر می گردند، درست شبیه یک اتم هیدروژن.

که در آن e عبارتست از بار یک الکترون و μ_p تحرک حفره و μ_n تحرک الکترونهاست. اگر بلور خالص باشد:

$$\sigma = ne(\mu_n + \mu_p) \quad \text{و از آنجا:} \quad n = P$$

تمرین (۵-۱) در ژرمنیم خالص و در $300^\circ K$ تعداد الکترونها در نوار حساب کنید.

هدایت و تعداد حفره‌های مثبت در نوار ظرفیت عبارتست از:

$$\sigma = 2/36 \times 10^{13} \times 1/6 \times 10^{-19} (1900 + 3900) = \frac{1}{47}$$

$$\mu_n = 3900 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \quad n = P = 2/36 \times 10^{13}$$

$$\sigma = 22 \times 10^{-2}$$

و تحرک حفره‌های مثبت:

$$\sigma = n \times e \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{S}} \right) = \frac{nI \times S \times \text{cm}^2}{\text{cm}^2 I \times R \times S} = R^{-1} \text{cm}^{-1}$$

$$\mu_p = 1900 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \quad \text{رسانایی ژرمنیم را در این درجه حرارت}$$

(b) اثر ناخالصی در نیمه عایقها:

وجود ناخالصیها هرچقدر هم مقدار آنها کم باشد سبب کم شدن مقاومت نیمه رسانا می‌شود. مثلاً، وجود یک اتم آنتیموان (Sb) در مقابل 10^8 اتم ژرمنیم سبب می‌شود که مقاومت ژرمنیم از ۴۷ اهم به ۰/۳۵ اهم برسد.

در عمل برای استفاده از نیمه عایقها، تقریباً به‌طور کلی نیمه عایقهایی را که به آنها مقدار مشخصی ناخالصیهای بخصوص اضافه کرده‌اند به کار می‌برند. این ناخالصیها بر دو نوعند: دهنده الکترون n (عناصر ستون پنجم جدول تناوبی: N, P, As, Sb) و گیرنده الکترون P (عناصر ستون سوم جدول تناوبی: B, Al, Ga, In).

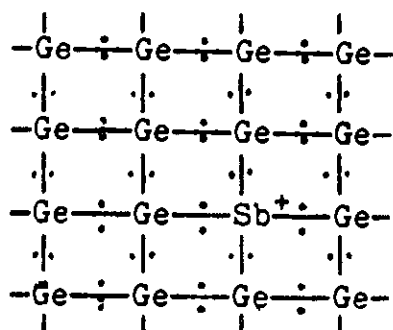
۱. نیمه رسانای نوع n :

فرض کنیم که ژرمنیم بسیار خالص داشته باشیم (کمتر از یک اتم ناخالصی به ازای 10^{11} اتم ژرمنیم). حال اگر به این ژرمنیم مقدار مشخصی آنتیموان اضافه کنیم (یک اتم آنتیموان به ازای 10^6 تا 10^9 اتم ژرمنیم) قطر یک اتم آنتیموان برابر با $2/8^\circ A$ و قطر اتم Ge برابر $2/4^\circ A$ است. اتمهای آنتیموان می‌توانند به‌سهولت در شبکه بلوری ژرمنیم خود را جا بدهند. آنتیموان در ستون پنجم جدول تناوبی قرار داشته و بنابراین ۵ الکترون در لایه ظرفیت دارد، پس یک الکترون نسبت به ژرمنیم اضافه‌تر دارد، در شبکه بلوری، یک اتم آنتیموان جای یک اتم ژرمنیم را اشغال می‌کند و ۴ الکترون به صورت کووالانس با چهار اتم مجاور خود به اشتراک می‌گذارد، در نتیجه به ازای هر اتم آنتیموان یک الکترون اضافه می‌ماند که به صورت الکترون آزاد در مدار شبکه بلوری قرار می‌گیرد و خود اتم آنتیموان به صورت یون مثبت Sb^+ تبدیل می‌شود. اتم آنتیموان را دهنده می‌نامند.

تمام اتمهای آنتیموان به صورت Sb^+ تبدیل شده و بدین ترتیب تعداد الکترونهاي آزاد در مدار بیشتر از زمانی است که ژرمنیم خالص است، یعنی خاصیت هدایت به مراتب بیشتر شده و در این حال الکترونها حامل اکثریت بار الکتریکی هستند شکل (۱۲-۵).

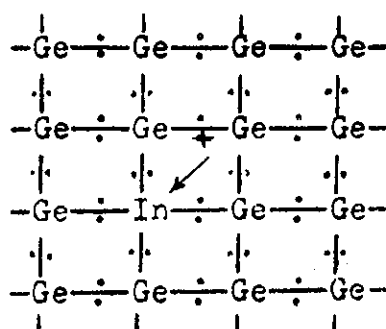
۲. نیمه رسانا نوع P

اگر این بار به جای آنتیموان، ناخالصی دیگری از نوع عناصر ستون سوم جدول تناوبی به ژرمنیم اضافه کنیم، مثلاً اندیم (In)، یک اتم اندیم ۳ الکترون روی لایه والانس دارد، موقعی



شکل (۵-۱۲) نیمه هادی نوع n (شبکه بلوری ژرمنیم توأم با آنتیموان)

که اتم In در شبکه بلوری ژرمنیم وارد می‌شود یک الکترون نسبت به ژرمنیم کم دارد و نمی‌تواند لایه ظرفیت را با ۸ الکترون مرتب کند. بنابراین، یک الکترون از اتم ژرمنیم مجاورش می‌گیرد و خود به صورت In^- تبدیل شده و یک حفره مثبت در روی قشر ظرفیت ژرمنیم مجاور باقی می‌گذرد.



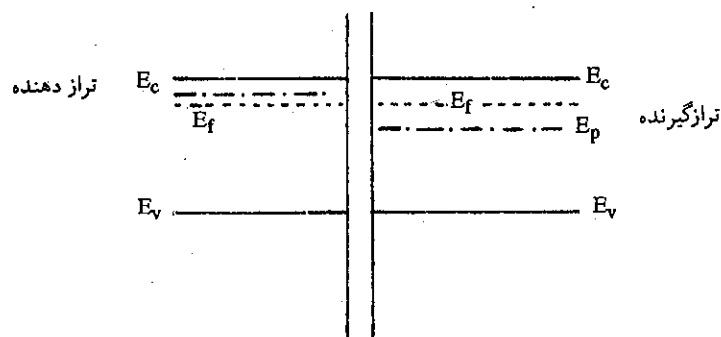
شکل (۵-۱۳) نیمه هادی نوع P (شبکه بلوری ژرمنیم توأم با اندیم)

در این حالت می‌گوییم اتم اندیم که یک الکترون گرفته گیرنده است، رسانایی به مراتب بیشتر شده و در این حال حفره‌ها حمل‌کننده حداکثر بار خواهند بود.

۳. نیمه رساناهای مزدوج (P-n) یا (n-P) یا اتصال Junction

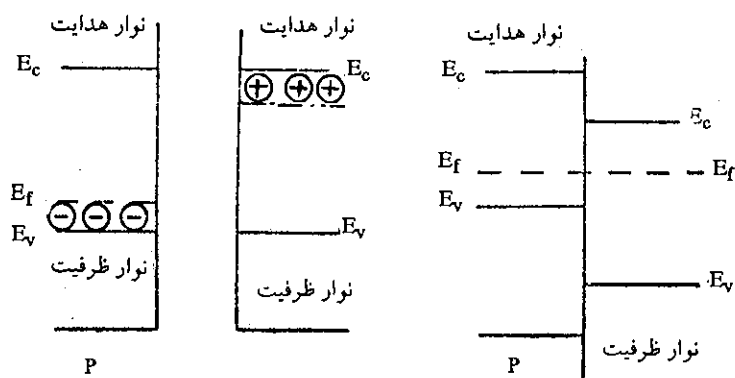
عبارتند از نیمه هادی نوع n و نوع P که بهم دیگر متصل شده‌اند، یا تک بلوری از ژرمنیم که یک طرف آن محتوی ناخالصیهایی از قبیل فسفر (P) و یا آنتیموان (Sb) «نیمه‌های نوع n» و سمت دیگر آن محتوی ناخالصیهایی از قبیل اندیم (In) و بر (B) و آلومینیم (Al) «نیمه هادیهای نوع P» است، بدین وسیله در داخل بلور بدون وجود اختلاف پتانسیل خارجی میدان الکتریکی شدیدی ایجاد می‌شود.

الکترونها از ناحیه n (دهنده) به ناحیه P (گیرنده) مهاجرت می‌کنند، به‌طوری‌که در تمام جهات اتصالهای چهارگانه در شبکه بلوری برقرار می‌شود و این عمل مهاجرت الکترونها



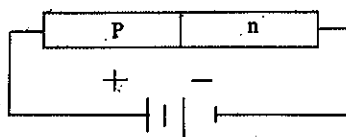
شکل (۵-۱۴) ترازهای مختلف نیمه هادیهای نوع n و p.

آنقدر ادامه پیدا می‌کند تا اینکه اختلاف پتانسیلی که در طرفین بلور ایجاد شده مانع حرکت الکترون‌ها شود، یعنی در این حال تراز انرژی نوار ممنوع در ناحیه گیرنده برابر با تراز انرژی نوار ممنوع در ناحیه دهنده می‌شود.



شکل (۵-۱۵) اتصال دو نیمه هادی و تحول ترازهای گیرنده و دهنده آنها.

در این حالت یک سد پتانسیل (Potential barrier) در ناحیه P ایجاد می‌شود و تمام الکترون‌ها جذب حفره‌های مثبت می‌شوند این ناحیه را ناحیه جبران گویند شکل (۵-۱۵) و در این ناحیه اختلاف پتانسیل خیلی زیاد است. این نوع نیمه هادی را Diode نامند، زیرا کار یک لامپ دو قطبی را می‌نمایند.

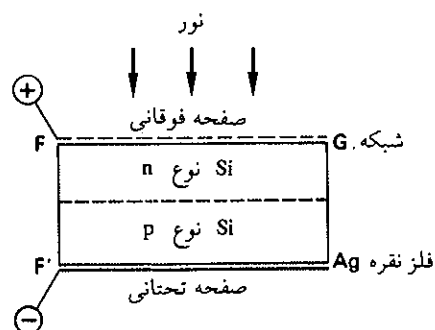


شکل (۵-۱۶) نیمه هادی مزدوج یا دیود.

از این نوع نیمه هادیها و نوعهای تحول یافته آنها به مقدار بسیار زیاد در مقیاس صنعتی

تهیه و در کلیه دستگاههای الکتریکی بکار برده می‌شوند، به نحوی که امروزه نیمه هادیهای مزدوج (ترانزیستورها) با حجم بسیار ناچیز خود به طور عمومی جانشین لامپهای بزرگ و حجیم دو و سه قطبی شده‌اند.

اتصال نیمه هادیهای نوع n بر روی نیمه‌هادی نوع P پیلی را به نام پیل نوری (photovoltaiques) تشکیل می‌دهد.



شکل (۱۷-۵) پیل نوری سیلیسیم

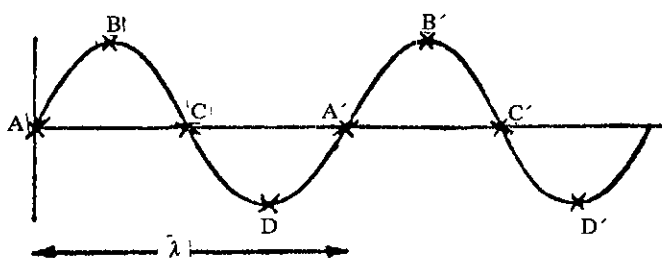
اصابت نور به صفحه فوقانی متشکل از نیمه هادی نوع n تولید الکترون نموده و شدت جریانی از مدار عبور می‌کند با قرار دادن تعداد بسیار زیادی از این پیل‌های نوری در کنار یکدیگر می‌توان شدت جریان قابل ملاحظه‌ای به وجود آورد. این پیل‌های نوری را نباید با پدیده فتو الکتریکی اشتباه کرد، مکانیسم آنها کاملاً متفاوت از هم می‌باشد. پیل‌های نوری را به خصوص در سفینه‌های فضایی برای تأمین انرژی دستگاههای گیرنده و فرستنده به کار می‌برند. در شکل زیر بخشی از پیل‌های خورشیدی سفینه فضایی ونوس ۳ روسها دیده می‌شود.



ت) پرتو X و ساختار بلورها

x - ray and Crystal Structure

شکست پرتو X به وسیله بلورها پدیده‌ای بسیار با اهمیت بوده و در اغلب موارد برای تعیین وضعیت اتمها در جامدات مورد استفاده قرار می‌گیرد. شکل (۵-۱۷) یک موج الکترومغناطیسی را در لحظه t و $t+dt$ نمایش می‌دهد. در این لحظه وضعیت ماکزیممهای موج به طور یکسان تغییر محل داده‌اند، به عبارت دیگر ماکزیممهای موج با سرعت C در واحد زمان منتشر می‌شوند. تعداد ماکزیممهای موج که در یک ثانیه به یک نقطه می‌رسند، عبارتست از ν که فرکانس یا بسامد موج نامیده می‌شود.



شکل (۵-۱۸) انتشار یک موج الکترومغناطیسی

$$\frac{C(\text{cm/sec})}{\nu(\text{cm/cycle})} = \nu(\text{cycle/sec})$$

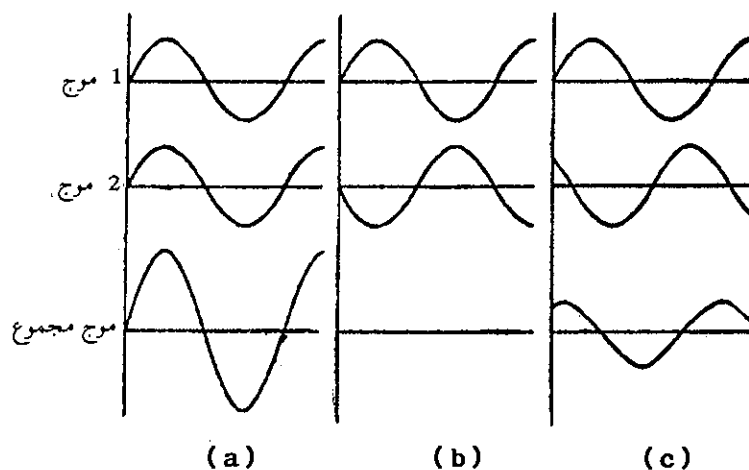
ارتفاع و یا ماکزیمم موج را دامنه یا Amplitude و فاصله بین دو ماکزیمم را طول موج نامند. امواج الکترومغناطیسی شامل نورهای قابل رؤیت، زیر قرمز و فرابنفش و همچنین امواج رادیویی و پرتوهای γ و X می‌گردد. این امواج الکترومغناطیسی که تأثیرات متفاوتی بر روی ماده دارند همه در خلأ با سرعت ثابت $C = 2.98 \times 10^{10} \text{ cm/sec}$ منتشر می‌شوند، اختلاف آنها مربوط به طول موج و یا فرکانس است. امواج رادیویی طول موجی در حدود سانتیمتر تا چندین متر دارند و حال آنکه نورهای مرئی طول موجی مابین 7×10^{-5} تا 4×10^{-6} سانتیمتر دارند. مشخصات امواج مختلف در جدول (۵-۳) گنجانده شده است.

10^{-11}	10^{-9}	10^{-7}	10^{-5}	10^{-2}	10^{-1}	10	10^3	10^5	10^7
طول موج	طول موج بلند	طول موج متوسط	طول موج کوتاه	رادار	مادون قرمز	نور مرئی بنفش	پرتو X	پرتو γ	
امواج رادیویی									
فرکانس									
ثانیه / سیکل									
3×10^{21}	3×10^{17}	3×10^{13}	3×10^9						

(a) تداخل دو موج Wave interference

شدت یک پرتو الکترومغناطیسی متناسب با مربع دامنه (ماکزیمم) موج می‌باشد. اگر مطابق شکل (۵-۱۹) دو موج که ماکزیمم آنها با یکدیگر همزمان و یا به عبارت دیگر هم‌فاز باشند با یکدیگر متحد شوند، میدان الکترومغناطیسی حاصل افزایشی بوده و تولید میدانی به شدت بیشتر می‌نماید. این افزایش را که می‌توان با در نظر گرفتن شدت پرتو مجسم نمود، تداخل سازنده یا Constructive interference گویند.

از طرف دیگر اگر دو موج وضعیت یکسان نداشته باشند مثلاً یکی از موجها زمانی به ماکزیمم مثبت خود برسد که دیگری ماکزیمم منفی باشد، این دو موج را در فاز مخالف گویند و در این حالت از اتحاد این دو موج میدانهای الکتریکی و مغناطیسی همدیگر را خنثی می‌نمایند و دو موج شدتی نخواهند داشت.



شکل (۵-۱۹) اتحاد موجها (a) دو موج هم‌فاز (b) دو موج در فاز مخالف (c) دو موج با فازهای متفاوت

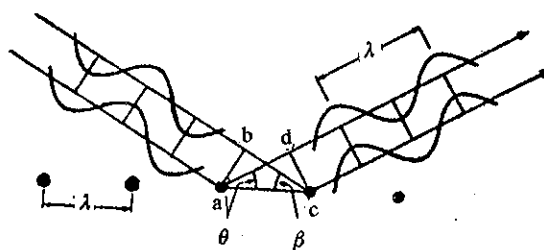
(b) بازتاب پرتو X

مادامی که پرتو نورانی از یک ساختار تناوبی^۱ یعنی آرایشی که در آن یک یا دو عضو اصلی مرتباً تکرار می‌شود عبور می‌نمایند، نمودار یا تصویری از پرتو X حاصل می‌شود. برای تهیه تصویر و یا نمودار مشخص، باید فاصله بین اتمها تقریباً برابر با طول موج پرتو مورد استفاده باشد. یک شبکه بلوری، ساختاری تناوبی و سه بعدی داشته و فاصله بین اتمهایش تقریباً در حدود 10^{-8} سانتیمتر است. بنابراین برای به دست آوردن تصویر شکست، باید از پرتو X که طول موجش تقریباً در حدود 10^{-8} سانتیمتر است استفاده نمود.

موقعی که پرتوهای X به طول موج λ به یک ردیف از اتمها (که در صفحه قرار دارند) می‌خورند، بازتابی برابر با زاویه θ تحمل خواهند کرد. اگر اختلاف در مسیر پرتوها مضرب صحیحی از طول موج باشد، پرتوهای بازتاب یافته در موقع برخورد به دستگاه تشخیص

۱. آرایش کلیه بلورها تناوبی است. زیرا اتمها، مولکولها و یا یونها پی‌درپی در وضعیت مشابه و معینی قرار می‌گیرند.

شدتی ماکزیمم خواهند داشت، یعنی در این حالت موجها هم فاز خواهند بود. بنابر شکل (۵-۲۰) اختلاف مسیر پرتوها در موقع برخورد به یک ردیف از اتمهای بلور برابر با $ad-bc$ می باشد و این مقدار باید برابر با $n\lambda$ باشد که در آن n مضربی صحیح مانند ۳، ۲، ۱، ۰ و... است.



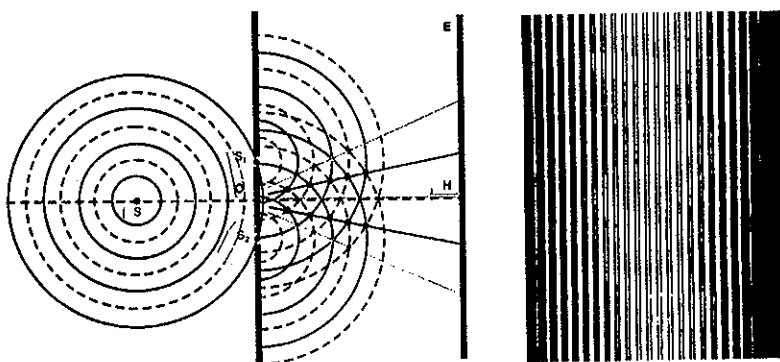
شکل (۵-۲۰) بازتاب پرتوهای X توسط یک دسته از اتمهای سطحی بلور

$$ad-bc = n\lambda \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

$$\frac{bc}{h} = \cos \beta \quad \frac{ad}{h} = \cos \theta$$

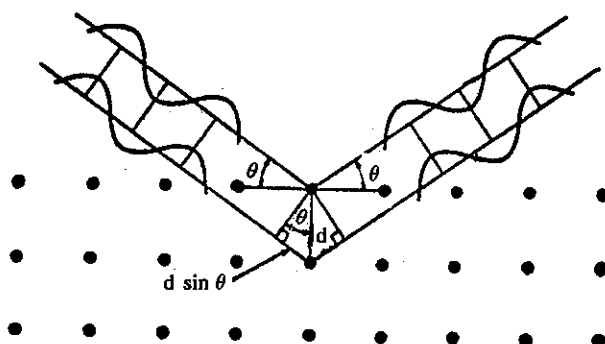
$$ad - bc = h(\cos \theta - \cos \beta) = n\lambda$$

به ازای $n = 0$ زاویه $\theta = \beta$ در نتیجه موقعی که زاویه تابش و زاویه بازتاب باهم برابر هستند، دستگاه تشخیص شدت ماکزیممی را نشان می دهد. توجیه این امر این است که به علت تناوبی بودن شبکه بلوری، یک صفحه از اتمها، یک دسته از پرتوهای X را بازتاب خواهند کرد (تقریباً شبیه یک آینه که نور مرئی را بازتاب می کند). با وجود این یک صفحه از اتمها فقط یک دسته محدودی از پرتوهای X را بازتاب می دهد و بنابراین شدت پرتوهای بازتاب یافته، جزئی از شدت پرتوهای تابیده شده است. برای به دست آوردن تصویری



آزمایش ینگ Young: نورهای منبع S از دو شکاف S_1 و S_2 به صفحه حساس E تابیده می شوند در نقطه H نورها ماکزیمم شدت خود را دارند خطوط روشن محل اتحاد امواج است. موقعی که نورها هم فاز هستند بر روی صفحه حساس خطوط روشن را ایجاد می کنند. مادامیکه دو فاز مخالف هم هستند خطوط سیاه را به وجود می آورند (b) خطوط نیمه روشن در بین خطوط سیاه مربوط به امواجی است که فازهای متفاوت از هم دارند (c)

مشخص باید شرایط قانع کننده دیگری را فراهم نمود. موجهای بازتاب یافته حاصل از برخورد پرتوها با اتمهایی که در صفحات پی در پی و موازی قرار گرفته اند، باید در موقع برخورد با دستگاه تشخیص هم فاز باشد، تا شدت ماکزیمم یا تصویر مشخصی حاصل شود.



شکل (۵-۲۱) بازتاب پرتوی X در اثر برخورد با صفحات پی در پی اتمها.

شکل (۵-۲۱) شرط رسیدن به شدت ماکزیمم را مشخص می کند. برای اینکه موجها در موقع برخورد به دستگاه تشخیص هم فاز باشند باید اختلاف مسیر آنها برابر با مضرب صحیحی از طول موج یعنی $n\lambda$ باشد که در آن n عدد کاملی است. به کمک شکل (۵-۲۱) مشخص می شود که اختلاف مسیر برای دو موج برابر $2d\sin\theta$ است که در آن d عبارتست از فاصله دو صفحه از اتمهای پی در پی و از آنجا:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

همانطور که قبلاً گفته شد رابطه $n\lambda = 2d\sin\theta$ رابطه براگ^۱ نامیده می شود. در مورد تشخیص ساختار بلوری اجسام، از پرتو X به طول موج مشخص استفاده می کنند. در نتیجه با اندازه گیری زاویه انحراف و شدت پرتوها در موقع برخورد به دستگاه تشخیص، فاصله بین اتمها یا d مشخص خواهد شد.

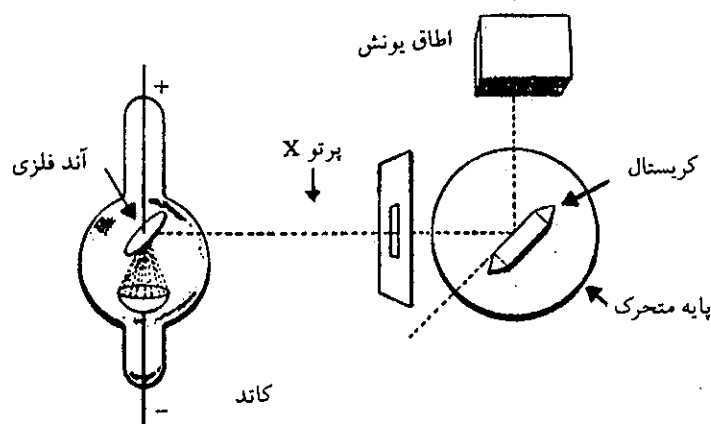
قبلاً گفته شد که موزلی Moseley با دانستن فاصله d و اندازه گیری شدت و زاویه بازتاب، طول موج پرتو X مشخص کننده عناصر را اندازه گرفت.

در موقع برخورد پرتو X با ساختار تناوبی یک صفحه از اتمها، زاویه تابش اگر برابر با زاویه بازتاب باشد، شدت ماکزیمم حاصل می شود. در مورد صفحات پی در پی نیز باید فاصله صفحات از هم تناوبی و یا به عبارت دیگر یکسان باشد وگرنه تصویر مشخصی حاصل نخواهد شد و به همین علت است که در مورد مایعات رابطه فوق بدون ارزش است زیرا اتمها در یک مایع به صورت نامنظم قرار گرفته اند (در مورد یک جسم آمورف نیز رابطه فوق فاقد ارزش است).

۱. انگلستان (1862-1942) Bragg (William Henry)

انگلستان (1890-1971) Bragg (William Lawrence)

براک پدر و پسر می باشند. هر دو عضو انجمن سلطنتی لندن و عضو افتخاری آکادمی علوم پاریس بودند. ساختار بلورها و به خصوص آلیاژها را به کمک پرتو X مشخص نموده اند و فرمول $n\lambda = 2d\sin\theta$ به نام آنها مشهور است در سال ۱۹۱۵ هر دو برنده جایزه نوبل فیزیک شدند.



شکل (۲۲-۵) تصویری از دستگاه طیف نگار پرتو X براگ (Bragg).

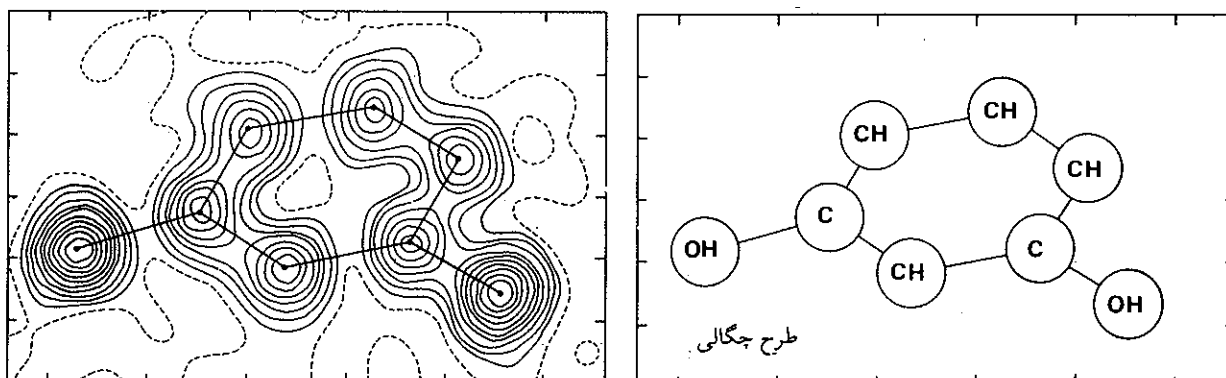
پرتوهای X با طول موج یکسان (تکفام) که از برخورد الکترون منتشره از کاتد به یک آند فلزی مشخص حاصل می‌شوند به بلوری که بر روی یک پایه متحرک قرار گرفته می‌تابند. شکل (۲۲-۵)، پرتوهای بازتاب یافته به دستگاه تشخیص D که یک اتاق یونش می‌باشد تابانده می‌شوند. موقعی که بلور را در وضعیت نامشخصی قرار داده‌ایم، مقدار جزئی از پرتوها بازتاب پیدا می‌کنند و اتاق یونش شدت ضعیفی را نشان می‌دهد. برای اینکه قسمت اعظم پرتوها بعد از عبور از بلور به اتاق یونش برسند باید شرط براگ تأمین شود، لذا باید آنقدر بلور را تغییر محل داد تا در اتاق یونش ماکزیم شدت احساس شود. در این حالت پرتوهای X به صفحات پی‌درپی آنها اصابت کرده و بازتاب می‌یابند. در این حال زاویه انحراف θ مشخص می‌شود، حال چنانچه بلور را تغییر محل دهیم شدت پرتوها در اتاق یونش کمتر احساس می‌شود، تا باز به ازای وضعیت مشخص دیگری از بلور، شدت به ماکزیم خواهد رسید. در این حال زاویه انحراف θ خواهد شد و اگر باز عمل را تکرار کنیم چندین زاویه انحراف دیگر مشخص خواهند شد. به‌طور کلی هر کدام از زوایا، صفحات پی‌درپی را در سه بعد مشخص می‌کنند. با وجود این صفحه‌ای که در آن تعداد آنها بیشتر باشد مقدار زیادتری از پرتوهای X را بازتاب خواهند داد.

c) پرتو X و چگالی الکترونی

اندازه زاویه بازتاب و استفاده از رابطه براگ، اجازه می‌دهد که فاصله بین صفحات را در یک شبکه بلوری، مشخص نماییم. البته در این تحقیق فرض می‌نماییم که صفحات شبکه‌ای آنها، از نقاط مشابه‌ای تشکیل یافته‌اند و قادرند پرتوهای X را منکسر کنند (بدون در نظر گرفتن ساختار واقعی هریک از این نقاط). در حقیقت نقاط شبکه بلوری، اتم یا مولکول و یا دسته‌ای از مولکولها می‌باشند که دارای آرایش ساختاری کم و بیش پیچیده بوده و هر کدام به وسیله الکترونها احاطه شده‌اند. در واقع این الکترونها هستند که سبب شکست پرتوهای X می‌شوند. بنابراین، شدت شکست پرتوهای X و یا شدت جریان حاصله در اتاق یونش، بستگی به تعداد و توزیع الکترون در نقاط مختلف شبکه بلوری دارد. توزیع الکترونها در

اطراف نقاط شبکه بلوری، بستگی به نوع آرایش مولکول و یا اتمی که این نقاط بلور را اشغال کرده دارد. بدین ترتیب با مطالعه زاویه شکست و شدت پرتوهای شکسته شده نه تنها آرایش ساختمانی بلور مشخص می‌شود، بلکه آرایش الکترونی فرد فرد اتمها و یا مولکولهای تشکیل دهنده بلور نیز مشخص خواهد شد.

به کمک دستگاههای دقیق و روشهای حساس امکان دارد تصویرهایی از چگالی الکترونی در مولکولهای پیچیده و بلوری شکل به دست آورد. شکل (۵-۲۳) آرایش مولکول رزورسینول $C_6H_4(OH)_2$ را که به کمک شکست پرتو X حاصل شده، نمایش می‌دهد. منحنیهای موجود در این شکل خطوط چگالی متوسط و ثابت الکترونی را نشان می‌دهند و در واقع به نحوی غیرقابل انکار آرایش هندسی مولکول را به صورت زیر مشخص می‌نمایند، یعنی تمام اتمها در یک صفحه قرار گرفته‌اند.



شکل (۵-۲۳) طرح چگالی الکترونی رزورسینول خطوط منقطع عبارتست از ۰/۵ بار الکترون در یک آنگسترم مربع.

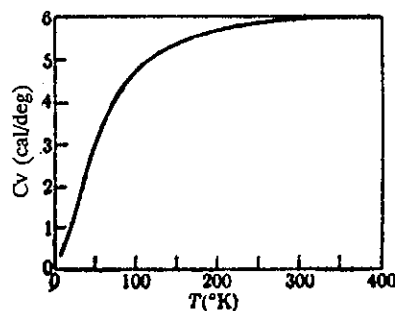
طرحهای چگالی الکترونی حاصل از انعکاس پرتو X، طول پیوند و زاویه پیوند ترکیبات مختلف را به دست می‌دهند.

یکی از نتایج جالب حاصل شده از مطالعه شکست پرتوهای X تعیین عدد آوگادرو است. به کمک پرتوهای X با طول موج ثابت و مشخص، فاصله بین صفحات بلور را تعیین می‌کنند و با دانستن فاصله بین اتمها در یک بلور به حجم مشخص می‌توان حجم یک مولکول و یا یک اتم بلور را تعیین نمود. حال اگر حجم یک مول از بلور را تقسیم بر حجم یک مولکول و یا یک اتم بلور بنماییم، عدد آوگادرو به دست می‌آید.

ث) خواص گرمایی جامدات Thermal properties of solids

بنابر قانون دولن و پتی (Dulong and Petit) ظرفیت گرمایی یک اتم گرم از عنصر جامد تقریباً در حدود $6/3 \text{ cal/}^\circ\text{C}$ است. تجربه نشان می‌دهد که این قانون منحصر به عناصر تنها نبوده، بلکه در مورد جامدات مرکب نیز ظرفیت گرمایی در حدود $6 \text{ cal/}^\circ\text{C mole}$ می‌باشد. ولی باید به خاطر داشت که این قانون استثنائاتی هم دارد. در درجه حرارت عادی ظرفیت گرمایی خیلی از مواد ضعیفتر از مقدار گفته شده در فوق است. این مواد استثنایی، بلورهایی هستند که از اتمهای سبک نظیر بور و کربن و بریلیم تشکیل شده، که سخت بوده و

نقطه ذوب خیلی بالا دارند. به علاوه قانون دولن و پتی در درجات حرارت بالا قابل اجرا برای مواد مرکب می باشد. چیزی که از این عبارت نتیجه می شود این است که ظرفیت گرمایی یک جامد ثابت نیست بلکه بر حسب درجه حرارت متغیر است و یا به عبارت بهتر ظرفیت گرمایی جامدات، تابع درجه حرارت است. منحنی تغییرات ظرفیت گرمایی در حجم ثابت بر حسب درجه حرارت در شکل (۵-۲۴) نمایش داده شده است. در صفر مطلق ظرفیت گرمایی تمام مواد صفر است. بتدریج که درجه حرارت اضافه می شود ظرفیت گرمایی افزایش یافته ولی سرعت این افزایش بر حسب نوع ماده متفاوت است و بالاخره در درجه حرارت های بالا، ظرفیت گرمایی کلیه مواد $6/3$ کالری بر درجه به ازای هر مول ساده خواهد شد. در سال ۱۹۰۵ اشتاین علت تغییرات ظرفیت گرمایی را بر حسب درجه حرارت تفسیر کرد و در واقع تفسیر اشتاین سبب اعتبار فرضیه کوانتایی پلانک گردید.



شکل (۵-۲۴) ظرفیت گرمایی نقره در حجم ثابت.

ج) نقایص یک بلور

در یک ترکیب بلوری که تشکیل آن از معادله شیمیایی صحیح Stoichiometry پیروی می کند، تعداد یونهای مثبت و منفی عیناً برابر با نسبت به کار برده شده در فرمول شیمیایی است، با وجود این در چنین بلوری دو نوع نقص ایجاد می شود، که نقایص شوتهکی Schottky و فرانکل Frenkel نامیده می شوند.

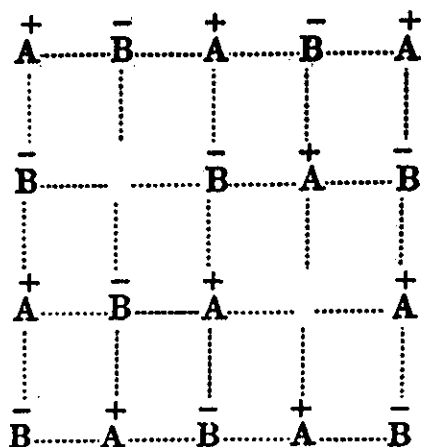
در صفر درجه مطلق اتمها و یونهای یک بلور سعی دارند با نظم کامل در کنار یکدیگر قرار گیرند. بتدریج که درجه حرارت اضافه می شود یونهای موجود در بلور تمایل به ترک محل خود پیدا می کنند. احتمال مهاجرت یونها در شبکه بلوری متناسب با درجه حرارت است، همین تغییر محل یونها را عیب یا نقص بلور گویند. چون این عمل متناسب با درجه حرارت و یا متناسب با درجه بی نظمی (Entropy) است، لذا عیب به وجود آمده را غالباً نقص ترمودینامیکی نامند. تعداد یونهای جا به جا شده (n) در هر سانتیمتر مکعب بلور را به وسیله فرمول توزیع آماری بولتسمان Boltzmann مشخص می نمایند.

$$n = N e^{-W/2KT}$$

که در آن N تعداد اتمها یا یونها در هر سانتیمتر مکعب، W انرژی لازم برای به وجود آوردن یک عیب، K ثابت بولتسمان برای گازهای کامل و بالاخره T درجه حرارت و e پایه نپرین و برابر با $2/73$ است.

(a) نقص شوتکی Schottky:

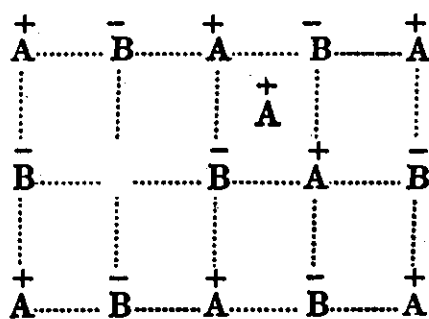
مادامی که یک یون مثبت و یک یون منفی در داخل بلور تغییر محل می‌دهند، یک جفت حفره در شبکه بلوری تشکیل خواهد شد شکل (۵-۲۵). چنین نقصی اغلب در ترکیبات یونی که عدد کوردیناسیون بزرگ داشته و ابعاد یونهای مثبت و منفی تقریباً مشابه هستند به وجود می‌آید، نظیر NaCl و CaCl.



شکل (۵-۲۵) نقص شوتکی

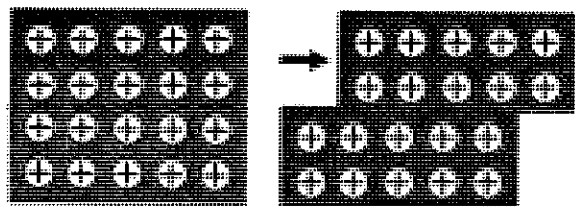
(b) نقص فرانکل Frenkel:

عبارتست از انتقال یک یون از محل اصلی خود به بین یونهای دیگر. در محل یون جابه‌جا شده یک حفره باقی می‌ماند و حال آنکه یون مزبور در بین صفحات یونها قرار خواهد گرفت شکل (۵-۲۶).

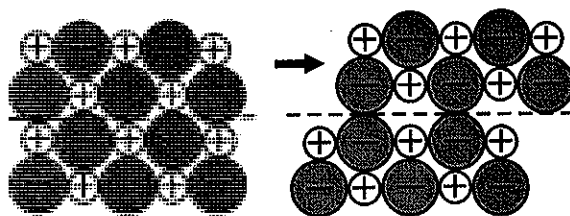


شکل (۵-۲۶) نقص فرانکل

این نوع نقایص در بلورهایی به وجود می‌آید که ابعاد یونهای مثبت و منفی تشکیل دهنده آنها متفاوت است (به خصوص در حالتی که یونهای مثبت به مراتب کوچکتر از یونهای منفی باشد نقص فرانکل در بلور بهتر ظاهر می‌شود). وجود معایب فوق در بلورها رسانایی الکتریکی مختصری را سبب می‌شود.



تغییر شکل ایجاد شده در یک فلز بوسیله نیروی $\vec{F}$ نقصی در بلورها به وجود نمی‌آورد و نیروی دافعه‌ای ایجاد نمی‌گردد.



تغییر شکل ایجاد شده در بلور یونی پس از اعمال فشار $\vec{F}$ نیروی دافعه‌ای در بین یونها ایجاد می‌کند و شبکه بلورین از هم گسیخته می‌گردد.

۲-۵ شیمی فضایی

الف) ترکیبات شیمیایی شبکه‌ها و سیستم‌های بلوری

طبیعت ترکیب شیمیایی هرچه که می‌خواهد باشد، به هر صورت از اجتماع اتمها یا یونها و یا مولکولها درست شده است. مسئله اصلی توزیع فضایی اتمها و الکترونهاست که همدیگر را احاطه کرده و توصیف پراکندگی آنها در فضا، شیمی فضایی نامیده می‌شود. توزیع اتمها و الکترونها نه تنها بستگی به طبیعت آنها بلکه همچنین وابسته به نیروی اعمال شده بین اتم و حوالی الکترونی آن دارد، یعنی طبیعت نیروی پیوند شیمیایی که غالباً از نوع نیروهای الکترواستاتیک می‌باشند.

در آغاز این بخش ساختار اجسام جامد متبلور شده را که غالباً به وسیله شکلهای چند وجهی مشخص می‌شوند که حتی می‌توان آنها را با چشم دید، مطالعه می‌نماییم. این شکلهای معمولاً به وسیله صفحات مسطحی که عناصر در آن تقارن مشخص دارند محدود شده‌اند. بلور شناسی کلاسیک از مدتها قبل دسته‌بندی انواع مختلف بلورها را برحسب تقارن چرخشی شکل خارجی آنها طبقه‌بندی کرده است. برحسب چگونگی گروه‌بندی عوامل تقارن، می‌توان تا حد ممکن دسته‌بندی تقارنی متفاوت از هم به دست آورد.

بنابر مرکزها، محورها و یا وجوه ۳۲ دسته‌بندی تقارنی در بلورها تشخیص داده می‌شود. باوجود این می‌توان این ۳۲ دسته را در ۷ سیستم بلوری براساس شماره و محور تقارن تنظیم نمود. یک محور تقارن را از درجه n گویند اگر شکل آن بعد از $\frac{360}{n}$ چرخش حول محور تغییر نکرده باشد. محورهای تقارن را با علامت n نمایش می‌دهند. $n=2$ محور از مرتبه ۲ و $n=3$ از مرتبه ۳ و $n=4$ از مرتبه ۴ و... می‌باشند. در جدول (۴-۵) مشخصات هفت سیستم مختلف گنجانده شده است.

نوع سیستم	عوامل تقارن محور، مرکز	چند وجهی موردنظر یا شکل ابتدایی آنها	نمونه
۱ Cubique	$2\Lambda_4, 4\Lambda_3, 6\Lambda_2$	مکعب هشت وجهی چهاروجهی { اشکال مشتق از آن	NaCl CaO
۲ Hexagonal	$1\Lambda_6, 6\Lambda_2$	منشور قائم با قاعده شش وجهی منظم	گرافیت ZnS (زرتیت)
۳ Quadratique	$1\Lambda_4, 4\Lambda_2$	منشور قائم با قاعده مربع	Sn (سفید) TiO ₂
۴ Rhomboédrique	$1\Lambda_3, 3\Lambda_2$	متوازی‌السطوح با شش وجه لوزی شکل	کلسیت CaCO ₃ Al ₂ O ₃ (نوع α)
۵ Orthorhombique	$2\Lambda_2$	منشور قائم با قاعده لوزی	(نوع مختلف منشوری) S BaSO ₄
۶ Monoclinique	$1\Lambda_2$	منشور خمیده با قاعده مربع مستطیل	FeSO ₄ و ۷H ₂ O (نوع منشوری) S
۷ Triclinique	یک مرکز تقارن	متوازی‌السطوح به هر شکل که باشد	CuSO ₄ و ۵H ₂ O

جدول (۴-۵) مشخصات هفت سیستم مختلف منتج از دسته‌بندی براوه

در سال ۱۸۴۰ براوه (Bravais)^۱ فرضیه‌ای بیان کرد که مطابق آن می‌باید شکل هندسی سیستم مورد نظر به توزیع فضایی اتمهای آن ارتباط داده شود، یونها یا مولکولها در رئوس و یا روی کره‌های شبکه‌ای در سه بُعد قرار گیرند. تکرار شکل فضایی منظم یک گروه از اتمها که انگیزه یا واحد تکراری بلور (Motif Creistallin) نامیده می‌شود از اهم فرضیه براوه می‌باشد. (تکرار شکل فضایی یا انگیزه تبلور را در اینجا موتیف motif گوئیم). تکرار موتیف به وسیله سه بردار $\vec{a} = \vec{OA}$ ، $\vec{b} = \vec{OB}$ ، $\vec{c} = \vec{OC}$ که ارزش آنها در حدود ابعاد اتمی یعنی حدود چند آنگسترم (10^{-8} m) است مشخص می‌گردد. متوازی‌السطوحی که به وسیله این سه بردار تشکیل شده حلقه‌های بلورین یا (Maille Cristalline) نامیده می‌شود. حلقه‌های بلورین، تمام واحدهای تکراری را دربردارند، اتمها می‌توانند در مبدأ مختصات O یا روی سه وجه مجاور و یا روی سه یال مجاور به هم (دو وجه مجاور) قرار گیرند. بینهایت بودن تعداد انتقالات $m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ فضای بلور را مملو از انگیزه‌های مشابه با واحدهای تکراری واقع در محلهای مشابه می‌نماید. مجموعه اینها شبکه فضایی متشکل از صفحه‌های پر شده از کره‌ها است که آنها را صفحه‌های مشبک یا (Reticulaire) گویند. فرضیه براوه در سال ۱۹۱۲ به وسیله وُن لاو Von.Lave به نحو بسیار شایسته‌ای بعد از اکتشاف پرتو X مورد تأیید قرار گرفت. کوتاه زمانی بعد براگها Braggs با تابش دسته‌ای از پرتوهای X و شکست آن بر روی بلورها فاصله بین صفحه‌های مشبک را اندازه گرفتند (مراجعه شود به صفحه ۲۱۵) اشکال (۲۰-۵ و ۲۱-۵) با اندازه گیری d برای جهت‌های مختلف بلور (یا صفحه‌های مشبک Reticulaire در محورهای مختلف) می‌توان شبکه بلوری ماده مورد آزمایش را مشخص نمود. روشهای جدیدتری نیز اخیراً برای تشخیص ساختار شبکه‌های بلوری به کار برده می‌شوند. تحقیقات دقیق بر روی تعداد بسیاری از انواع شبکه‌های بلوری با روش براگ و با روشهای جدید، امکان تشخیص ساختار ۱۴ شبکه مختلف از طبقه‌بندی‌های براوه را به دست داده است. و می‌توان نشان داد که از ۷ سیستم بلورین و شکل ابتدایی آنها چندین نوع طبقه‌بندی فرعی برای برخی از سیستمها به وجود آورد.

(۱) توزیع ساده: ذرات یا اتمها در رئوس شکل بلورین قرار دارند این نوع توزیع را با P یعنی ابتدایی (Primitive) مشخص می‌کنند.

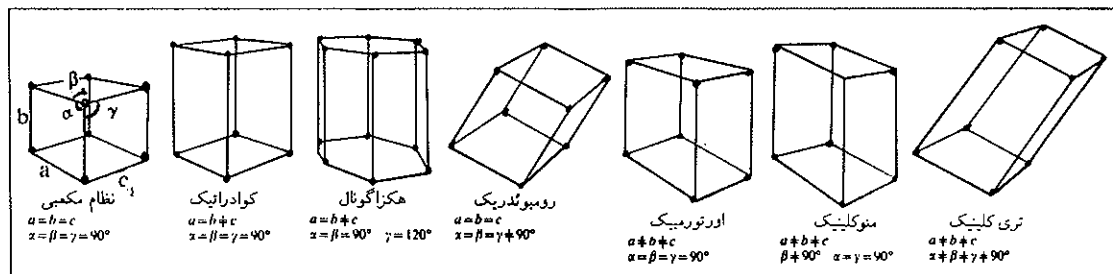
(۲) توزیع مرکزدار: ذرات یا اتمها در رئوس و مرکز شکل بلورین قرار دارند این نوع توزیع را I گویند. (حرف I از واژه آلمانی Innerzentrier یعنی مرکزدار گرفته شده است).

(۳) توزیع دو وجه مرکزدار: اتمها در رئوس و در مرکز دو وجه قاعده قرار گرفته‌اند. این نوع توزیع را C گویند. (C از واژه فرانسوی Centre اقتباس شده است).

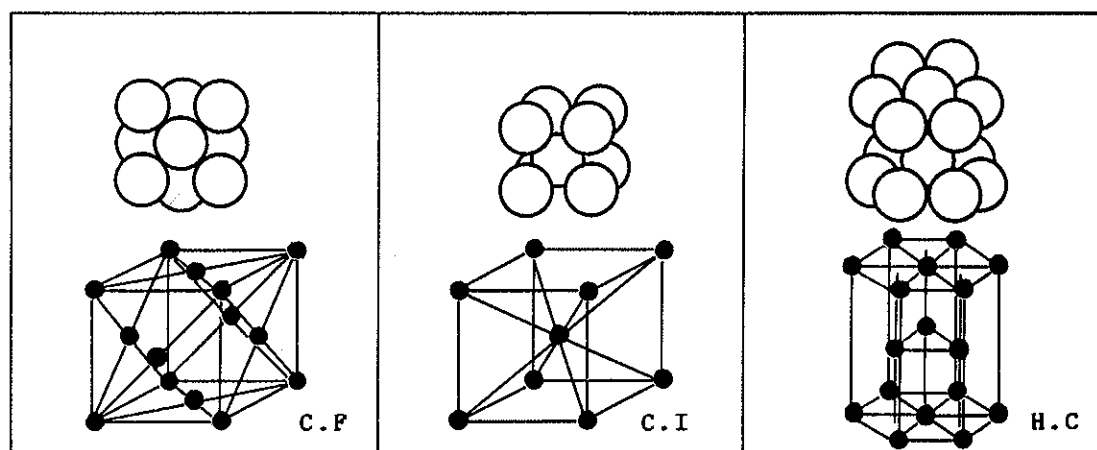
(۴) توزیع وجوه مرکزدار: ذرات و یا اتمها در رئوس و در مرکز کلیه وجوه قرار دارند این نوع توزیع را با F (یعنی face Centre) مشخص می‌کنند.

شبکه‌های بلوری بسیار متداول عبارتند از مکعبی مرکزدار CI (علامت Cubique). شبکه‌های بلوری با وجوه مرکزدار که به CF نمایش می‌دهند و بالاخره شش وجوه فشرده که به صورت HC نمایش می‌دهند، دسته اخیر نادرتر از دستجات قبلی است. در شکل (۲۷-۵) انواع سیستمهای بلوری در شکل ابتدایی آنها یعنی P نمایش داده شده است و در شکل (۲۸-۵) سه نوع شبکه فوق به انضمام شکل فشرده آنها نمایش داده شده است. جدول

(۵-۵) نمونه‌ای از فلزات را که در یکی از انواع سه شبکه بلوری فوق متبلور می‌شوند مشخص می‌کند.



شکل (۵-۲۷) توزیع ساده یا شکل ابتدایی بلورها (P) کلیه آنها یا یونها در رئوس شکل بلورین قرار دارند. در این شکل ۷ دسته بلورهای طبقه‌بندی شده به وسیله برآه که مشخصات آنها در جدول (۵-۴) داده شده است، دیده می‌شوند.



شکل (۵-۲۸) سه نوع شبکه بلورین، اغلب فلزات در یکی از این سه سیستم متبلور می‌شوند. فلزات نجیب از نوع طلا، پلاتین و نقره در شبکه C.F فلزات قلیایی در شبکه C.I و بالاخره عناصر محدودی در شبکه H.C تبلور حاصل می‌کنند.

آهن Fe	پلاتین Pt	نیکل Ni	آلمینیوم Al	طلا Au	نقره Ag	مس Cu	ساختار مکعبی با سطوح مرکزدار C.F
آهن Fe			سزیم Cs	پتاسیم K	سدیم Na		ساختار مکعبی مرکزدار C.I
کبالت Co			کلسیم Cd	روی Zn	منیزیم Mg		ساختار شش وجهی فشرده H.C

جدول (۵-۵) نمونه‌هایی از فلزات و سیستم تبلور آنها

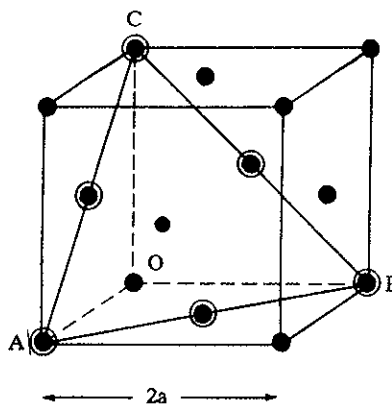
ب) شیمی فضایی فلزات خالص

ساختار بلوری C.I، C.F، HC در فلزاتی مشابه Fe نوع α ، γ و Al و Mg: به طور کلی فلزات به علت داشتن رسانایی الکتریکی و گرمایی که منتج از ساختار شبکه بلورین آنهاست و داشتن برخی اختصاصات مکانیکی (مقاومت، قابلیت مفتول شدن و قابلیت کشش) متفاوت از شبه فلزات می باشند. تعداد آنها ۷۵ در بین ۱۰۸ عنصر شناخته شده است. ساختار بلوری آنها از چند استثنا گذشته (منگنز و اورانیم) همه در شبکه های فشرده نظیر C.I، C.F، HC متبلور می شوند. دلیل داشتن چنین آرایشی در فلزات همانطور که قبلاً گفته شد داشتن الکترونهاى متحرک که متعلق به اتم مشخص و معینی نبوده و در اطراف تمام اتمها تقریباً آزادانه حرکت دارند می باشد. نیروی اتصال بلورهای فلزی به طور یکنواخت در تمام جهات اثر داشته و بنابراین توزیع فضایی آنها بسیار قرینه و بسیار فشرده و در نتیجه مقاومت مکانیکی بسیار زیاد دارند.

ا) آرایش C.F:

نمونه چنین آرایشی در شکل (۲۹-۵) داده شده است. هر واحد از شبکه به صورت مکعبی با اضلاع $2a$ معرفی شده است. واحد تکراری شامل ۴ اتم یعنی $(3+1)$ است. زیرا در رئوس ۸ اتم قرار گرفته و هریک از آنها با یک مکعب دیگر مجاور است لذا ۸ مجاور وجود دارد و از آنجا $\frac{1}{8} \times 8 = 1$ یعنی یک اتم مربوط به هر مکعب خواهد بود. از طرف دیگر چون در مرکز ۶ وجه هر مکعب، ۶ اتم و وجه مشترک بین دو مکعب است لذا $\frac{1}{2} \times 6 = 3$. در مثلث ABC اگر شعاع فضایی اتمها باشد رابطه آن با اضلاع مکعب برابر با

$$R = a \frac{\sqrt{2}}{2}$$



شکل (۲۹-۵) شبکه C.F.

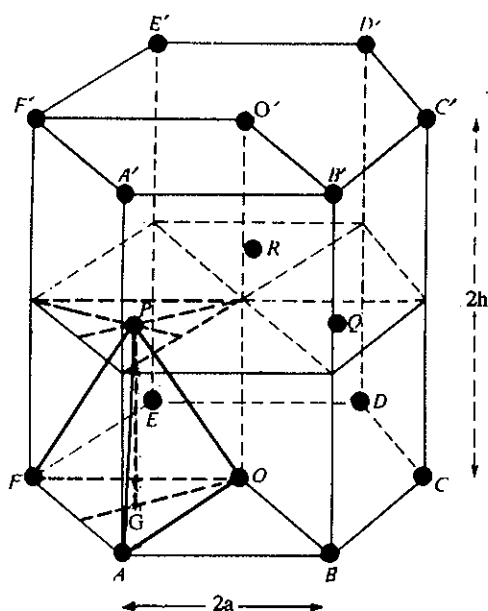
خواهد بود و چگالی پرشوندگی یا چگالی فشرده گی (compacity) که به وسیله ξ (زتا Dzeta) نمایش داده می شود عبارتست از نسبت حجم اشغال شده به وسیله هر اتم بخش بر حجم شبکه و چون ۴ اتم کروی متعلق به هر واحد تکراری می باشد از آنجا خواهیم داشت:

$$\xi = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{\pi \sqrt{2}}{2} \approx 0.74$$

در فلزات عناصر حدواسط (transition) این نوع آرایش بلوری بیشتر دیده می‌شود. Pt ، Ir ، Pd ، Rh ، Ni ، Co ، Fe ، Ag ، Au ، Pb ، Ap دیده می‌شود.

یادآوری: می‌توان جرم حجمی ρ بلور را به حجم $V = \frac{M}{\rho}$ آن در شبکه بلوری ربط داد. اگر N عدد آووگادرو و M جرم یک مول از بلور باشد، برای شبکه C.F با توجه به اینکه واحد تکراری شامل ۴ اتم است خواهیم داشت $N\rho V = 4M$.

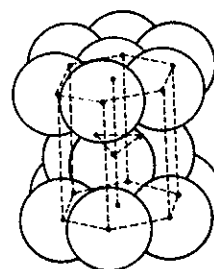
در مورد مس، جرم: $M = 63.54$ گرم، و چگالی: $\rho = 8.93$ گرم در هر سانتیمتر مکعب و عدد آووگادرو $N = 6.023 \times 10^{23}$ است، با توجه به رابطه حجم و اضلاع مکعب طول هر ضلع (۲a) بر حسب آنگسترم $\frac{3}{4}$ به دست خواهد آمد.



شکل (۵-۳۰) شبکه H.C.

(b) آرایش H.C:

شبکه بلورین این سیستم منشوری قائم به قاعده شش وجهی منظم است که واحد شبکه با اضلاع $2a$ قاعده ۶ وجهی و ارتفاع منشور قائم با $2h$ مشخص می‌شود. واحد تکراری در این سیستم شامل ۶ ذره یا اتم است زیرا: $\frac{1}{2} \times 12 = 6$ در رئوس منشور یعنی برای ۶ وجهی قاعده ABCDEF و ۶ وجهی سطح فوقانی $A'B'C'D'E'F'$ و نیز برای مرکز این دو شش وجهی $\frac{1}{2} = 3$ زیرا در هر کدام یک اتم وجود دارد و بالاخره $\frac{3}{4} = 3$ برای سه اتم PRO که در ۶ وجهی میانی قرار دارند شکل (۵-۳۰) و نیز شکل (۵-۳۱) واحد شبکه منشور قائم با قاعده لوزی را نمایش می‌دهد. در شکل اخیر کافی است $\frac{1}{4}$ شبکه شش وجهی فشرده را در نظر گرفت به نحوی که AOF در قاعده و با یکی از سه اتم شش وجهی میانی شبکه، شکل (۵-۳۰) یک چهار وجهی به ارتفاع h بسازد، شکل (۵-۳۱). کرات اتمی مجاور به هم به نحوی قرار گرفته‌اند که شعاع آنها معادل با نصف هر ضلع شش وجهی است یعنی $2a = 2R$ و از آنجا:



نمایش شبکه H.C به صورت فشرده

$$h = 2a \frac{\sqrt{6}}{3}$$

چگالی فشردگی: در مورد ساختار C.F مثلاً برای واحد شبکه منشوری قائم با قاعده لوزی، شکل (۵-۳۱) با حجم $2h(2a.a\sqrt{3})$ و با توجه به اینکه:

$$h = 2a \frac{\sqrt{6}}{3}$$

$$8a^3 \sqrt{2}$$

برابر است با:

$$2a.a \sqrt{3/2} h = 8a^3 \sqrt{2}$$

یعنی:

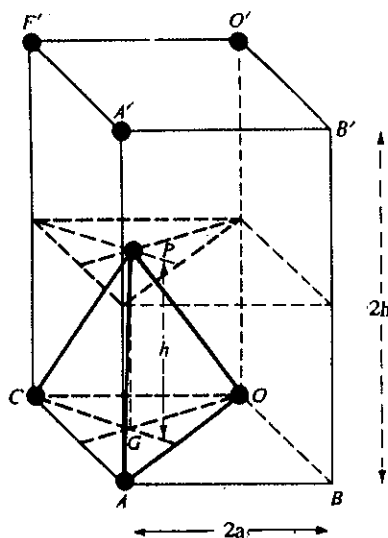
و نیز با توجه به حجم اشغال شده توسط ۲ اتم مثلاً در مورد P و O که متعلق به یک واحد شبکه‌ای هستند:

$$2 \times \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{4}{3} \pi a^3$$

(زیرا $a = R$) و از آنجا چگالی فشردگی عبارت است از:

$$\xi = \frac{\frac{4}{3} \pi a^3}{8a^3 \sqrt{2}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0.74$$

یعنی در شبکه H.C چگالی فشردگی هم‌ارزش با چگالی فشردگی در شبکه C.F است.



شکل (۵-۳۱) شبکه منشور قائم با قاعده لوزی Orthorhombique

نمونه: Zn, OS, Re, Zr, Ti, Coα, Mg و کادمیم در سیستمی این چنینی متبلور می‌شوند.

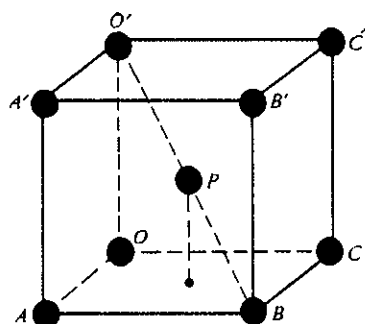
مثال جرم منیزیم $M = ۲۴/۳۱$ گرم، جرم حجمی $\rho = ۱/۷۴$ گرم در سانتیمتر مکعب است و با توجه به رابطه $V = ۲a.a \sqrt{۳}/۲ h$ با $V = ۲M.$ برای اضلاع شبکه منشوری قائم منیزیم خواهیم داشت:

$$۲h \cong ۵/۲ \text{ \AA} \quad ۲a \cong ۳/۲ \text{ \AA}$$

(c) آرایش C.I:

این ساختار فشردگی کمتری نسبت به دو آرایش قبلی دارد. اتمها در رئوس مکعب و فقط یک اتم در مرکز مکعب قرار دارد. در اینجا نیز ابعاد مکعب معادل با $۲a$ و تعداد واحدهای تکراری ۲ است زیرا ۸ اتم رئوس مکعب با ۸ مکعب دیگر مشترک هستند از آنجا $\Delta = ۱$ و در مرکز هر مکعب یک اتم قرار دارد یعنی $\frac{۱}{۲} = ۱$ است شکل (۵-۲۳). چگالی فشردگی ξ با توجه به اینکه اتمهای فوقانی بنابر منصف الزاویه هر وجه مجاور یکدیگرند و نتیجه آنکه $۲R = a \sqrt{۳}$ عبارتست از:

$$\xi = \frac{۲ \times \frac{4}{3} \pi R^3}{۸a^3} = \frac{\pi \sqrt{۳}}{۸} \cong ۰/۶۸$$



شکل (۵-۲۲) آرایش C.I

بنابراین فشردگی این آرایش کمتر از دو ساختار قبل است. این آرایش بیشتر در مورد فلزات قلیایی (Li, Na, K, Rb, Cs) و فلزات قلیایی خاکی نظیر (Ca, Sr, Ba, Ra) و نیز در مورد فلزات حدواسط (V, Nb, Ta) و (Cr, Mo, W) صادق است. خاصیت مکانیکی و چکش‌خواری این فلزات به علت چگالی فشردگی پایین، کمتر از آرایش قبلی است. در آرایش C.I رابطه جرم با جرم حجمی و حجم عبارتست از $N\rho V = ۲M$. مثلاً در مورد سدیم با جرم $M = ۲۲/۹۹$ گرم و جرم حجمی $\rho = ۰/۹۷ \text{ g.cm}^{-۳}$ (گرم بر سانتیمتر مکعب) شعاع شبکه بلوری $R \cong ۱/۹ \text{ \AA}$ محاسبات فوق را می‌توان برای اغلب شبکه‌های بلوری انجام داد.

(d) حجم اتمی و شعاع اتمی

بدون کمترین ابهام می‌توان شعاع اتمی یک فلز واقعی که آرایش فشرده‌ای دارد تعیین

نمود، این شعاع عبارتست از نصف کمترین فاصله‌ای که دو اتم را از هم جدا می‌سازد. طرز محاسبه شعاع اتمی را در مورد سه شبکه CF ، HC ، CI مطالعه کردیم. با محاسباتی مشابه می‌توان شعاع اتمی فلزات دیگر که عدد کوردیناسیون کوچکتر از ۱۲ دارند به دست آورد و نیز این مطالعات مشخص نموده که فلزات چندین شکل تبلور دارند و این چند سیستمی تبلور را آلوتروپی یا چند شکلی *Allotropique* گویند. بنابر درجه حرارت فلزات مورد مطالعه و یا آلیاژ آنها مشاهده شده که شعاع اتمی با کاهش عدد کوردیناسیون تنزل می‌یابد. مثلاً اگر برای عدد کوردیناسیون ۱۲ شعاع اتمی را برابر با واحد در نظر گیریم، برای عدد کوردیناسیون ۸ شعاع اتمی معادل با ۰/۹۷ و برای عدد کوردیناسیون ۶ معادل با ۰/۹۶ و بالاخره برای عدد کوردیناسیون ۴ برابر با ۰/۸۸ خواهد بود.

شعاع اتمی اغلب عناصر تقریباً نزدیک به هم و بین ۱/۱ تا ۲/۵ آنگسترم تغییر می‌کند. مادامی که عدد اتمی (Z) اضافه می‌شود تغییرات بسیار محسوسی در R مشاهده نمی‌شود، زیرا افزایش بار هسته‌ای مانع افزایش حجم اتم و یا شعاع آن می‌شود. با وجود این در هر تناوب که با عناصر قلیایی شروع می‌شود این عناصر ماکزیم شعاع را دارند و چون در هر تناوب تعداد الکترونهاى ظرفیتی عناصر یکی بعد از دیگری افزایش می‌یابد بار هسته نیز افزوده می‌شود و این افزایش همراه با تقلیل حجم اتم و در نتیجه شعاع اتمی است. جدول (۵-۶) شعاع اتمی فلزات را در عدد کوردیناسیون ۱۲ بر حسب آنگسترم (A°) مشخص می‌کند.

I A		II A														III A					
Li 1,57	Be 1,12																				
Na 1,91	Mg 1,60			III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B'			I B	II B	Al 1,43	IV A						
K 2,35	Ca 1,97	Sc 1,64	Ti 1,47	V 1,35	Cr 1,29	Mn 1,37	Fe 1,26	Co 1,25	Ni 1,25	Cu 1,28	Zn 1,37	Ga 1,53	Ge 1,39	غير فلز							
Rb 2,50	Sr 2,15	Y 1,82	Zr 1,60	Nb 1,47	Mo 1,40	Tc 1,35	Ru 1,34	Rh 1,34	Pd 1,37	Ag 1,44	Cd 1,52	In 1,67	Sn 1,58	Sb 1,61	V A						
Cs 2,72	Ba 2,24	La 1,88	Ce 1,81	Pr 1,82	Nd 1,82	Pm 1,83	Sm 1,80	Eu 2,06	Gd 1,79	Tb 1,77	Dy 1,77	Ho 1,76	Er 1,75	Tm 1,74	Yb 1,94	Lu 1,72					
			Hf 1,59	Ta 1,47	W 1,41	Re 1,37	Os 1,35	Ir 1,36	Pt 1,39	Au 1,44	Hg 1,55	Tl 1,71	Pb 1,75	Bi 1,82	Po	At					
Fr	Ra 2,30	Ac	Th 1,82	Pa 1,63	U 1,56	Np 1,56	Pu 1,63	Am 1,82	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw					

جدول (۵-۶) شعاع اتمی فلزات بر حسب A° (آنگسترم)

در مورد عناصر حد واسط گروه VIII B این کاهش متوقف شده و برای عناصر متعلق به یک گروه و یک تناوب تقریباً شعاع اتمی هم ارزش است. در مورد خاکهای نادر (لانتانیدها) با افزایش عدد اتمی شعاع اتمی به طور جزئی تنزل می‌یابد. این گروه غالباً در سیستم $H.C$ تبلور می‌شوند، به استثناء عناصر Y_b ، E_m که در سیستم $C.I$ و $C.F$ تبلور می‌شوند شعاع آنها آشکارا بیشتر می‌باشد.

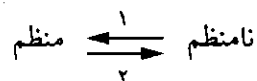
پ) آلیاژها

آلیاژ به سیستمهایی گویند که از اتحاد دو یا چند فلز تشکیل شده یا با افزودن شبه فلزات به فلزات حاصل شده‌اند. یک آلیاژ دوتایی از ذوب کردن توأم دو فلز در درجه حرارت بسیار بالا و سپس سرد کردن آن به طور مناسب به دست می‌آید. مثلاً در مورد مس و نیکل (Cu-Ni) قابلیت انحلال کامل و دو جانبه آنها با هم آلیاژی به دست می‌دهد که مشابه محلولهای مایع می‌باشد و به آن محلول جامد گویند.

ا) محلول جامد جانشینی مثال (Cu-Ni)

مس و نیکل هر دو در سیستم C.F متبلور می‌شوند. ابعاد بین شبکه‌ای $3.61 \text{ \AA}$ برای مس و $3.52 \text{ \AA}$ برای نیکل و بخصوص شعاع اتمی نزدیک به هم که ترتیب $1/28$ و $1/25$ آنگسترم است می‌توانند به خوبی اتمهای یکی در جای اتمهای دیگری در شبکه بلورین و حتی بدون نظم و ترتیب خاصی قرار گیرند. در این محلول جامد بی‌نظم به علت مشابه بودن شعاع اتمی و بخصوص سیستم تبلور آنها اتمها به راحتی جای یکدیگر را اشغال می‌کنند. بر عکس اگر شعاع اتمها به اندازه کافی اختلاف باهم داشته باشد (مثلاً مس با شعاع $1.288 \text{ \AA}$ و Zn به شعاع $1.378 \text{ \AA}$) جانشینی تغییراتی در شبکه بلوری مس به وسیله اتمهای روی ایجاد می‌کند. Zn که در گروه IIB قرار دارد و آرایش H.C تغییر شکل یافته دارد، این جانشینی را تا حدی محدود می‌سازد.

اگر محلول جامد آلیاژ (Au-Cu) را به طور ناگهانی سرد کنیم: مثلاً در دمای 400°C ذوب می‌شوند، توزیع منظمی از اتمهای طلا در شبکه C.F مس به دست می‌آید، در این حال می‌توان قبول کرد که واکنشی در حالت جامد اتفاق افتاده است:



عبور از مرحله $(\frac{1}{2})$ یعنی آرایشی منظم به سوی آرایشی نامنظم گرماگیر می‌باشد. ترمودینامیک نشان می‌دهد که در دماهای بالا محلول جامد نامنظم، پایدارتر است. در 400°C این محلول جامد در حالت تعادل قرار دارد (نیمه پایدار) اگر آلیاژ مدتی طولانی در دمای 400°C نگهداری شود، نظم به تدریج با نفوذ اتمهای طلا به وجود خواهد آمد. در این حالت گویند آبر ساختار Surstructure به وجود آمده است. این نوع ساختار شکننده بوده و بیماری آلیاژ طلا و مس نامیده می‌شود. تجربه نشان داده که حالت فوق موقعی حاصل می‌شود که اختلاف نسبی $(\frac{\Delta R}{R})$ بین شعاع اتمی دو تشکیل دهنده حدود ۷ درصد باشد. اگر این اختلاف نسبی بین صفر و ۷ درصد باشد یک محلول جامد کامل خواهیم داشت. اگر اختلاف نسبی بین ۷ تا ۱۴ درصد باشد محلول جامد کاملی ولی با امکان تشکیل آبر ساختار پیش می‌آید. در اختلاف نسبی ۱۴ تا ۳۰ درصد محلول جامد محدود به دست خواهد آمد. بنابراین مشاهده می‌شود که محلول جامد بین فلزاتی حاصل می‌شود که آرایشی مشابه و یا نزدیک به هم دارند (فلزات عادی و یا فلزات حدواسط).

ب) محلول جامد تداخلی مثال (Pd-H₂)

عناصری که شعاع آنها نسبت به شعاع فلزات خیلی بزرگتر است نمی‌توانند محلول جامد

جانشینی به وجود آورند. این عناصر می‌توانند فقط شبکه کووالانسی و یا شبکه یونی ایجاد کنند. برعکس عناصری که شعاع اتمی آنها بین 0.4°A تا 0.8°A است نظیر عناصر زیر:

نوع عنصر	H	B	C	N	O
شعاع بر حسب $\text{\AA}$	0.37	0.81	0.77	0.74	0.74

نمی‌توانند محلول جامد جانشینی به وجود آورند ولی برعکس می‌توانند محلول جامد تداخلی (Insertion) با جاگرفتن در بین شبکه‌های فلزی ایجاد کنند. محل استقرار آنها را به وسیله R^- کره‌ای که در آن قرار می‌گیرند می‌توان تعیین نمود (مماس بر مجموعه کرات مجانب به هم اتمهای شبکه فلزی). در مورد آرایش C.F چنین است. با توجه به شکل (۲۹-۵ صفحه ۲۲۴) مشاهده می‌شود که محل جانشینی در این شبکه از دو نوع می‌باشد.

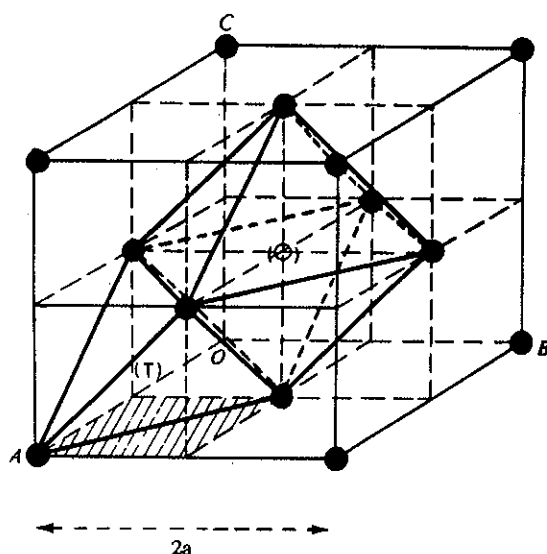
۱) محل تداخلی هشت وجهی (Octaédrique) (O)

این محل به وسیله یک هشت سطحی که خود متشکل از ۶ اتم واقع در ۶ مرکز وجوه شبکه C.F است مشخص می‌شود. مراکز تداخلی (O) های دیگر در وسط ۱۲ یال (خط تقاطع دو وجه) شبکه قرار دارند و چون این ۱۲ یال مشترک با چهار مکعب دیگر است، لذا تعداد کل محلهای تداخلی (O) عبارتست $4 = \frac{12}{4} + 1$.

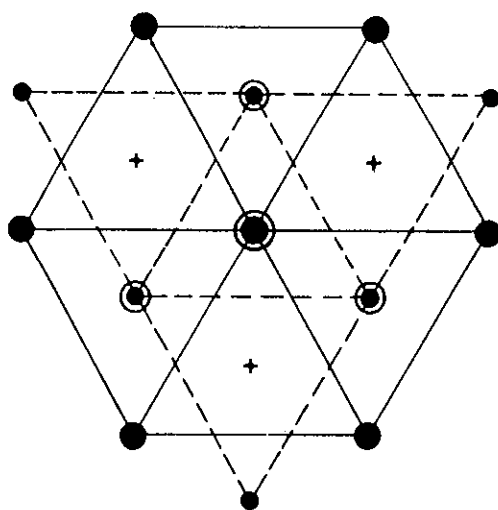
۲) محل تداخلی چهار وجهی (Tétraédrique) (T)

این محل به وسیله یک چهار وجهی که رأس آن در نقطه A شبکه C.F شکل (۲۹-۵) قرار دارد و قاعده آن مثلثی است که از سه مرکز واقع در وجوه مکعب C.F درست شده است. بنابراین اگر مکعب اصلی C.F را از مراکز وجوه به هم وصل کنیم ۸ مکعب کوچک به وجود خواهد آمد و در هر کدام از آنها یک چهار وجهی می‌توان رسم نمود. بنابراین ۸ محل تداخلی (T) در مراکز این چهار وجهی‌ها به دست می‌آید، یعنی دو برابر واحد تکراری اتم خالص. و مرکز هر چهار وجهی درست مرکز هر کدام از ۸ مکعب کوچکی است که از تقسیم مکعب اصلی حاصل گشته است. شکل (۳۳-۵) محلهای (O)، (T) را مشخص می‌کند. بنابراین محلهای تداخلی (O) به صورت یک هشت وجهی متشکل از اتصال اتمهای واقع در وجوه مکعب اصلی به دست آمده است که مرکز آن (O) است. محلهای تداخلی (T) از تقسیم مکعب اصلی با خطوط منقطع به ۸ مکعب کوچک به دست آمده که از اتصال اتمهای واقع در هر کدام از این مکعب‌های کوچک ۸ چهار وجهی به مرکز (T) به وجود می‌آید.

در شبکه C.F تعداد محل تداخلی (T)، ۸ یعنی دو برابر محل تداخلی (O) که ۴ است می‌باشد. محلهای تداخلی هشت وجهی (O) و نیز محلهای تداخلی چهار وجهی (T) در سیستمهای شبکه‌ای فشرده دیگر نظیر H.C وجود دارند. در مورد شبکه H.C که در شکل (۳۴-۵) به وسیله علامت + محلهای تداخلی هشت وجهی نشان داده شده‌اند. سه محل تداخلی هشت وجهی (O) بین سطوح قشر اتمهای طبقه اول یعنی شش وجهی فوقانی و شش وجهی میانی وجود دارند و نیز بین شش وجهی میانی و شش وجهی قاعده نیز سه محل هشت وجهی (O) وجود دارند یعنی مجموعاً ۶ محل تداخلی (O). از طرف دیگر با توجه به شکل (۳۰-۵) شش وجهی میانی به کمک خطوط منقطع به شش مثلث تقسیم



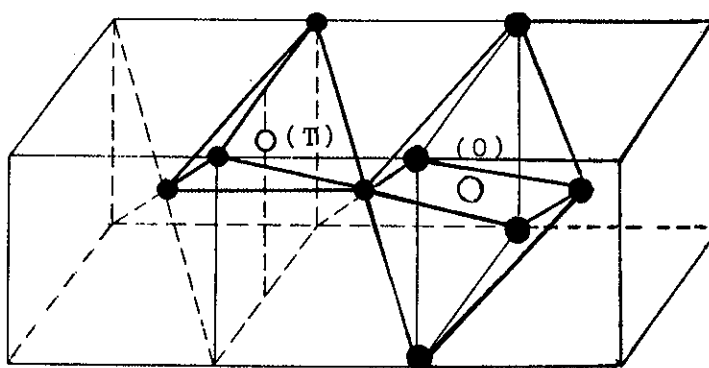
شکل (۵-۳۳) محلهای تداخلی در شبکه C.F.



شکل (۵-۳۴) محلهای تداخلی (O) در بین شش وجهی فوقانی و میانی شبکه H.C که با علامت + مشخص شده‌اند.

شده است، در مرکز یکی از این مثلثها اتم P رأس یک چهار وجهی را تشکیل می‌دهد که با حروف AOFP مشخص شده است. بنابراین می‌توان بین شش وجهی میانی و قاعده شبکه، ۶ چهار وجهی مشابه AOFP داشت و در بین شش وجهی میانی و شش وجهی فوقانی نیز ۶ چهار وجهی می‌توان رسم نمود و در مرکز هر کدام از آنها یک محل تداخلی (T) را مجسم نمود. در مجموع در شبکه H.C $6+6=12$ محل تداخلی (T) و ۶ محل تداخلی (O) وجود دارند. در این شبکه نظیر شبکه C.F تعداد محلهای تداخلی (T) دو برابر محلهای تداخلی (O) است.

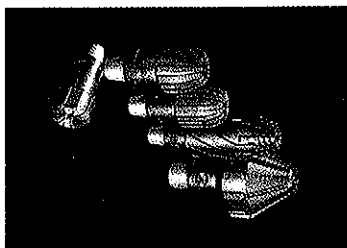
در ساختار مکعبی مرکزدار C.F به سادگی می‌توان فهمید که نمی‌توانند تعداد زیادی محلهای تداخلی مانند شبکه‌های قبل داشته باشند. با وجود آنکه این ساختار (C.F) فشردگی کمتری از دو ساختار (C.F) و (C.H) دارد. محلهای تداخلی هشت وجهی (O) نامنظم که مرکز آنها خواه در مرکز یکی از وجوه مکعب C.I و خواه در وسط یکی از اضلاع مکعب C.I قرار گرفته‌اند وجود دارند. محلهای تداخلی چهار وجهی نامنظم هم در مرکز چهار وجهی که از رئوس یک مکعب C.I و دو اتم مرکزی دو مکعب مجاور به هم تشکیل یافته‌اند، ممکن است وجود داشته باشند. در شکل (۵-۳۵) محلهای تداخلی چهار وجهی (T) و هشت وجهی (O) مشخص شده‌اند.



شکل (۵-۳۵) محلهای تداخلی در شبکه C.I.

با توجه به اینکه محلهای تداخلی (O) همیشه بزرگتر از محلهای تداخلی (T) هستند، لذا طبیعی است که اتمهای درشت‌تر نظیر (C, N) محلهای تداخلی هشت وجهی (O) را اشغال می‌کنند و اتمهای کوچکتر نظیر (H) محلهای تداخلی چهار وجهی (T) را اشغال می‌نمایند. با وجود این باید گفت که آلیاژهای بین شبکه‌ای در شبکه H.C, C.F بیشتر وجود دارند و در شبکه C.I نادر هستند. و نیز باید گفت نفوذ اتمها در شبکه‌ها سبب انبساط شبکه می‌شود. آهن در فرم آلتروپی Fe α آرایش C.I را دارد بنابراین قابلیت انحلال کربن در آن بسیار کم است و حال آنکه قابلیت انحلال کربن در آلتروپ Fe γ که شبکه C.F را دارد بیشتر است و این به علت بیشتر بودن تعداد محلهای تداخلی (O) در شبکه C.F است و این مسئله در صنعت فلزکاری آهن یا تولید فولاد که متشکل از شبکه‌های تداخلی کربن هستند اهمیت فراوان دارد. موقع تشکیل شبکه‌های تداخلی عنصر X (که مصرف عناصری از قبیل C, N, B, با فلزی نظیر تیتان (Ti) یا تانتال (Ta) یا وانادیم (V) اغلب محلهای تداخلی (O) به وسیله عنصر X اشغال می‌شود در اینحال شبکه‌ای نظیر شبکه سدیم کلرید (NaCl) حاصل می‌گردد و ترکیباتی نظیر TiB و TiC و TaC و TiN و VN به وجود می‌آید که درجه ذوب آنها بسیار بالا (مثلاً ۴۱۵۰٪ درجه مطلق برای TaC) و سختی آنها نظیر الماس می‌باشد. این ترکیبات از نقطه نظر خواص شیمیایی بسیار بی تفاوت و تنها با اکسندة بسیار قوی نظیر تیزاب سلطانی یا اکسیژن در دمای بسیار بالا فعل و انفعالی دارند.

هیدریدهای جانشینی در فلزات حدواسط کمتر از ترکیبات قبلی مشخص و مطالعه شده‌اند. ترکیبات آنها متغیر و تشکیل آنها به عنوان جذب هیدروژن به وسیله فلز در نظر



ابزارهای حفاری چاههای نفت که از کربور عناصر تیتان و وانادیم یا تانتال درست شده است

گرفته می‌شود و نسبت درصد هیدروژن جذب شده اساساً بستگی به شرایط فیزیکی مانند درجه حرارت، فشار و درشتی و خوردی فلز جاذب دارد. جذب، عملی برگشت پذیر بوده و هیدروژن جذب شده را می‌توان به کمک تخلیه در دماهای بالا از فلز خارج کرد. همانطور که گفته شد فکر می‌کنند که هیدروژن به علت داشتن شعاع کوچک محلهای خالی چهار وجهی (T) را اشغال می‌کند، ولی تحقیقات جدیدتر نشان داده‌اند که ساختار این عمل پیچیده‌تر از آن است که گفته شد. خواص فیزیکی هیدریدها متفاوت از خواص فلزات مربوطه‌شان نیست. در برخی از هیدریدها، به نظر می‌رسد که هیدروژن در پیوند فلزی به صورت یونهای H^+ و یا حتی یونهای H^- وجود دارد، این فرضیه اجازه می‌دهد خواص برخی از هیدریدها را توجیه کرد. با وجود این تحقیقات جدیدتر نشان داده‌اند که بارهیدروژن زیاد ثابت نیست.

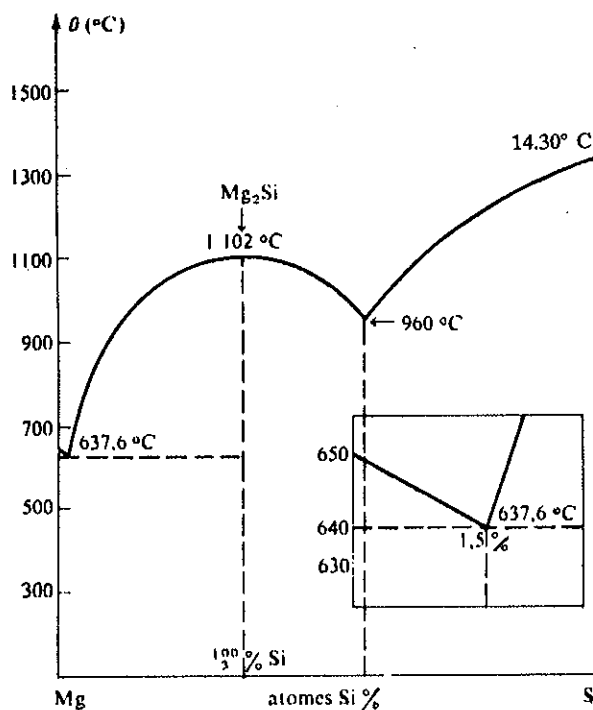
(c) ترکیبات بین فلزی

در قسمت (a) دیدیم که اگر مقادیر صعودی از یک فلز B را در فلز A حل کنیم (مثلاً کادمیم Cd را در نقره Ag)، در آغاز محلول جامد جانشینی B در A به دست می‌آید، بدین ترتیب برای سیستم نقره - کادمیم فاز به وجود آمده را ساختار α گویند که آرایشی از نوع C.F نقره دارد که حدود ۴۲ درصد از اتمهای کادمیم در آن جای گرفته‌اند. مشاهده می‌شود که در شبکه مکعبی، انبساطی تقریباً خطی برحسب نسبت درصد اتمی ایجاد می‌گردد. موقعی که از این فاز جانشینی فراتر رویم، فاز جدیدی ظاهر خواهد شد که حد مابین A و B بوده و آنرا ترکیب بین فلزی می‌نامند. این ترکیب، نسبت درصد بخصوصی به صورت $AxBy$ مشخص می‌شود. فازهای حدواسط، آرایش بلوری متفاوتی از A و B دارند، مثلاً برای سیستم Ag-Cd، بین دو فاز α (در شبکه C.F محلول جامد نقره در کادمیم) و β (در شبکه ای نزدیک به شبکه H.C محلول جامد نقره در کادمیم) مشاهده شده است که سه فاز حد واسط β و γ وجود دارند. فاز β در شبکه C.I و فاز γ آرایش مکعبی پیچیده با تقارن چهار وجهی و شبکه ابتدایی متشکل از ۵۲ اتم دارد. فاز ϵ در شبکه H.C است. در مورد سیستم نقره - کادمیم، فاز β شامل ترکیب AgCd و فاز γ متشکل از Ag_8Cd_8 و فاز ϵ نیز AgCd است. قلمرو پایداری فازهای β ، γ ، ϵ معمولاً محدود بوده بخصوص در مورد فاز β ، AgCd، در برخی از حالات فاز γ ناپایداری بیشتر نشان می‌دهد، اطراف ترکیب Ag_8Cd_8 محلول جامدی تشکیل خواهد یافت که در آنجا تعویض اتمهای Ag به وسیله اتمهای Cd و یا برعکس اتفاق می‌افتد که نتیجتاً اختلالاتی در ترکیب استیوکیومتری Ag_8Cd_8 رخ خواهد داد. قلمرو پایداری فازهای حدواسط تابع حالت فیزیکی و دما و نسبت درصد آلیاژ نیز می‌باشد.

(d) ترکیب منیزیم سیلیسید

سیلیسیم (Si) عنصر گروه IVA مشخصات غیرفلزی بیشتری دارد و هرگاه با فلزی مثلاً منیزیم (Mg) متحد شود از اتحاد آنها ترکیبی به صورت Mg_2Si که مشابه فازهای حدواسط یعنی سخت و نسوز است به وجود می‌آید، تشکیل چنین ترکیبی در موقع آب دادن آلیاژهای صنعتی دارنده ترکیبات Mg، Si (دور آلومین: آلیاژی از آلومینیم با عناصر سبک با مقاومت زیاد) مقاومت و سختی آلیاژ را در مقابل شکست زیاد می‌کند. سیستم Mg-Si بیشتر از یک ترکیب Mg_2Si نداشته که مربوط به شبکه C.F است، با منیزیم نقطه بحرانی (آتکتیک eutectique) در $637/6^\circ C$ با $1/5$ درصد سیلیسیم به وجود می‌آورد، با سیلیسیم ترکیب

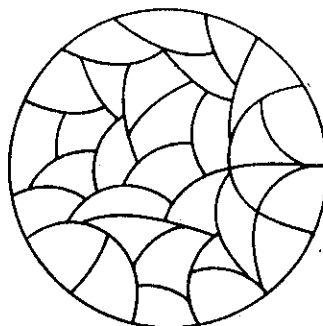
Mg_2Si نقطه بحرانی با نقطه ذوب $960^{\circ}C$ به وجود آورده که در آن ۵۵ درصد سیلیسیم وجود دارد. دیاگرام $Mg-Si$ در شکل (۵-۳۶) نمایش داده شده است. آلیاژهای $Mg-Si$ با تقریباً ۲ درصد سیلیسیم مقاومت آن در برابر گسستگی $25 kgf/mm^2$ است.



شکل (۵-۳۶) دیاگرام آلیاژ $Mg-Si$.

(e) بافت فلزی

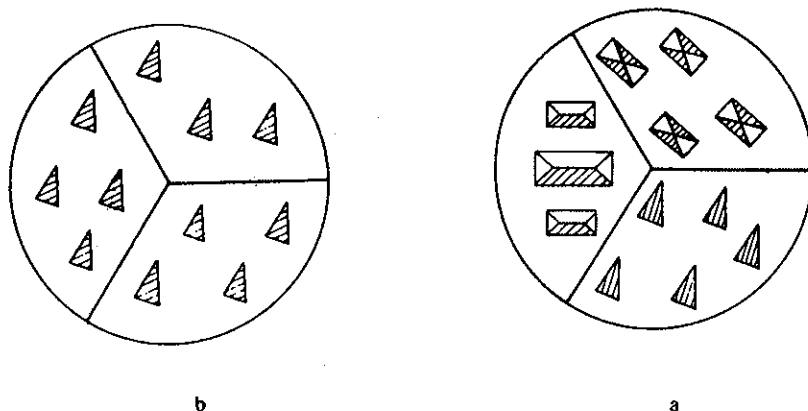
مطالعه سطح فلزی که قبلاً صیقلی شده است و یا در صورت عدم امکان به وسیله یک اسید مناسب سطح آن تمیز شده باشد، بافتی مرکب از کنارهم قرار گرفتن واحدهایی که در حقیقت تک بلور به ابعاد متفاوت بین چند میکرون تا چند میلیمتر می باشند دارد. این تک بلورها به وسیله حفره ها یا فضاهای خالی از یکدیگر جدا بوده و به همین دلیل ظاهراً بی شکل (آمورف) به نظر می رسند شکل (۵-۳۷). معمولاً هر بلور نسبت به بلورهای دیگر



شکل (۵-۳۷) سطح یک فلز که به ظاهر بی شکل به نظر می رسد.

در هر جهت دلخواهی قرار گرفته اند شکل (۵-۳۸) در این حال گوییم که بافت فلز از نوع

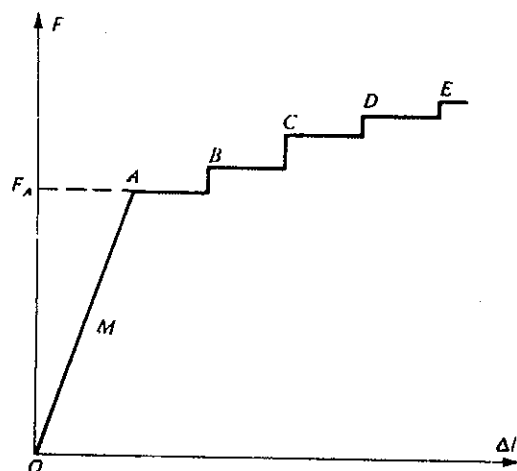
محورهای یکسان می‌باشد. در برخی از موارد که فلز متحمل اعمالی خواه حرارتی و خواه مکانیکی شده، مشاهده می‌شود که تک بلورها محورهای قرینه و مشخص و همه در یک جهت دارند. در این حال گوییم که فلز بافتی جهت‌دار کسب کرده است شکل (۵-۳۸) b. اشکال a, b بعد از اثر یک ماده شیمیایی مثلاً اسید و ایجاد عمل خوردگی (Corrosion) در سطح فلز، شبکه تک بلوری آنرا ظاهر می‌سازد.



شکل (۵-۳۸) تک بلورهای فلز بعد از انجام اعمالی بر روی فلز.

f) نمودار کشش یک تک بلور

تک بلور کشش‌پذیر بوده و این عمل برگشت‌پذیر می‌باشد، طی کشش مختصری تک بلور طویل شده و با قطع عمل کشش دوباره به حال اولیه عودت می‌نماید. مثلاً در نقطه‌ای مانند M در روی شکل (۵-۳۹) که در آن نیروی کشش F و ازدیاد طول Δl است، اگر عمل کشش فلز را قطع کنیم، فلز طول قبلی خود را به دست می‌آورد. برای این کار از میله استوانه‌ای مدرج ساخته شده از فلز مورد مطالعه استفاده می‌شود. دو انتهای این میله قطورتر است و برای نصب به دستگاه کشنده که نیروی F را بر آن وارد می‌آورد در نظر گرفته شده است. قلمرو برگشت‌پذیری بلور محدود می‌باشد. خط مستقیم OA که انتهای آن A معادل با F_A نیروی



شکل (۵-۳۹) حد کشش‌پذیری فلزات.

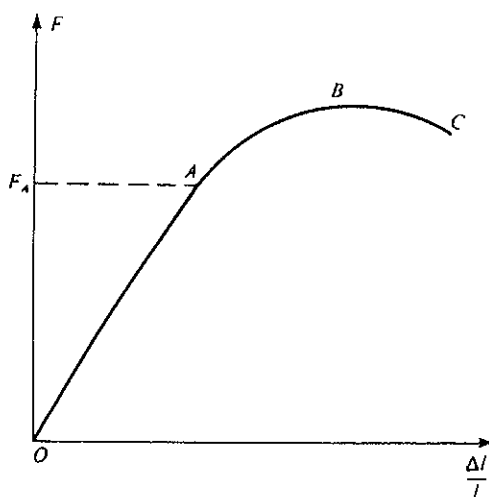
بسیار کمی است. بعد از آن بلور به نحو برگشت‌ناپذیر طویل گردیده و به بخشهای موازی در

جهت ناحیه‌ای از شبکه که چگالی بالاتر دارد تقسیم می‌گردد. در سطح آن خطوط موازی که مربوط به نوارهای لغزشی آن می‌باشد دیده می‌شود و اگر نیروی کشش قطع شود میله استوانه‌ای کشیدگی خود را حفظ می‌کند.

g) نمودار کشش فلزی چند بلوری با محورهای یکسان

نمودار چنین کششی در شکل (۵-۴۰) نمایش داده شده است که در آن نیروی کشش در محور عرضها و طولیل شدن نسبی $\frac{\Delta l}{l}$ در محور طولها آورده شده است. در این نمودار قلمرو برگشت‌پذیری OA همانطور خطی به ازاء ارزشهای F_A بوده و برای آن ازدیاد طول Δl متناسب با نیروی F است و می‌توان نوشت:

$$F = ES \frac{\Delta l}{l}$$



شکل (۵-۴۰) بارگسیختگی فلزات در اثر کشش.

E معیاری از برگشت‌پذیری (یا کشسانی (Elasticity) است. ES ضریب زاویه OA است، اگر $\frac{\Delta l}{l} = A\%$ در محور طولها برده شود، کسر $\frac{F_A}{S}$ مربوط به F_A مقطع میله استوانه‌ای (S) است که حد برگشت‌پذیری نامیده می‌شود و به‌طور عمومی بر حسب kgf.mm^{-2} بیان می‌شود. بعد از نقطه A تغییر شکل برگشت‌ناپذیر بوده و در نقطه C باریک شدن میله استوانه‌ای و از آنجا کوچک شدن S است که این بار به صورت S کوچک مشخص می‌شود. بعد از این نقطه قطع شدن پیش می‌آید که آنرا بارگسیختگی (Charge de Rupture) گویند و برحسب kgf.mm^{-2} است و نیز $R = \frac{F_C}{S}$ ازدیاد طولی نسبی $A_C\%$ می‌باشد. در مورد فلزات چند بلوری سطح ظاهری فلز که در شکل (۵-۳۷) نمایانده شده، قبل از گسیختگی نوار بلورها را در محل لغزش که به‌طور متوالی کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند و فقط با خطوطی تک بلورها را جدا از هم نمایش می‌دهد و از آنجا برگشت‌پذیری بلور به علت نیروی لغزش در توده فلز توجیه می‌شود.

تمرین (۵-۲) به چه دلیل فلزات خاصیت ایزوتروپی دارند و حال آنکه می‌دانیم بلورهای فلزی همه ناهمسانگرد هستند.

تمرین (۵-۳) به چه دلیل انرژی شبکه‌ای بلورهای یونی متفاوت از انرژی شبکه‌ای بلورهای مولکولی است. دلیل وجود انرژی بین شبکه‌ای در بلورهای مختلف چیست؟ با استفاده از مشخصات داده شده در فصل سوم انرژی شبکه‌ای یک مول از بلورهای هالوژنه فلزات قلیایی و قلیایی خاکی را حساب کنید.

تمرین (۵-۴) دلیل افزایش مقاومت فلزات و کاهش مقاومت شبه فلزات و نیمچه فلزات در اثر افزایش درجه حرارت چیست و چه ارتباطی با انرژی یونش این عناصر دارد.

تمرین (۵-۵) در یک بلور متشکل از 0.04 مول اتم ژرمنیم خالص به ازای 10^6 اتم ژرمنیم یک اتم اندیم وارد نمودیم. در بلوری دیگر متشکل از 0.05 مول اتم ژرمنیم خالص، به ازای 10^6 اتم ژرمنیم یک اتم آنتیموان وارد نمودیم.

۱. با استفاده از مشخصات تمرین (۵-۱) مقاومت هرکدام از بلورها را حساب کنید.

۲. اگر دو کریستال را به هم وصل نماییم اختلاف پتانسیل ایجاد شده را در ناحیه جبران حساب کنید.

تمرین (۵-۶) چگالی سدیم کلرید $2/165 \text{ g/cm}^3$ است و جرم مولکولی آن $58/448$ ، ابعاد بلور متشکل از یک مول سدیم کلرید را حساب نمایید. اگر فاصله بین دو یون Na^+ و Cl^- مجاور به هم (از مرکز هر یون) برابر با $2/819$ آنگسترم باشد، چند یون مثبت و یا منفی در طول هریک از اضلاع مکعب فوق وجود دارد. عدد آووگادرو را حساب کنید.

تمرین (۵-۷) شبکه فلز مولیبدن Mo مکعبی مرکز دار است. جرم حجمی آن $\rho = 10/2 \text{ gr.cm}^{-3}$ است و فاصله بین اتمهای مجاور $b = 2/7028^\circ$. جرم اتمی مولیبدن $M = 95/94 \text{ gr}$. عدد آووگادرو را حساب کنید.

تمرین (۵-۸) منیزیم در شبکه (HC) هشت وجهی فشرده متبلور می‌شود. ابعاد شبکه (اضلاع a و ارتفاع $2h$) را حساب کنید. جرم حجمی $\rho = 1/74 \text{ gr.cm}^{-3}$ و جرم اتمی آن $M = 24/31 \text{ gr}$ و عدد آووگادرو $6/02 \times 10^{23}$ است.

تمرین (۵-۹) شبکه نقره مکعبی با وجوه مرکزدار (C.F) است جرم حجمی آن $\rho = 10/489 \text{ gr.cm}^{-3}$ و جرم اتمی آن $M = 107/87 \text{ gr}$ و نیز عدد آووگادرو $N = 6/02 \times 10^{23}$ است. اضلاع (a) مکعب را حساب کنید.

شیمی عمومی

دکتر علی افضل صمدی

نشر نی

بخش ششم

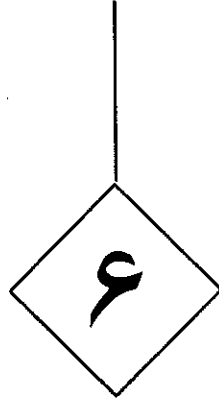
مایعات

چاپ دوم به صورت اینترنتی و رایگان

بهمن ماه ۱۳۸۸

مایعات

۲۴۱	۶-۱ تحولات ماده
۲۴۱	الف) مطالعه تحول مایع ← گاز
۱۴۳	ب) مطالعه تحول مایع ← جامد
۲۴۵	پ) تغییرات انرژی جنبشی مایعات
۲۴۸	۶-۲ تعادل فازها
۲۴۹	الف) وضعیت انرژی در تعویض فازها
۲۵۱	ب) تعادل مایع - بخار
۲۵۳	پ) بستگی فشار بخار به دما
۲۵۵	ت) نمودار فازها
۲۶۰	ث) قاعده فازها
۲۶۲	معلومات عمومی



مایعات

۱-۶ تحولات ماده

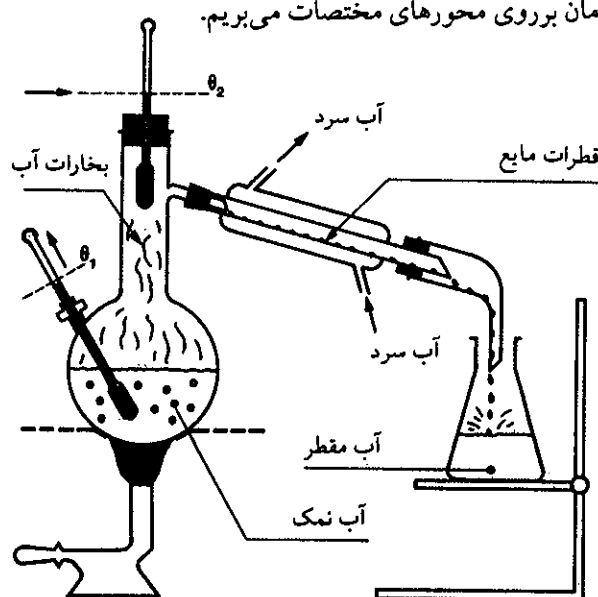
۲-۶ تعادل فازها

مقدمه: در دو فصل قبل گازها و جامدات، دو حالت انتهایی ماده مطالعه شد و در اینجا نیز به مطالعه مایعات که می‌توان در واقع حالت حد واسط جامد و گاز دانست می‌پردازیم. مایعات همانند گازها همسانگرد هستند و اگر تحت فشار قرار گیرند به سهولت جاری خواهند شد. بر خلاف گازها چگالی مایعات زیاد بوده و تا اندازه‌ای قدرت تحمل فشار را دارند و می‌توان گفت که چگالی مایعات تقریباً در حدود ۱۰ درصد کمتر از چگالی جامدات است. یکی از خواص جالب مایعات حل‌کنندگی آنها نسبت به بعضی مواد جامد، گاز و یا مایع است.

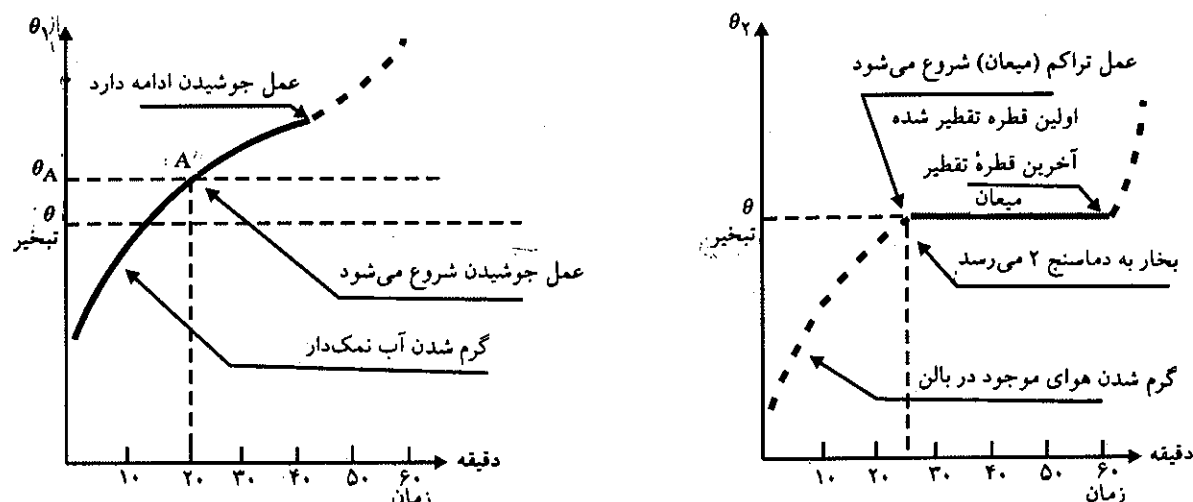
۱-۶ تحولات ماده

الف) مطالعه تحول مایع ← گاز

دستگاه تقطیری مشابه شکل (۶-۱) تهیه کرده و در بالن مقداری آب دریا (یا آبی همراه با مواد معدنی محلول در آن) افزوده و سپس شروع به گرم کردن بالن می‌کنیم. در این دستگاه دو دماسنج یکی در داخل مایع θ_1 و دیگری در بالای بالن θ_2 در فاز بخار قرار دارند، بخارات در مبرد سرد شده و مواد تقطیر شده در ارلن مایری جمع می‌شوند. تغییرات درجه حرارت دماسنجه را برحسب زمان بر روی محورهای مختصات می‌بریم.

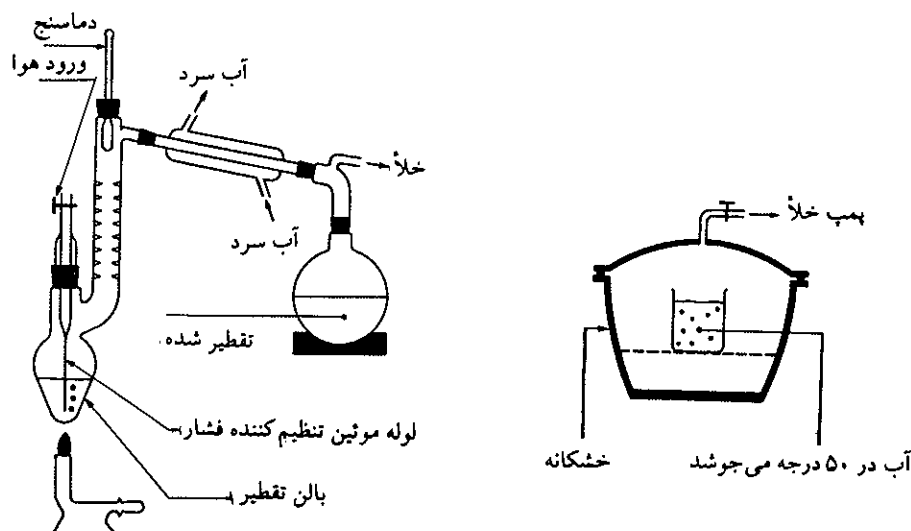


شکل (۶-۱) دستگاه تقطیر



شکل (۶-۲) تحولات درجه حرارت بر حسب زمان (θ_1 در داخل مایع) و (θ_2 در فاز بخار)

در داخل مایع به تدریج درجه حرارت بالا می‌رود و در نتیجه فشار بخار آنهم زیاد می‌گردد و مولکولهای گرم شده از فاز مایع به فاز بخار منتقل شده و به دماسنج دوم می‌رسند در نقطه A محلول به جوش می‌آید ولی هنوز بخارات به دماسنج دوم نرسیده‌اند. موقعی که بخارات به این دماسنج رسیدند درجه حرارت آن ثابت (در کنار دریا ۱۰۰ درجه سانتیگراد) می‌ماند و حال آنکه دماسنج اول دمای بیشتری را نشان می‌دهد و به تدریج که حجم محلول کم می‌شود غلظت مواد حل شده (تعداد مولکولها در واحد حجم) افزایش می‌یابد و در نتیجه نقطه جوشش آن بالاتر می‌رود. تا لحظه‌ای که دیگر مایعی در بالن باقی نخواهد ماند و مواد محلول به صورت جامد در ته بالن باقی می‌مانند. اگر همین آزمایش را با محلولهای مختلف



شکل (۶-۳) تقطیر در خلأ، موادی شبیه گلوکز و یا ساکاروز قبل از رسیدن به نقطه جوش تخریب می‌شوند لذا لازم است که تقطیر آنها در فشار پایین و در نتیجه در دماهای پایین‌تر انجام گیرد.

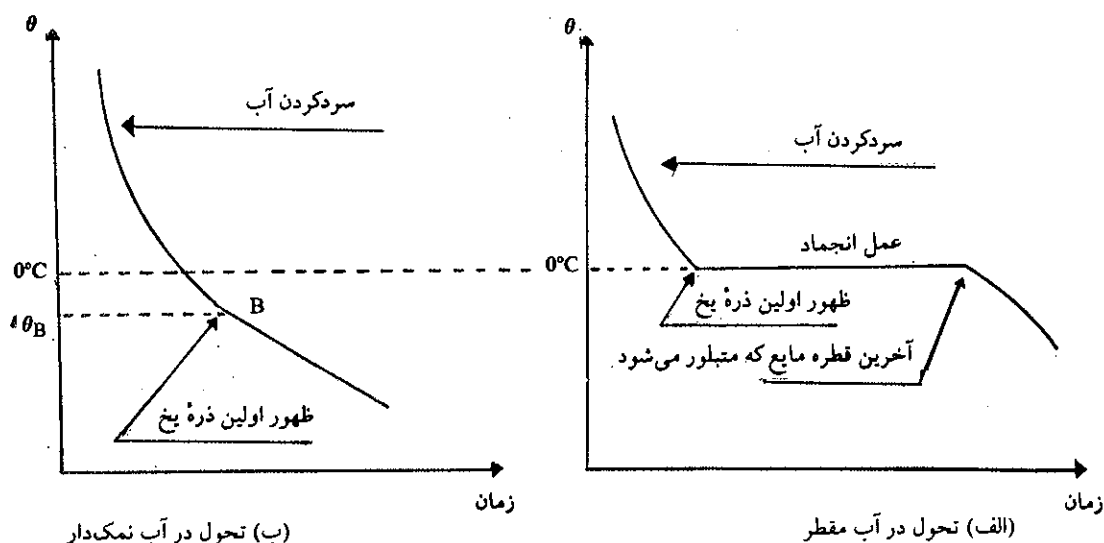
انجام دهیم، مشاهده می‌شود که برای هر محلولی درجه حرارت نقطه A متفاوت و دمای نقطه A با افزایش غلظت جسم حل شده افزایش می‌یابد ولی برعکس اگر همین آزمایش را با استفاده از محلول حاصل از تقطیر که در واقع آب مقطر است انجام دهیم عملاً هر دو منحنی با قدری تفاوت زمانی شکل یکسانی خواهند داشت و هر دو دماسنج درجه حرارت یکسانی را نمایش می‌دهند.

می‌توان تحول، مایع ← گاز را به نحو دیگر نیز انجام داد. در خشکانه‌ای (desiccator) مشابه شکل (۶-۳) متصل به یک پمپ خلأ، در درجه حرارتی ثابت مثلاً ۵۰ درجه، آب به جوش می‌آید زیرا فشار در روی محلول به مراتب کمتر از فشار جو است و در نتیجه نقطه جوش پایین آمده است. در داخل یک دیگ زودپز برعکس نقطه جوش مواد مایع در آن بالا می‌رود، زیرا بخار حاصل از تبخیر نمی‌تواند خارج شود لذا فشار بخار درون دیگ بالا رفته و در نتیجه درجه حرارت جوش بالاتر است و در این دیگ مواد غذایی به دمای بالاتر رسیده و در نتیجه غذا زودتر پخته می‌شود.

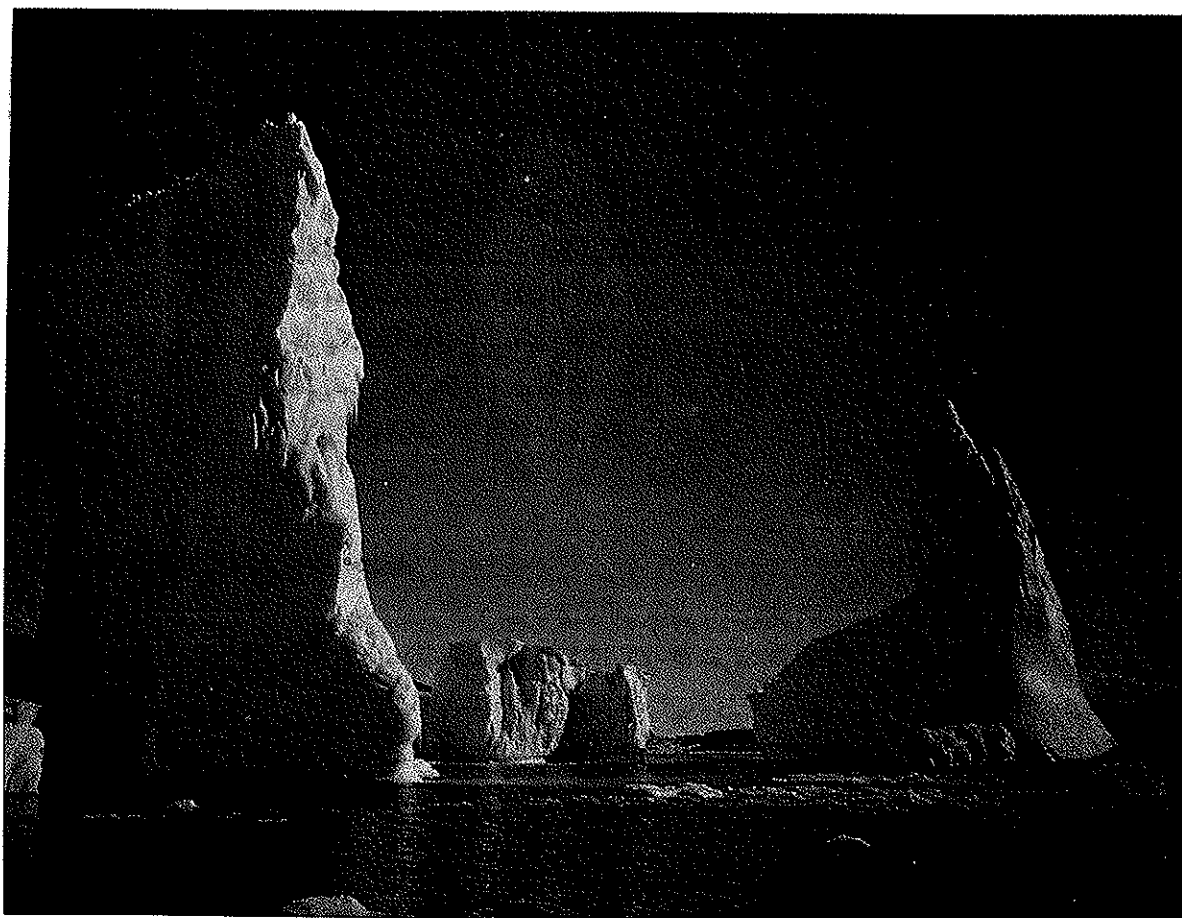
ب) مطالعه تحول مایع ← جامد

نمونه آبی محتوی مواد معدنی محلول در آن و نمونه‌ای از آب مقطر را سرد می‌نماییم. تحولاتی مشابه آزمایش قبل اتفاق می‌افتد که منحنی‌های شکل (۶-۴) معرف آنها خواهد بود، مشاهده می‌شود که درجه حرارت θ_B با افزایش مواد حل شده در آب تنزل می‌یابد و نیز در حین تبلور متوجه می‌شویم که بلورهای تشکیل شده در لحظات اولیه انجماد خالص بوده و حال آنکه غلظت مواد در مایع باقی مانده بیشتر است. در سطور بعد بیشتر در این باره صحبت خواهیم کرد.

نزول نقطه انجماد در اثر انحلال مواد در آب یا حلال دیگر خواص بخصوصی را عرضه



(شکل ۶-۴) تحول مایع ← جامد در دو نمونه آب



آیسبرک یا جزایر یخی منابع عظیم آب شیرین کره زمین را تشکیل می‌دهند

می‌دارد. در زمستان نمک بر روی جاده‌ها پاشیده می‌شود تا بدین وسیله نقطه انجماد پایین بیاید و مانع لغزیدن وسایل نقلیه شود. آب دریاها و مناطق معتدله با وجود آنکه در زمستان دمایی پایین‌تر از صفر درجه دارند به علت وجود مواد محلول در آنها یخ نمی‌زنند. آیسبرگها یا جزایر یخی منابع عظیم آب شیرین کره زمین را تشکیل می‌دهند، زیرا در موقع انجماد آب اقیانوسهای قطب شمال و قطب جنوب، همانطور که قبلاً گفته شد اولین بلورهای تشکیل شده آب خالص می‌باشد. در جدول (۶-۱) نقطه ذوب و نقطه انجماد مواد خالص داده شده است. در این جدول برای برخی از مواد نقطه ذوب وجود ندارد زیرا مواد از حالت جامد مستقیماً به حالت گازی می‌رسند که این عمل را تصعید گوئیم. مثلاً کربن دی‌اکسید CO_2 در -79° درجه سانتیگراد تصعید شده و مبدل به گاز می‌شود و یا برخی از اجسام قبل از رسیدن به نقطه جوش تخریب می‌شوند مانند گلوکز. برای تقطیر این مواد از دستگاه تقطیر در خلأ مشابه آنچه در شکل (۶-۳) نمایش داده شده است استفاده می‌کنند. ید در درجه حرارت عادی جامدی است به صورت پولکهای خاکستری تیره با درخشش فلزی و انعکاس بنفش. اگر به تدریج ید را در بالنی گرم کنیم بلافاصله بالن مملو از بخارات بنفشی که از ید متصاعد می‌شود گردیده و در این حالت فاز مایع وجود ندارد. و نیز بر روی جدار بالن بخارات ید

سرد شده و به صورت بلورهای سوزنی شکل بنفش متبلور می‌شوند. در حالت اخیر تحول از فاز بخار ← جامد است و حالت حد وسط که مایع باشد انجام نگرفته است.

نقطه جوش °C	نقطه ذوب °C	ماده مورد نظر	نقطه جوش °C	نقطه ذوب °C	ماده مورد نظر
-269 (4,2 K)	-270 (3,5 K)	Hélium	-67	-87	HBr
-246	-249	Néon	-35	-51	HI
-186	-189	Argon	100	0	H ₂ O
-153	-157	Krypton	-60	-86	H ₂ S
-108	-112	Xénon	-33	-78	NH ₃
-253	-259	Hydrogene	-79 s*		CO ₂
-196	-210	Azote	-10	-76	SO ₂
-183	-218	Oxygène	-162	-183	CH ₄
-188	-220	Fluor	-128	-184	CF ₄
-34	-101	Chlore	77	-23	CCl ₄
59	-7	Brome	65	-94	CH ₃ OH
184	114	Iode	80	6	C ₆ H ₆
20	-83	HF	d*	142	Glucose
-85	-114	HCl		184 d	Saccharose

جدول (۶-۱) نقطه ذوب و نقطه انجماد برخی از عناصر و ترکیبات آنها. *نمودار Sublimation (تصعید) و d* نمودار Décomposition (تخریب) است. برای تقطیر مواد اخیر از دستگاه تقطیر در خلأ نمایش داده شده در شکل (۶-۳) استفاده می‌شود.

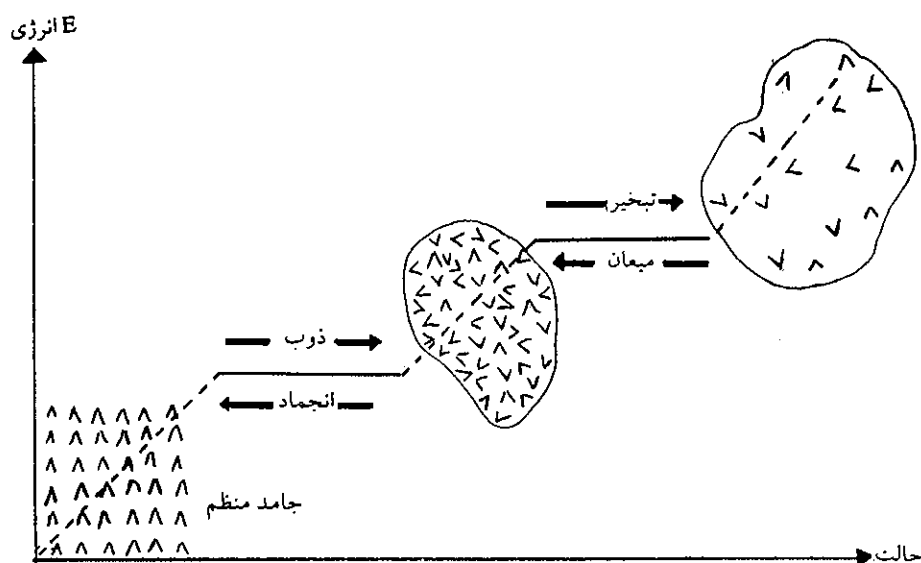
ب) تغییرات انرژی جنبشی مایعات

تغییرات حالت ماده را که همراه با تغییرات انرژی و آنتروپی می‌باشد می‌توان به صورت خلاصه در منحنی شکل (۶-۵) مشخص کرد. مشاهده می‌شود که افزایش انرژی از یک سو سبب افزایش درجه بی‌نظمی در مولکولها و از سوی دیگر تغییرات حالت فیزیکی آنها می‌گردد.

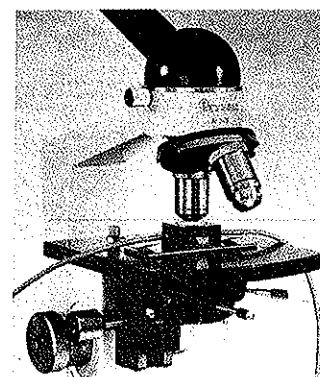
قبلاً گفته شد که در یک مایع، مولکولها نزدیک به هم بوده و بنابراین نیرویی که مولکولها نسبت به هم اعمال می‌کنند نسبتاً زیاد است و نیز تجزیه تحرک یک مولکول منزوی مسأله‌ای است بسیار پیچیده و مشکل، زیرا این مولکول دائماً در حال برخورد با مولکولهای دیگر بوده و اکثر اوقات از طرف مولکولهای مجاور به خود که تعداد آنها می‌تواند تا دوازده برسد، نیرویی تحمل می‌نماید. پس درباره تحرک مولکول چه می‌توانیم بگوییم؟

یکی از مشاهدات جالب در این مورد در سال ۱۸۲۷ توسط Brown^۱ انجام گرفت. براون مشاهده کرد که اگر ذراتی از ماده به قطر 10^{-4} سانتیمتر را در یک مایع وارد کنیم این ذرات تحت تأثیر مولکولهای مایع قرار گرفته و تحرکی دایمی و بی‌نظم خواهند داشت. این تحرک بدون دلیل خارجی بوده (به هم زدن یا تحریک و خلاصه کلیه اعمال فیزیکی خارجی) و منحصرأ تحت اثر حرکت مولکولهای مایع به وجود می‌آید. آزمایشهای متعدد ثابت نموده‌اند که این حرکات که به نام حرکت براونی Brownian motion نامیده می‌شوند فقط

1. Robert Brown (1773-1858) اسکاتلند

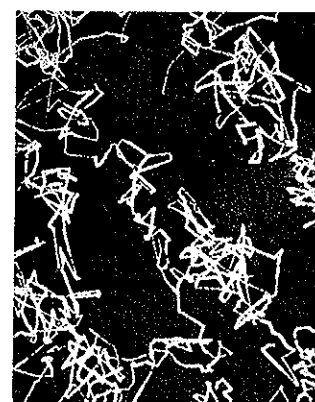


شکل (۵-۶) تغییرات انرژی و تغییرات حالت و نظم در مورد آب.



اتفاق دود، که برای مطالعه حرکت براونی به کمک میکروسکوپ مثلاً بر روی دود سیگار به کار برده می‌شود.

مربوط به تحرک مستقیم حرارتی مولکولهای مایع است. در یک مایع، یک ذره بسیار ریز دائماً در حال برخورد با مولکولهایی است که آن را احاطه کرده‌اند. اگر ذره بسیار کوچک باشد، تعداد محدودی مولکول در اطراف آن وجود خواهند داشت و بنابراین، تعداد مولکولهایی که با این ذره برخورد می‌نماید اولاً کم بوده و در ثانی، مسلماً تعداد مولکولهایی که به یک طرف ذره می‌خورند متفاوت با تعدادی است که به طرف دیگر ذره اصابت می‌کنند. در نتیجه، ذره در اثر برخوردهای نامساوی جوانبش حرکتی خواهد داشت و به همین ترتیب باز یک عدم تعادل دیگر در اثر برخورد، حرکتی در جهت دیگر به ذره می‌دهد. تجزیه دقیق از حرکت براونی ذرات در داخل یک مایع، انرژی متوسطی برابر با $\frac{3}{2}KT$ را برای این ذرات به دست می‌دهد. و چون باید هر ذره را به جای یک مولکول مایع در نظر گرفت، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که انرژی جنبشی متوسط مولکولهای مایع برابر با $\frac{3}{2}KT$ می‌باشد، یعنی عیناً انرژی جنبشی متوسط مولکولهای گازی در همان درجه حرارت. در یک مایع درست شبیه یک گاز، مولکولها تحرک دائمی و تصادفی دارند، و انرژی جنبشی متوسط کسری از مولکولها در حالت گازی یا مایع در درجه حرارت مشابه، یکی است، حتی اگر فرد فرد مولکولها انرژی جنبشی متفاوتی نسبت به هم داشته باشند. با وجود این در یک مایع یک مولکول همیشه تحت تأثیر نیروی مولکولهای مجاور است و نتیجتاً انرژی پتانسیل مولکولهای مایع خیلی ضعیف بوده و مسیر خطی و مستقیم آنها به مراتب کوتاهتر از مسیر خطی و مستقیم مولکولهای همان مایع در حالت گازی است. اطلاعات عمیق و دیگر دربارهٔ طبیعت میکروسکوپی مایعات از چگالی یا حجم مولی آنها بر حسب تغییرات درجه حرارت حاصل می‌شود، یعنی حجم مولی مایعات بر حسب درجه حرارت متغیر است. در اغلب حالات، موقعی که یک ماده از حالت جامد به مایع تبدیل



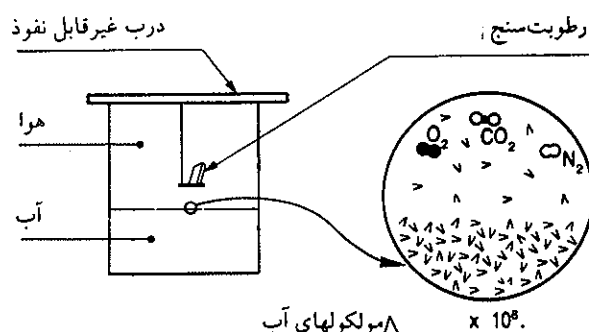
کلیشه‌ای که به کمک کامپیوتر (رایانه) از حرکت براونی به دست آمده است. این کلیشه حرکت نامنظم و مسیر نامشخص مولکولها را در فاز گازی نشان می‌دهد.

می‌شود حجم مولی آن به‌طور ناگهانی به مقدار ۱۰ درصد افزایش می‌یابد و به‌تدریج که درجه حرارت بالا می‌رود ماده منبسط می‌شود. این افزایش حجم در موقع ذوب، باید نتیجه افزایش فاصله بین مولکولی و تقلیل جزیی نیروی بین مولکولی باشد و نیز مطالعه به کمک پرتو X چگونگی ذوب یک جسم جامد را مشخص می‌کند. یک جسم جامد موقعی ذوب خواهد شد که اتمهای مستقر در شبکه بلوری آن، مقدار انرژی برابر با انرژی شبکه بلور کسب کرده و بنابراین باعث از بین رفتن شبکه بلوری خواهند شد و بدین ترتیب اتمها یا مولکولها آرایش نامنظم و ناپایدارتری را به دست خواهند آورد.

۶-۲ تعادل فازها Phase Equilibria

ناحیه‌ای از مایع، جامد و یا گاز را که کلیه نقاط آن از نظر فیزیکی مشابه باشد فاز گویند. این تعریف در مورد مخلوطها نیز صادق است. مثلاً هوا تشکیل یک فاز را می‌دهد. به طور کلی، چون گازها به هر نسبتی باهم مخلوط یکنواختی را تشکیل می‌دهند، همیشه مخلوط گازها تشکیل یک فاز را می‌دهد، ولی در مورد مایعات و جامدات اینطور نبوده و مایعات اغلب در یکدیگر یا حل نشده و یا اگر حل شوند نسبتهای آنها محدود است مثلاً نفت در آب حل نمی‌شود، لذا، مخلوط آب و نفت دو فاز تشکیل می‌دهند، ولی برعکس چون الکل در آب به هر نسبتی حل می‌شود، مخلوط آب و الکل تشکیل یک فاز می‌دهند. انحلال یک جسم جامد در مایع نظیر آب نیز محدود می‌باشد، به عنوان مثال مقدار سدیم کلریدی که در آب حل می‌شود محدود و مشخص است، اگر محلول فوق اشباعی از سدیم کلرید در آب تهیه نماییم، تشکیل دو فاز می‌دهند. یک فاز مایع که عبارتست از محلول اشباع شده سدیم کلرید و یک فاز جامد که عبارتست از سدیم کلرید جامد که دیگر در آب حل نمی‌شود. یک جسم جامد در مجاور مایع مذاب خود، تشکیل دو فاز را می‌دهد. مثلاً یخ و آب، با وجود آنکه خواص شیمیایی مشابه داشته و هر دو از مولکولهای آب تشکیل شده‌اند، با وجود این تشکیل دو فاز می‌دهند. فاز جامد و فاز مایع. حال اگر تبدیلی در کار نباشد، یعنی نه یخ ذوب و نه آب تبدیل به یخ شود، گوییم دو فاز در حال تعادلند.

اکنون قسمتی از این فصل را به مطالعه همزیستی دو فاز در یک ظرف سر بسته اختصاص می‌دهیم. آزمایشی به صورت نشان داده شده در شکل (۶-۶) انجام می‌دهیم.



شکل (۶-۶) تبخیر و تعادل در ظرف سر بسته

در یک بشر مقداری آب اضافه کرده و یک تکه کاغذ آغشته به تعداد کمی از بلورهای معدنی جاذب رطوبت را در آن به صورت معلق قرار می‌دهیم و سپس بشر را به نحو غیر قابل نفوذ مسدود می‌کنیم. اگر درجه حرارت محیط ثابت نگه داشته شود نسبت درصد رطوبت (یا تعداد مولکولهای آب در فاز گازی) ثابت خواهد ماند. در این وضعیت گوییم که سیستم حالت تعادل به خود گرفته است. از نقطه نظر مولکولی در ناحیه جدایی دو فاز چه اتفاق می‌افتد؟ دایره کوچکی به قطر یک آنگستروم را در سطح جدایی فاز گاز و مایع در نظر بگیرید شکل (۶-۶)، در درون دایره‌ای که 10^8 مرتبه بزرگ شده است مولکولهای آب به صورت ۸ نمایش داده شده‌اند، در فاز گازی تعداد بسیار زیادی مولکول O_2 و N_2 نیز وجود

دارند که مختصراً از هرکدام آنها یک مولکول نشان داده شده است و نیز چند مولکولی هم گاز CO_2 وجود دارد.

درجه بی‌نظمی و تحرک مولکولها همانطور که گفته شد تابعی از درجه حرارت محیط و مایع است. برخی از مولکولها انرژی جنبشی بیشتر از انرژی جنبشی متوسط دارند و به فاز بخار منتقل می‌شوند و این عمل مثل جهشی از بلندی به سوی پرتگاهی عمیق می‌ماند زیرا فاز بخار عملاً خالی است. اگر درجه حرارت محیط واقعاً ثابت بماند پدیده تبخیر یا مهاجرت به فاز بخار و برگشت آنها (در اثر برخورد به جدار یا مولکولها و نزول انرژی جنبشی‌شان) برگشت پذیر و دایمی خواهد بود و به همین دلیل است که نسبت درصد رطوبت در هوای بشر ثابت می‌ماند. تعادل ماکروسکوپی فاز بخار و فاز مایع در داخل بشر اگر چه حالت مستقر و ثابتی دارد ولی مملو از پدیده‌های متحرک رفت و برگشت مولکولها از فاز مایع به فاز دیگر است و لذا بدین سبب آنرا تعادل دینامیک (یا متحرک گویند). حال اگر درب بشر را باز کنیم چه اتفاق می‌افتد؟

انرژی جنبشی متوسط مولکولهای مایع در درجه حرارت ثابت مقداری است ثابت. با توجه به اینکه انرژی جنبشی متوسط، میانگین انرژی جنبشی کلیه مولکولهاست، لذا می‌توان نوشت:

انرژی جنبشی اغلب مولکولها $\bar{E}_c >$ انرژی جنبشی متوسط $>$ انرژی جنبشی تعدادی از مولکولها

برخی از مولکولهایی که انرژی جنبشی‌شان بیشتر از انرژی جنبشی متوسط است، بر نیروی بین مولکولی فائق آمده و از فاز مایع به فاز بخار وارد می‌شوند. در اثر این انتقال، انرژی جنبشی متوسط مولکولهای باقی‌مانده به اندازه $d\epsilon$ نقصان خواهد یافت. چون $\bar{E}_c = 3/2 KT$ لذا کاهش انرژی جنبشی متوسط مولکولها همراه با نزول درجه حرارت سیستم خواهد بود. یعنی:

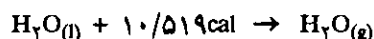
$$\bar{E}_c - d\epsilon = \frac{3}{2} K (T - dT)$$

در نتیجه درجه حرارت سیستم به اندازه dT کمتر از درجه حرارت محیط سیستم است و چون همیشه حرارت از جسم گرم به جسم سرد منتقل می‌شود، لذا محیط به سیستم حرارت می‌دهد تا اینکه درجه حرارت سیستم از $T - dT$ به T برسد، در این حالت سیستم به تعادل اولیه خود رسیده و انرژی متوسط مولکولها از $\bar{E}_c - d\epsilon$ به $\bar{E}_c$ می‌رسد. در این حال باز تعدادی از مولکولها انرژی جنبشی‌شان بیشتر از انرژی جنبشی متوسط می‌شود و از فاز مایع به فاز بخار منتقل می‌شوند و بدین ترتیب عمل باز ادامه خواهد یافت تا کلیه ماده تبخیر شود.

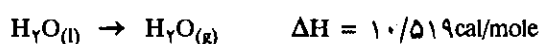
الف) وضعیت انرژی تعویض فازها Energetics of phase changes

برای اینکه یک مایع بخار شود باید نیروی جاذبه بین مولکولی آن کاسته شود و برای این کار باید انرژی به صورت گرما به مایع بدهیم تا تبدیل به بخار شود. مایعی را که مورد نظر ماست سیستم یا دستگاه می‌نامیم، و بخار حاصل نیز سیستم یا دستگاه بخار است. حال عبارت فوق را تکرار می‌کنیم، برای تبدیل سیستم مایع به بخار، باید، انرژی حرارتی صرف نماییم و یا برعکس، برای تبدیل سیستم بخار به مایع، باید از سیستم بخار حرارت بگیریم.

مقدار حرارت جذب شده به وسیله یک مول مایع برای تبدیل به یک مول بخار بسیار مهم است، زیرا این مقدار انرژی، متناسب با انرژی پتانسیل بین مولکولی است، به عنوان مثال موقعی که در ۲۵ درجه سانتیگراد یک مول آب را تبدیل به یک مول بخار می‌نماییم باید ۱۰/۵۱۹ کالری حرارت به سیستم آب بدهیم تا تبدیل به بخار شود:



با وجود این، روشی دیگر برای بیان وضعیت انرژی عمل تبدیل وجود دارد. مقدار حرارت جذب شده به وسیله سیستم، در کلیه تغییراتی که در فشار ثابت حاصل می‌گردد، تغییرات آنتالپی Enthalpy change نامیده می‌شود، که آن را به صورت ΔH نمایش می‌دهند. اگر سیستمی حرارت جذب کند آنتالپی آن اضافه می‌شود، بنابراین ΔH مثبت است. اگر بر عکس سیستم انرژی از دست بدهد، آنتالپی سیستم کاهش یافته و ΔH منفی خواهد شد. آنتالپی را می‌توان انرژی ذخیره شده سیستم دانست: بنابراین، به کمک این تعریف می‌توان نوشت:



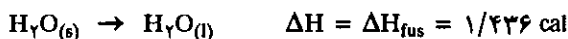
و نیز برای عمل عکس یعنی تبدیل بخار به مایع:



آنتالپی تبخیر یا تبدیل مایع به بخار به صورت ΔH_{vap} نمایش داده می‌شود. در حقیقت بایستی رابطه مستقیمی بین آنتالپی تبخیر و ϵ (ارزش حداقل انرژی پتانسیل دو مولکول) وجود داشته باشد. اگر جسمی مستقیماً از حالت جامد به حالت گازی تبدیل شود، همانطور که قبلاً گفته شد عمل را تصعید sublimation گویند. باید مقداری حرارت به سیستم بدهیم تا نیروی بین مولکولی مولکولهای جسم جامد از بین برود؛ مقدار حرارت جذب شده به وسیله سیستم موقعی که یک مول جسم جامد تصعید شود آنتالپی تصعید یا ΔH_{sub} نامیده می‌شود. موقعی که یک مول یخ تبدیل به بخار آب می‌شود مقدار ΔH_{sub} برابر با ۱۱/۹۵۵ کالری است.



آنتالپی تبخیر و آنتالپی تصعید مستقیماً مربوط به آنتالپی ذوب می‌باشند. مقدار حرارت جذب شده به وسیله یک مول جامد برای تبدیل به مایع در فشار ثابت عبارتست از:



بنابراین آنتالپی تصعید عبارتست از مقدار حرارتی که سیستم جذب می‌کند تا ابتدا ذوب و سپس تبخیر گردد. یعنی:

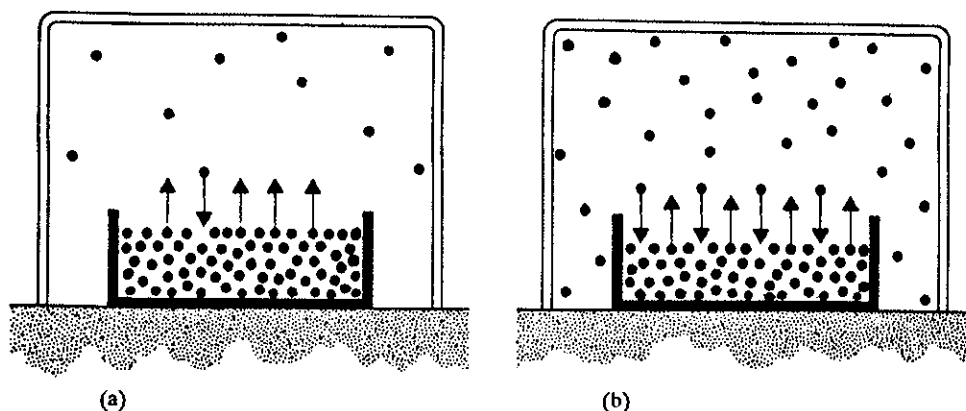
$$\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}}$$

$$\Delta H_{\text{sub}} = 1/436 + 10/519 = 11/955 \text{ cal}$$

نتایج تجربی حاصل شده در مورد مواد دیگر غیر از آب صحت رابطه فوق را تأیید می‌کند.

ب) تعادل مایع - بخار Liquid - vapor equilibrium

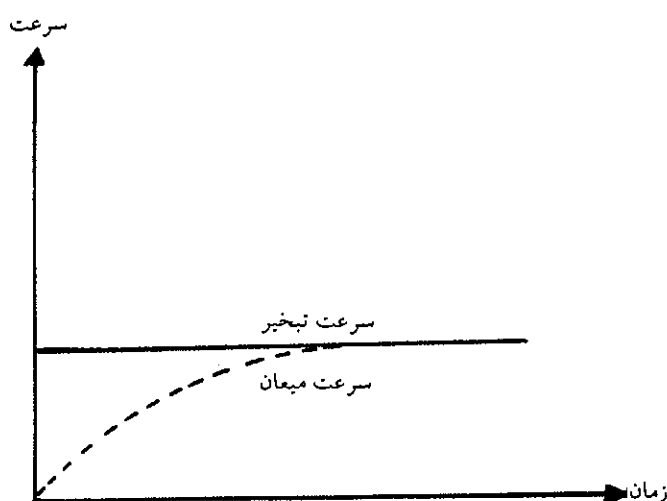
چنانچه مایعی با نقطه جوش نسبتاً پایین در معرض هوا قرار گیرد، در طی زمانی که متناسب با نقطه جوش مایع است کاملاً تبخیر می‌شود. با توجه به اینکه مولکولهای یک مایع به وسیله نیروی جاذبه به مولکولهای مجاور خود مربوط هستند، این سؤال پیش می‌آید که چرا بعضی از مولکولها قادرند نیروی بین مولکولی را شکسته و فاز مایع را ترک نمایند؟ جواب این سؤال مربوط به انرژی جنبشی مولکولهاست، زیرا همانطور که قبلاً گفته شد انرژی جنبشی مولکولها بسیار متفاوت بوده و ارزش آنها بین مقادیر بسیار بالا و بسیار پایین نوسان می‌کند. از این رو با وجود آنکه ممکن است انرژی پتانسیل متوسط که مولکولها را کنار یکدیگر نگه می‌دارد قابل ملاحظه باشد، باوجود این اغلب اوقات مولکولهایی یافت می‌شوند که انرژی جنبشی آنها بیشتر از نیروی بین مولکولی بوده و لذا به فاز بخار می‌روند، بدین ترتیب، در طی زمان مرتب تعدادی از مولکولها انرژی کافی برای ورود به فاز بخار کسب می‌کنند و عمل ادامه پیدا می‌کند تا کلیه مایع تبدیل به بخار شود. ولی مطلب مورد بحث ما تعادل موجود بین دو فاز در یک ظرف سر بسته است. آزمایشی که در شکل (۶-۷) انجام گرفته است تشریح کننده مطالبی است که بعداً گفته خواهد شد.



شکل (۶-۷) در ظرفی سر بسته و خالی از هوا مایع بلافاصله شروع به تبخیر می‌کند (a) سرعت تبخیر ثابت و حال آنکه سرعت میعان صفر است. بعد از مدتی این دو سرعت باهم برابر می‌شوند. ظرف (b)

موقعی که یک مایع را در ظرفی وارد کرده و سپس هوای ظرف را تخلیه می‌نماییم، مایع بلافاصله شروع به تبخیر شدن می‌کند؛ سرعت تبخیر مایع متناسب با کسری از مولکولهاست که انرژی جنبشی برای از بین بردن نیروی بین مولکولی کسب کرده‌اند و به فاز بخار منتقل می‌شوند. سرعت تبخیر همواره ثابت است و حال آنکه در آغاز سرعت عمل عکس، یعنی تبدیل بخار به مایع یا میعان در ظرف سر بسته تقریباً صفر می‌باشد، زیرا در فاز مایع تعداد مولکولها بسیار زیاد بوده و در نتیجه تعداد مولکولهایی که انرژی کافی برای از بین بردن نیروی بین مولکولی و فرار به فاز مایع دارند نسبتاً زیاد و لذا سرعت تبخیر منحصرأ

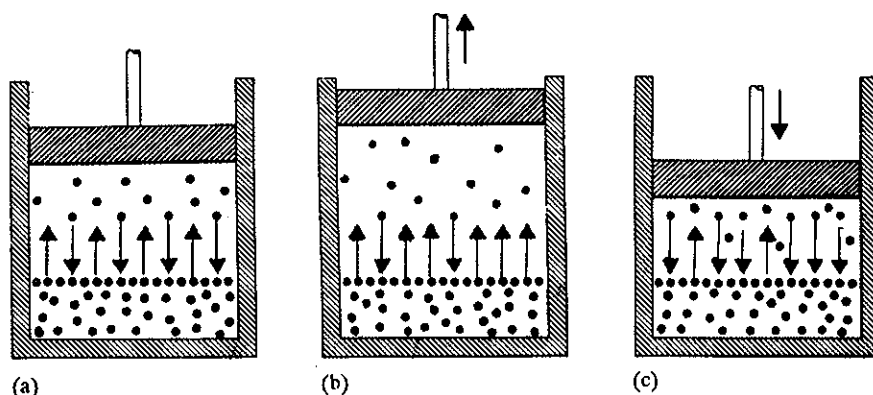
تابع درجه حرارت است. برعکس در فاز بخار تقریباً مولکولی وجود ندارد و لذا سرعت عمل میعان در آغاز صفر می‌باشد. در طی زمان و در درجه حرارت ثابت، عمل تبخیر با سرعتی ثابت ادامه خواهد داشت و به تدریج تعداد مولکولهای موجود در فاز بخار افزایش خواهد یافت ولی از طرف دیگر، با افزایش تعداد مولکولها در فاز بخار سرعت میعان که در آغاز صفر بود شروع به نمو می‌کند زیرا، به تدریج با افزایش مولکولها در فاز بخار فشار بخار زیاد می‌شود یعنی تعداد مولکولهایی که به جدار ظرف برخورد می‌نمایند اضافه می‌شود. منحنی (۶-۸) چگونگی سرعت تبخیر و میعان را برحسب زمان نشان می‌دهد.



شکل (۶-۸) نمایش تحول سرعت میعان و تبخیر در طی زمان

همانطور که منحنی نمایش می‌دهد سرعت تبخیر بر حسب زمان خطی است، و حال آنکه سرعت میعان به تدریج اضافه می‌شود تا زمانی که دو سرعت با هم برابر شوند؛ یعنی در این لحظه تعداد مولکولهایی که از فاز مایع به فاز بخار منتقل می‌شوند، برابر با تعداد مولکولهایی است که از فاز بخار به فاز مایع برمی‌گردند و اگر عوامل خارجی در سیستم دخالت نکند و درجه حرارت ثابت بماند، عمل تبخیر و میعان با سرعت مساوی ادامه خواهد یافت و فشار بخار در ظرف همیشه ثابت خواهد بود. در این حالت گوییم که دو فاز در حال تعادلند. ولی باز باید تأکید کرد که در حالت تعادل، اعمال تبخیر و میعان متوقف نمی‌شوند، بلکه با سرعت مساوی به‌طور دایم ادامه خواهند یافت. فرض کنیم سیستم فوق (مایع و بخار) در داخل یک استوانه به حال تعادل رسیده باشد شکل (۶-۹). اگر پیستونی را که در استوانه قرار دارد قدری بالا بکشیم به نحوی که حجم قابل دسترس، مایع و بخار در درجه حرارت ثابت بیشتر شود، می‌خواهیم ببینیم فاز بخار و مایع چه تغییری خواهند کرد. این افزایش حجم بلافاصله باعث نزول فشار در استوانه شده و حالت تعادل سیستم را به هم می‌زند، زیرا در واحد حجم، تعداد مولکولهای بخار کاهش یافته و تعداد برخورد مولکولها با جدار ظرف کم می‌شود و بالتیجه سرعت تبدیل بخار به مایع یا میعان نقصان می‌یابد. باوجود این، سرعت تبخیر که خطی بود همانطور ثابت می‌ماند زیرا انبساط فاز بخار تأثیری بر روی مایع ندارد، منتها، سرعت تبخیر در این حالت بیشتر از سرعت میعان است و نتیجه این اختلاف سرعت، افزایش تعداد مولکولها در فاز بخار خواهد بود و عمل

آنقدر ادامه خواهد داشت تا دو سرعت یکسان شود، یعنی مجدداً دو فاز به حالت تعادل برسند. حال اگر عمل عکس انجام دهیم یعنی پیستون را در داخل استوانه فرو بریم چه اتفاق می‌افتد؟



شکل (۹-۶) (a) تعادل بین فاز بخار و مایع (b) در اثر افزایش حجم تعادل به هم می‌خورد، اکنون سرعت تبخیر بیشتر از سرعت میعان است (c) در اثر کاهش حجم تعادل باز هم به هم می‌خورد ولی این بار سرعت عمل میعان بیشتر از سرعت تبخیر است.

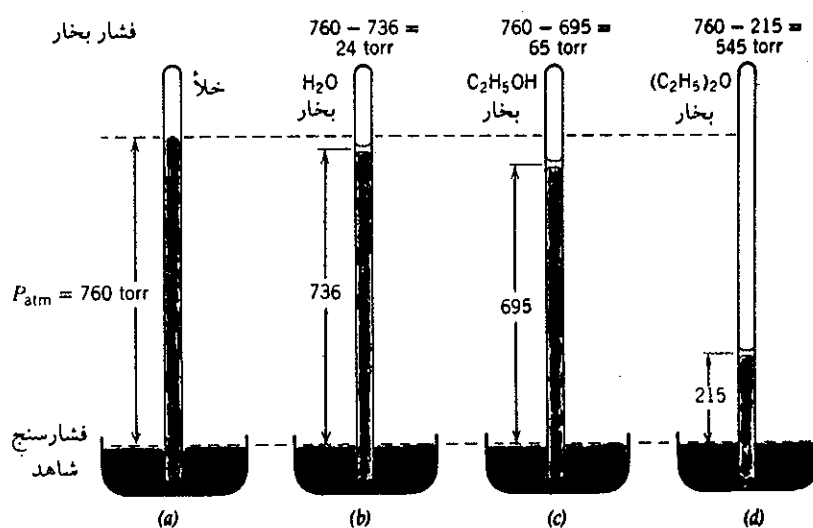
تأثیر این عمل، تراکم فاز بخار است و با این عمل تعداد مولکولهای بخار در واحد حجم افزایش یافته و نتیجتاً سرعت میعان بیشتر خواهد شد، ولی به هر صورت سرعت تبخیر ثابت می‌ماند زیرا در این حالت نیز فشار بر روی فاز مایع مؤثر نیست. چون سرعت میعان بیشتر از سرعت تبخیر است، لذا تعداد مولکولهای فاز بخار به تدریج نقصان می‌یابد و این عمل تا زمانی که دو سرعت برابر نشوند ادامه خواهد داشت و هنگامی که دو سرعت برابر شدند باز حالت تعادل بین فاز مایع و بخار حاصل خواهد شد و بدین ترتیب در طی دو عمل مختلف، حالت تعادل الزاماً و مستقل از جهت تغییرات وارد شده به سیستم، برقرار خواهد شد. مخصوصاً باید یادآور شد که فشار بخار در حالت تعادل، مربوط به برابری دو سرعت است، و بنابراین برای هر ماده بخصوصی مقدار ثابتی دارد که منحصرأ مربوط به طبیعت ماده و درجه حرارت محیط عمل می‌باشد.

پ) بستگی فشار بخار به دما

Temperature dependence of vapor pressure

مایعات و حتی جامدات دارای فشار بخاری هستند، در موقع مطالعه تحول مایع ← جامد، اشاره‌ای به عمل تصعید یَد جامد شد. یَد باوجود آنکه جامد است با نقطه ذوب ۱۱۴ و نقطه جوش ۱۸۴ درجه سانتیگراد (جدول ۱-۶)، باوجود این در دمایی به مراتب پایین‌تر از نقطه ذوب تصعید می‌شود و این پدیده منحصرأ به خاطر بالا بردن فشار بخار یَد جامد در مقابل فشار جو است. و اما در مورد مایعات به سهولت می‌توان فشار بخار آنها را حتی در درجه حرارت عادی تشخیص داد. آزمایش نشان داده شده در شکل (۱۰-۶) در شناخت این حقیقت ما را کمک می‌کند.

چهار لوله فشارسنج مشابه انتخاب کرده یکی رامملو از جیوه خالص می‌کنیم (فشارسنج a). در سه فشارسنج دیگر قبل از وارد کردن جیوه چند قطره از مایعات مختلف مثلاً در اولی آب (b)، در دومی الکل اتیلیک (c) و در سومی دی اتیل اتر (d) اضافه می‌کنیم. سپس هر سه لوله را پر از جیوه نموده و به صورت معکوس بر روی تشتک مملو از جیوه قرار می‌دهیم. این مایعات چون سبک‌تر از جیوه هستند در بالای لوله قرار می‌گیرند. هرکدام از آنها فشار بخاری دارد که سبب نزول جیوه در داخل فشارسنج می‌گردد. موقعی که حالت تعادل برقرار شد، می‌توان اختلاف ارتفاع جیوه را در هر یک از سه فشارسنج با فشارسنج (a) مقایسه نمود.

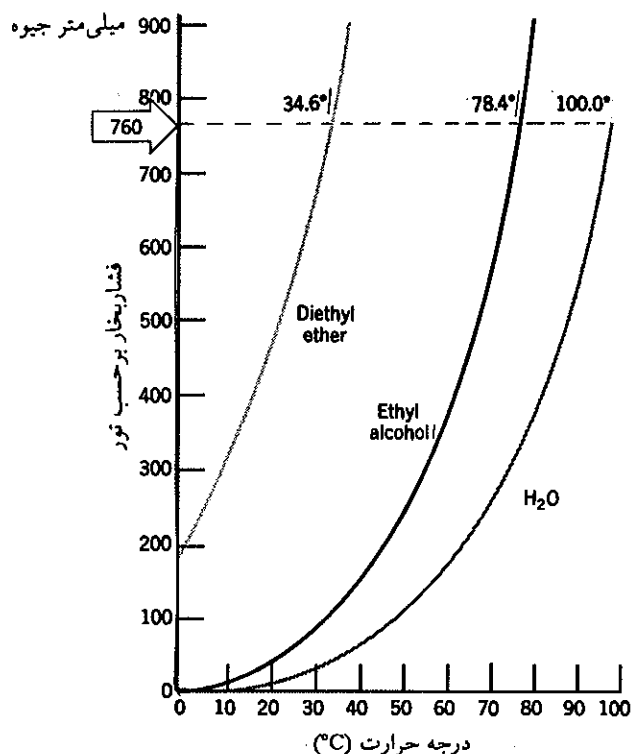


شکل (۶-۱۰) تعیین فشار بخار آب (b) الکل اتیلیک (c) و دی اتیل اتر (d)

تجربه نشان می‌دهد که فشار بخار یک مایع در حالت تعادل، با افزایش درجه حرارت اضافه می‌شود. شکل (۶-۱۱) منعکس‌کننده این تغییرات است. در درجه حرارت‌های نسبتاً پایین فشار بخار ضعیف است و تغییرات فشار بخار بر حسب تغییرات درجه حرارت جزئی، و حال آنکه، در درجه حرارت‌های نسبتاً بالا تغییرات فشار بخار بر حسب درجه حرارت با سرعت زیادی ترقی خواهد کرد.

درجه حرارتی که به ازای آن فشار بخار مایع برابر با یک جو است نقطه جوش نامیده می‌شود. در عمل جوش حبابهای بخار در داخل مایع تشکیل می‌شود، یا به عبارت دیگر عمل تبخیر در تمام نواحی مایع به وقوع می‌پیوندد. برای تشکیل یک حباب و توسعه آن فشار بخار در داخل حباب باید حداقل برابر با فشاری باشد که مایع بر آن وارد می‌نماید و این فشار برابر فشار جو است به اضافه فشار جزئی مربوط به وزن مایع موجود در روی حباب و به همین علت است که در عمل تبخیر تا فشار بخار برابر با یک جو نشود عمل جوشش در داخل مایع مشاهده نشده و حبابهای بخار در داخل مایع تشکیل نخواهد شد ولی به محض اینکه فشار بخار مایع برابر با فشار جو شد حبابها در داخل مایع تشکیل و شروع به صعود می‌نمایند.

تشکیل یک حباب بخار در داخل مایع پدیده‌ای است بسیار پیچیده و مشکل، زیرا برای

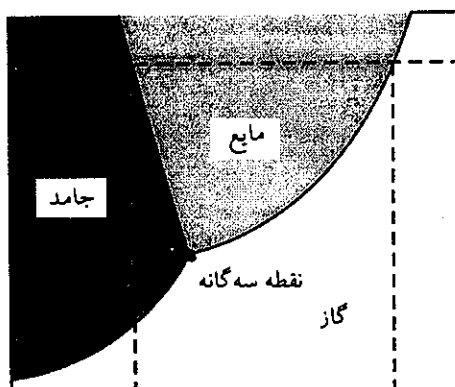


شکل (۱۱-۶) تابعیت فشار چند ترکیب آلی از دما

ایجاد یک حباب باید فرض کرد که مولکولهایی با انرژی جنبشی بزرگتر از انرژی لازم برای تبخیر، نزدیک یکدیگر باشند تا تشکیل حبابی از مولکولها را بدهند. در حقیقت همیشه یک مایع که تا نقطه جوشش گرم شده است، ضمانت جوشیدن ندارد یعنی عمل جوشیدن اتفاق نمی افتد. یک مقدار حرارت جذب مایع شده و درجه حرارت افزایش خواهد یافت، در این مایع که درجه حرارت آن بالاتر از نقطه جوشش رسیده وقتی حبابها تشکیل شدند با شدت زیادی به سمت سطح مایع صعود می کنند، زیرا در این حالت فشار بخار در کلیه حبابها به مراتب بیشتر از فشار جو است و حبابها تمایل زیاد به انبساط دارند. برای اجتناب از تأخیر در جوشش مایعات و تشکیل سریع حبابها در درجه جوشش مایع، باید موادی به داخل مایع اضافه نمود، تا عمل تشکیل حبابها را سهل نمایند. برای این منظور از قطعات سرامیک خخل و فرج دار و یا سنگ پا استفاده می نمایند. عمل تبخیر در داخل خخل و فرج سنگ پا ساده تر انجام شده و حبابهای بخار خارج می شوند.

ت) نمودار فازها Phase diagrams

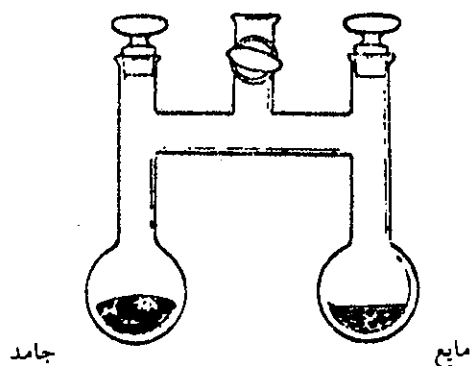
در یک ظرف بسته یک جامد نظیر یک مایع می تواند با بخارش در حال تعادل باشد. در کلیه درجات حرارت هر جامدی دارای فشار بخاری ثابت و مخصوص به خود است. فشار بخار جامد نیز با افزایش درجه حرارت اضافه می شود، می توانیم اطلاعاتی از منحنیهای فشار بخار جامد و مایعش که بر روی یک نمودار منتقل شده اند به دست آوریم شکل (۱۲-۶). فشار بخار جامد در اثر افزایش درجه حرارت سریعتر از فشار بخار مایعش افزایش می یابد، یعنی شیب منحنی فشار بخار جامد نسبت به محور t بیشتر از شیب منحنی فشار



شکل (۶-۱۲) فشار بخار یک ماده در حالت جامد و حالت مایع

بخار مایع نسبت به همان محور است.^۱ در نتیجه دو منحنی همدیگر را قطع خواهند کرد. در درجه حرارت مربوط به محل تقاطع دو منحنی، فازهای جامد و مایع با یکدیگر در حال تعادلند و هر دو فشار بخاری مشابه دارند. به سهولت می توان مدلل ساخت که در این حالت مایع و جامد با یکدیگر در حال تعادلند.

دو بالن مطابق شکل (۶-۱۳) تهیه نموده، در یکی از آنها جامد و در دیگری مایع همان جامد را اضافه می نماییم. دو بالن با یکدیگر ارتباط دارند، به نحوی که بخارات می توانند آزادانه از قسمتی به قسمت دیگر بروند. حال هر دو بالن را در یک حمام بن ماری به درجه حرارت T_1 قرار می دهیم. اگر فشار بخار جامد در دمای T_1 کمتر از فشار بخار مایع باشد



شکل (۶-۱۳) تابعیت فشار چند ترکیب آلی از دما

۱. فشار بخار هر مایعی تابع دما است بنابر رابطه کلایپرون (Clausius-clapeyron)

$$L_n P' = L_{np} + \frac{\Delta H_{vap}^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)$$

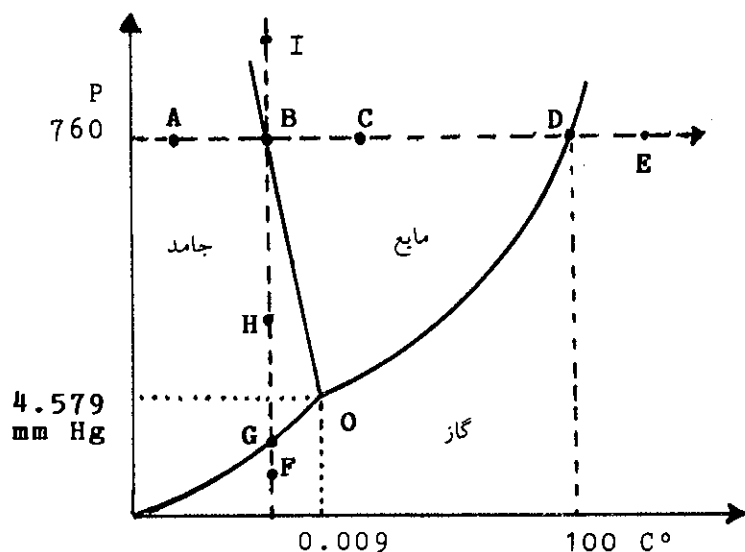
در این رابطه p فشار بخار در دمای T و p' فشار بخار در دمای T' است. برای به دست آوردن فشار بخار عمل تصعید کافی است به جای ΔH_{vap}° مقدار ΔH_{sub}° را قرار داد و R ثابت گازها است.

اگر دو فاز متفقاً با فاز سومی در حال تعادل باشند اجباراً با یکدیگر در حال تعادل خواهند بود.

شکل (۱۲-۶)، بخارات از بالنی که در آن مایع وجود دارد به بالن دیگر می‌روند. به تدریج که بخارات مایع به طرف ناحیه جامد می‌روند، مایع تبخیر شده و برعکس در بالن دیگر بخارات بر روی جسم جامد منجمد می‌شود و این عمل آنقدر ادامه پیدا می‌کند تا کلیه مایع تبخیر شود. در واقع عمل را می‌توان اینطور توجیه کرد که چون فشار بخار در روی جامد بیشتر از حد تعادل است، لذا سرعت عمل انجماد بیشتر از سرعت تصعید می‌باشد و حال آنکه در بالن دیگر عمل عکس برقرار می‌باشد، یعنی سرعت تبخیر بیشتر از سرعت میعان است. برعکس اگر دو بالن را در حمامی به دمای T_p قرار دهیم به نحوی که در این درجه حرارت فشار بخار جامد بیشتر از فشار بخار مایع باشد شکل (۱۲-۶)، در این حالت بخارات جسم جامد به بالن دیگر منتقل می‌شوند و در نتیجه مرتب جسم جامد تصعید می‌شود، یعنی در بالن دیگر بخار تبدیل به مایع شده و عمل ادامه خواهد داشت تا کلیه جسم جامد تصعید شود. توجیه این عمل نیز مانند حالت قبل می‌باشد یعنی در بالنی که مایع در آن وجود دارد چون مایع با بخارش در حال تعادل نیستند، لذا سرعت تبخیر کمتر از سرعت میعان و حال آنکه در بالن دیگر عکس این حالت برقرار است، یعنی سرعت تصعید بیشتر از سرعت انجماد می‌باشد. بنابراین، در این دو درجه حرارت کاملاً مشخص است که فاز جامد و مایع با یکدیگر در حال تعادل نیستند، زیرا اگر سیستم متعادل بود نمی‌بایستی تغییری در آن حاصل شود. برعکس اگر دو بالن را در یک حمام بن ماری که درجه حرارتش برابر با T_m (درجه حرارت تقاطع دو منحنی بخار و جامد شکل «۱۲-۶») می‌باشد، قرار دهیم در این حالت فشار بخار جامد و مایع باهم برابرند، یعنی فشار دو بالن یکسان بوده و تغییری در دو سیستم رخ نخواهد داد و بدین ترتیب تا زمانی که درجه حرارت ثابت و برابر T_m است فاز جامد و فاز مایع برای همیشه وجود خواهد داشت. دایمی بودن دو سیستم (فاز مایع و فاز جامد) دلیل روشنی بر وجود تعادل است. از این تعادل می‌توان یک اصل عمومی تهیه کرد و آن اینکه اگر دو فاز متفقاً با فاز سومی در حال تعادل باشند اجباراً با یکدیگر در حال تعادل خواهند بود.

درجه حرارتی که سه فاز باهم در حال تعادل هستند دمای نقطه سه گانه یا Triple point temperature نامیده می‌شود. نقطه سه گانه معمولاً خیلی نزدیک به نقطه ذوب است. در نقطه ذوب نیز سه فاز جامد و مایع و بخار در فشار یک اتمسفر با یکدیگر در حال تعادل هستند. به عنوان مثال آب مایع و یخ متفقاً با بخار آب در صفر درجه سانتیگراد و فشار جو در حال تعادل هستند. اگر در ظرفی که در آن یخ، آب و بخار آب موجود است، خلاء ایجاد نماییم، سه فاز مایع، جامد و بخار در $0/0098$ درجه سانتیگراد با یکدیگر در حال تعادل خواهند بود. این دما نقطه سه گانه آب خوانده می‌شود، که تفاوت زیادی با نقطه ذوب آب ندارد. حال با دقت بیشتر تعادل بین آب و یخ و بخار را مطالعه می‌نماییم. فشار بخار آب در نقطه سه گانه برابر با $4/579$ میلیمتر جیوه است، اگر فشار پیستون موجود در استوانه‌ای را که این سه فاز در آن در حال تعادل هستند قدری بیشتر کنیم به طوری که فشار بخار موجود در استوانه افزایش یابد چه اتفاق می‌افتد؟

در اثر این افزایش فشار یا کاهش حجم، بلافاصله بخارات آب تبدیل به مایع و جامد می‌شوند. عملاً مشاهده می‌شود که اگر فشار وارده بر سیستم زیادتر شود، باید درجه حرارت را کاهش داد تا یخ و آب در حال تعادل باقی بمانند، یا به عبارت دیگر برای کلیه فشارهای بیشتر از $4/579$ میلیمتر جیوه فقط در درجه حرارت بخصوصی آب و یخ در حال

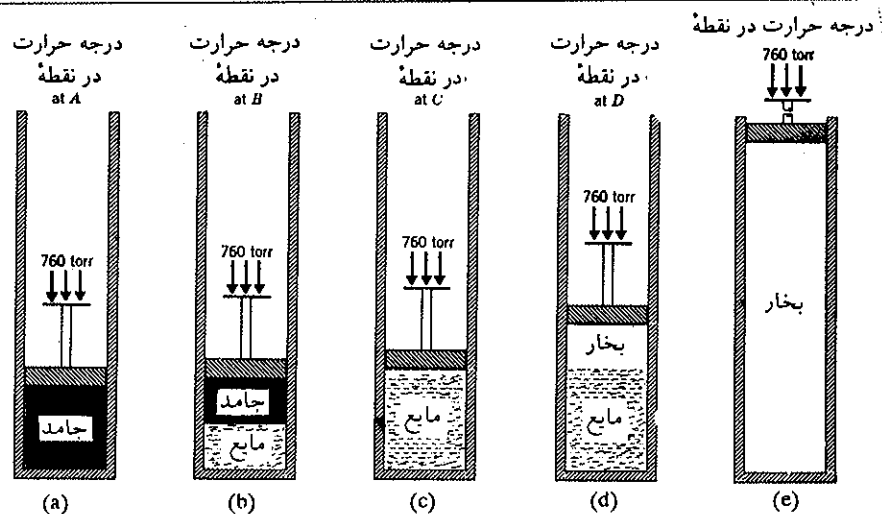


شکل (۶-۱۴) نمودار فازهای آب

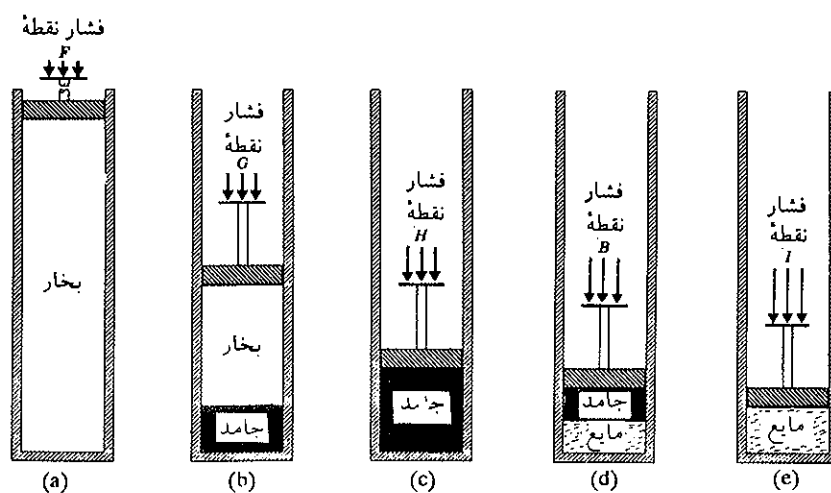
تبادل باقی خواهند ماند. تدریجاً که فشار زیاد می‌شود درجه حرارت تعادل نزول خواهد کرد، یا به عبارت دیگر به تدریج که فشار وارد بر یخ اضافه می‌شود نقطه ذوبش تنزل خواهد کرد. شکل (۶-۱۴) نمودار فازهای آب نامیده می‌شود. منحنیها ارزش درجه حرارت و فشار را متفقاً در حالت تعادل دو فاز نشان می‌دهند. فشار و درجه حرارتهایی که منحنی OD را تولید می‌نمایند، معرف حالت‌های تعادلی موجود بین آب و بخارش می‌باشند ولی در طول منحنی OG یخ و بخار در حال تعادلند و حال آنکه منحنی OB مربوط به تعادل یخ و آب می‌باشد. یخ، آب و بخار آب در یک نقطه منحصر به فرد با یکدیگر تعادل حاصل می‌نمایند و همانطور که گفته شد، این نقطه را نقطه سه گانه آب می‌نامند که فشار و درجه حرارت مربوط به این نقطه به ترتیب $4/579$ میلیمتر جیوه و $0/009$ درجه سانتیگراد است. در نمودار فوق، سطوح بین منحنیها، فشار و درجه حرارت هریک از فازها را مشخص می‌کنند. در شکل (۶-۱۵) تغییرات فازهای آب در فشار ثابت (760 میلیمتر جیوه) بر حسب درجه حرارت نقاط مختلف A، B، C، D، E داده شده است. افزایش دما تغییراتی در حالت و حجم ایجاد می‌نمایند.

در شکل (۶-۱۶) تغییرات فازهای آب در دمای ثابت صفر درجه سانتیگراد در اثر افزایش فشار برای نقاط I، B، H، G، F داده شده است.

بنابر اشکال صفحه بعد، فشار بخار یخ هنگام ذوب آن به مراتب کمتر از 760 میلیمتر جیوه است. اغلب مواد نیز همینطورند باوجود این همانطور که قبلاً گفته شد کربن دیوکسید و ید استثناء بوده و فشار بخاری در حدود 760 میلیمتر جیوه در دماهای پایینتر از دمای نقطه سه گانه خود دارند، از این رو، این اجسام هرگز ذوب نشده، بلکه در فشار جو کاملاً تصعید می‌گردند.

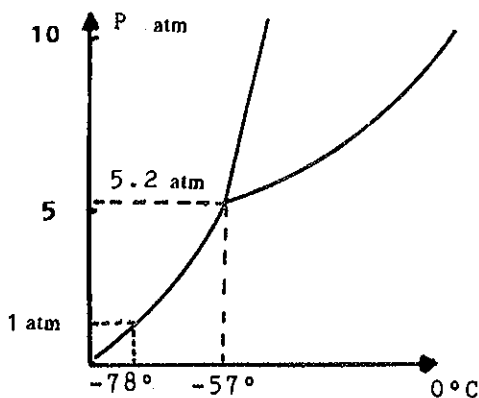


شکل (۶-۱۵) افزایش دما در فشار ثابت برای نقاط A، B، C، D نمودار آب.



شکل (۶-۱۶) افزایش فشار در دمای ثابت صفر درجه برای نقاط F، G، H، B نمودار آب.

در شکل (۶-۱۷) دیاگرام فازهای کربن دیوکسید نمایش داده شده است. دمای که به ازای آن مختصات منحنی فشار بخار نسبت به محور y ها یک جو است، دمای تصعید طبیعی کربن دیوکسید نامیده می شود.



شکل (۶-۱۷) نمودار فازهای کربن دیوکسید.

موقعی که کربن دیوکسید در فشار جو تصعید می‌شود، دمای آن در $-78/1^{\circ}\text{C}$ درجه ثابت می‌ماند. برای به دست آوردن کربن دیوکسید مایع باید فشار آن را زیاد کنیم. در فشار ۵/۱ اتمسفر، کربن دیوکسید در $-56/6$ درجه سانتیگراد ذوب می‌شود.

ث) قاعده فازها Phase rule

سیستمهای تعادلی، خواه فیزیکی و خواه شیمیایی، از قوانین مربوط به خود پیروی می‌کنند. مثلاً، واکنشهای تعادلی شیمیایی از قانون تأثیر غلظت (اصل لوشاتلیه) تبعیت می‌نمایند؛ و یا سیستمهای فیزیکی که هریک از قانون خاصی پیروی می‌نمایند، مانند انحلال گاز در یک حلال یا قانون پخش Distribution Law که مربوط به تقسیم یک جسم بین دو حلال است. به هر حال می‌توان کلیه سیستمهای تعادلی را از نقطه نظر درجه آزادی سیستم مورد مطالعه قرار داد. درجه آزادی یک سیستم عبارتست از تعداد عواملی که می‌توانند مستقل از دیگری تغییر کنند، بدون اینکه تعادل دستگاه از بین برود؛ یعنی با در نظر گرفتن تعداد فازهای موجود و طبیعت شیمیایی سیستم، می‌توان ارزش درجه آزادی دستگاه را با استفاده از قاعده فازهای گیبس (دانشمند امریکایی) محاسبه نمود.

$$V = 2 + N - r - \phi \quad \text{درجه آزادی}$$

که: N عبارتست از تعداد اجزاء تشکیل دهنده سیستم، r تعداد تعادل‌های مستقل از یکدیگر، ϕ تعداد فازها.

مجموع جبری (N و r) را می‌توان تعداد اجزاء تشکیل دهنده مستقل سیستم نامید و به حرف C نمایش داد، یعنی مینیمم موادی که می‌توانند مستقلاً کلیه فازهای دستگاه را تشکیل بدهند. بنابراین فرمول به صورت زیر خلاصه می‌شود:

$$V = 2 + C - \phi$$

که در آن C اجزاء تشکیل دهنده مستقل، ϕ تعداد فازها و بالاخره 2 تعداد متغیرهای فیزیکی، درجه حرارت و فشار می‌باشد. درمورد تبدیل جامد به مایع (ذوب) و یا مایع به گاز (تبخیر) برای یک جسم خالص، اجزاء تشکیل دهنده مستقل همیشه یک است ولی تعداد فازها دو می‌باشد، بنابراین:

$$V = 2 + 1 - 2 = 1$$

درجه آزادی سیستم یک است یعنی، در مورد ذوب و یا تبخیر، یک متغیر دلخواه بیشتر نداریم. این سیستم را یک متغیره monovariant گویند. مثلاً اگر فشار را متغیر فرض کنیم، درجه حرارت تابع آن خواهد بود یعنی، اگر فشار برابر ۲ جو باشد نقطه جوش آب دیگر صد درجه نبوده بلکه در درجه بالاتری عمل جوش اتفاق می‌افتد. منحنیهای OA و OB و OC در مورد آب همه یک متغیره می‌باشند و حال آنکه سطوح بین منحنیها، دستگاههای دو متغیره را تشکیل می‌دهند، مراجعه شود به اشکال (۱۴-۶) و (۱۷-۶). مثلاً در مورد بخار، اجزاء تشکیل دهنده مستقل یک و تعداد فازها نیز یک می‌باشد، بنابراین، درجه آزادی عبارتست از:

$$V = 2 + 1 - 1 = 2$$

این نوع سیستمها را دستگاه دو متغیره (یا Bivariants) گویند، ولی در مورد نقطه سه گانه دستگاه را بی متغیر (یا Nonvariants) نامند زیرا تعداد فازها ۳ و اجزاء تشکیل دهنده همیشه یک است. بنابراین:

$$V = 2 + 1 - 3 = 0$$

قاعده فازها را می توان در مورد واکنشهای تعادلی شیمیایی نیز اعمال نمود. مثلاً در مورد تجزیه سنگ آهک در یک ظرف سر بسته داریم:



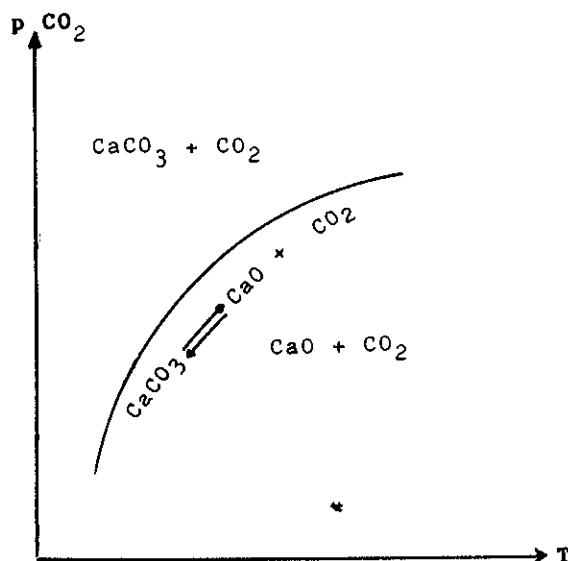
سیستم فوق از سه جزء (CaCO_3 ، CO_2 ، CaO) و یک رابطه تعادلی تشکیل شده، ولی اجزای تشکیل دهنده مستقل این سیستم ۲ است، زیرا دو جزء از سه جزء فوق می توانند کلیه قسمتهای سیستم را تشکیل دهند.

$$\begin{aligned} \text{CO}_2 &= 1\text{CO}_2 + 0\text{CaO} \\ \text{CaO} &= 0\text{CO}_2 + 1\text{CaO} \\ \text{CaCO}_3 &= 1\text{CO}_2 + 0\text{CaO} \end{aligned}$$

تعداد فازها ۳ یعنی ۲ جامد و یک گاز، نتیجتاً درجه آزادی برابر یک است.

$$V = 2 + 2 - 3 = 1$$

تنها متغیر دستگاه درجه حرارت و یا فشار است. اگر در دمای ثابت فشار را زیاد کنیم واکنش تعادلی به سمت تشکیل CaCO_3 پیش می رود و اگر فشار را کم کنیم CaCO_3 تجزیه خواهد شد. برعکس، اگر در فشار ثابت دما را زیاد کنیم CaCO_3 تجزیه خواهد شد و یا در اثر نزول دما CO_2 و CaO با یکدیگر ترکیب می شوند شکل (۶-۱۸). با توجه به اینکه متغیرهای فشار، حجم و دما و برخی از قوانین در بین مایعات و محلولها یکسان است لذا تمرینات این بخش در پایان بخش هفتم و مشترکاً با محلولها آورده شده است.



شکل (۶-۱۸) نمودار تجزیه سنگ آهک در ظرف سر بسته.

معلومات عمومی

آب و زندگی

واقع جزو اولین داروهایی است که مورد استفاده انسانها واقع شده‌اند. خاصیت دارویی این آبها به چه علت است؟ قبل از هر چیز باید کیفیت آب آشامیدنی و آب دارویی را از هم تمیز داد.

درجه حرارت	۱۷/۸ °C
PH	۸
اکسیژن محلول (O _۲)	۸/۲ mg/lit
یونهای کلر (Cl ⁻)	۲۰ mg/lit
یونهای سولفات (SO _۴ ^{۲-})	۷۰ mg/lit
یونهای فسفات (PO _۴ ^{۳-})	۰/۱ mg/lit
مجموع مواد جامد	۲۰۰ mg/lit
یونهای قلیایی نظیر (K ⁺ , Na ⁺)	۷۱ mg/lit
یونهای کربنات (CO _۳ ^{۲-} , HCO _۳ ⁻)	۱۲۱ mg/lit

تجزیه نمونه‌ای از آب معدنی

آب آشامیدنی آبی است که برای مصرف طبیعی و روزمره ما به کار برده می‌شود و حال آنکه آب دارویی آبی است همراه با مواد معدنی متنوع و متفاوت که در معالجه بیماریهای مختلف بر حسب نوع ماده حل شده در آن به کار برده می‌شود. باوجود این برخی از آبهای آشامیدنی نیز به عنوان دارو به کار برده می‌شوند. درجه حرارت و ترکیبات شیمیایی یعنی در واقع طبیعت و غلظت مواد حل شده در آب معدنی مشخص کننده نقش آن در مصرف است. مشخصات شیمی فیزیکی این آبها تابع مبداء آنها می‌باشد. آبی که از اعماق زمین بیرون می‌آید گرم و غلظت مواد معدنی محلول در آن کم ولی بسیار متنوع از نظر تعداد عناصر موجود در آن است. آبی که از سطح زمین خارج می‌شود خنک و غالباً مملو از مواد معدنی است. آبی قابل شرب است که در درجه اول فاقد باکتری و مواد آلی باشد و نیز در آن مواد معدنی به غلظت مناسب حل شده باشد، در نتیجه دارای طعمی خوب و گواراست.

آبهایی که غلظت مواد معدنی در آنها کم است غالباً خاصیت اسیدی داشته و خشن و طعم ناگوارا دارند و نیز برعکس آبهایی که غلظت مواد معدنی در آنها زیاد است غیر قابل هضم و ممکن است عمل جذب مواد لازم برای زندگی را مختل سازند. ترکیب شیمیایی، درجه حرارت و وجود مواد معدنی حتی به مقدار ناچیز ولی فعال از نظر بیولوژیکی (اولیکوالیمان Oligo-éléments) عناصری نظیر روی - منگنز

کره زمین تنها سیاره‌ای از منظومه شمسی است که مقدار بسیار زیادی آب دارد و نیز تنها سیاره‌ایست که زندگی نباتی و حیوانی در آن به وجود آمده و دلیل آن نیز حضور آب خواه به صورت مایع و خواه به صورت بخار در جو زمین است. سرد شدن بخارات آب موجود در جو همراه با نزول بارانهای فراوان و در نتیجه جاری شدن رودخانه‌ها و سیل‌ها از یک سو و از سوی دیگر کار دسته جمعی گیاهان و موجودات روی زمین، قیافه ظاهری سیاره را به کلی عوض کرده‌اند. در صورتی که عطارد، زهره و مریخ و ماه با وجود آنکه از نظر ساختار کاملاً مشابه زمین هستند باوجود این سطح قابل رؤیت آنها ثابت و ابدی و یادگاری از زمان تشکیل منظومه شمسی و مملو از حفره‌ها و قیافه‌ای آبله‌رو حاصل از بمباردمان به وسیله سنگهای آسمانی در آغاز پیدایش این سیارات است. و حال آنکه ۷۵ درصد سطح کره زمین پوشیده از آب است. آب باران خالصترین نوع آب می‌باشد ولی به مجرد جاری شدن روی زمین با خاصیت شگرف حل کننده گی‌اش، انواع و اقسام مواد معدنی در آن حل شده و محلولی متشکل از اقسام یونها را به وجود می‌آورد. آب باران تقریباً نزدیکترین نمونه آب خالص مطلق بوده و در نتیجه بی‌مزه است. اما برعکس آبی که از چشمه‌ها خارج می‌شود



بسیار گوارا و خوش طعم می‌باشد و دلیل آن وجود املاح محلول در آن است. در جدول زیر نمونه یک آب معدنی و غلظت برخی از مواد در آن داده شده است. در این جدول فلزاتی با غلظت بینهایت پایین که به صورت یون در آن وجود دارند داده نشده است. آبهای چشمه‌ها در

می‌باشد. تولید مواد غذایی، صنعتی، و دارویی، البسه، کودشیمیایی و ... و بالاخره مواد دفع آفات همه متکی به این صنعت است. دودکش کارخانه‌ها مواد زاید خود را در جو زمین رها کرده در نتیجه این مواد در آب باران حل شده و از آنجا بارانهای اسیدی قسمت اعظم جنگلهای روی زمین به خصوص اروپا را بیمار ساخته است. مصرف کودهای شیمیایی و مواد دفع آفات آبهای زمین را آلوده کرده است. پودرهای رختشویی، و پودرها و حلالهای آلی تمیزکننده در صنایع با آبهای زیرزمینی مخلوط گردیده و بعد از وارد شدن به دریاها و اقیانوسها فاجعه عظیمی به وجود می‌آورند. به خصوص فسفاتهای موجود در این پودرها باعث رشد سریع و بی‌حد خزه‌ها و آلک‌های دریایی گردیده است. خلاصه آب دریاها به علت فعالیتهای نامعقول بشر خواه در خود دریاها (تصادف کشتی‌های نفت کش و یا جنگ‌هایی نظیر جنگ خلیج فارس) و خواه از طریق کشاورزی و وارد شدن آبهای زاید در آنها، آلوده شده است. و زندگی انواع و اقسام موجودات دریایی که در طی میلیونها سال زندگی آرام و همراه با تحول خود را در اعماق دریاها ادامه داده‌اند مختل گردیده و در حال از بین رفتن هستند. دانشمندان معتقدند که بیش از ده درصد از نژادهای مختلف حیوانات دریایی در حال از بین رفتن هستند. در کنگره‌ای که در ۸ تا ۱۰ ژانویه ۱۹۹۲ در پاریس با شرکت ۳۵۰ محقق و زیست‌شناس و متخصصین محیط زیست جهان تشکیل شده بود همه دانشمندان شرکت کننده در این کنگره معتقد بودند که باید سریعاً تصمیمات وسیعی برای دفاع از محیط زیست گرفته و فوراً اجرا شود. در ژوئن ۱۹۹۲ نیز کنگره‌ای متشکل از زمامداران جهان از یک سو و دانشمندان محیط زیست از سوی دیگر در ریودوژانیرو (Rio-de-Janeiro) تشکیل شد و مسئله محیط زیست و آلودگی آن مطرح گردید و تصمیماتی گرفته شد. ولی در کنگره بین‌المللی ۱۹۹۷ اعتراف شد که بعد از ۵ سال کنگره ریودوژانیرو نتیجه مثبتی نداده است. و نیز به علت مخالفت آمریکا در نشست اخیر زمامداران جهان نتوانستند تصمیمی همه جانبه برای مبارزه با آلودگی‌های محیط زیست بگیرند.

-فلوئور - ید و ... تعیین کننده نقش دارویی آب هستند. آبهای کربناته (CO_3^{2-} و HCO_3^-) بسیار مفید برای کبد و کیسه صفرا و خلاصه معده می‌باشند.

آبهای سولفور (S^{2-} و HS^-) برای معالجه بیماریهای حلق و گوش و بینی به کار برده می‌شوند. آبهای سولفاته (SO_4^{2-}) همراه با یونهای منیزیم و کلسیم عمل روان کننده گی در دستگاه گوارش را داشته و عفونت روده‌ها را از بین می‌برند.

برخی از آبهای بسیار گرم با مواد معدنی کم ولی پیچیده (محتوی اغلب عناصر با غلظت بینهایت کم و غنی از گازهای رادیو اکتیو حل شده در آن می‌باشند) خاصیت تمدد اعصاب را داشته و خواب‌آورنده و در معالجه برخی از بیماریهای سیستم عصبی به کار برده می‌شوند.

بالاخره وجود برخی از عناصر در آبها، خواص به خصوصی را در آنها ایجاد می‌کند، مثلاً وجود ارسنیک به غلظت بینهایت کم نیروبخش بوده و در رشد اندام کودکان بسیار مؤثر است. آبهای آهن‌دار در معالجه بیماریهای کم خونی (Anémie) به کار برده می‌شوند. مس حل شده در آب در معالجات سطحی پوست بدن به کار برده می‌شود. گوگرد و ارسنیک موجود در برخی از آبهای معدنی در معالجه آسم و امراض دستگاه تنفسی به کار برده می‌شوند. به همین ترتیب می‌توان بیماریهای متعددی را نام برد که با آب معالجه‌پذیر هستند.

با وجود آنکه عمل جراحی و ساختن مواد دارویی و سنتز و ویتامینها و آلیکوالمانها پیشرفت و ترقی فراوانی نموده است و لی غالباً و به خصوص در اروپا پزشکان بعد از عمل جراحی بیماران را در دوران نقاهت برای مدت طولانی به مناطقی با آبهای معدنی مشخص و مربوط به بیماری آنها می‌فرستند، یعنی عملاً دوران معالجه با آبهای معدنی مکمل عملیات جراحی است.

آلودگی آبها

در قرن بیستم صنعت شیمی تحول و پیشرفت بسیار پیدا کرده و زندگی تقریباً ۶ میلیارد جمعیت کره زمین وابسته به این صنعت



آلودگی آب رودخانه و دریاها به علت فعالیت نامعقول بشر.

شیمی عمومی

دکتر علی افضل صمدی

نشر نی

بخش هفتم

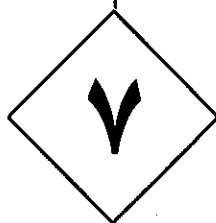
محلولها

چاپ دوم به صورت اینترنتی و رایگان

بهمن ماه ۱۳۸۸

محلولها

۲۶۷	۷-۱) انواع محلولها
۲۶۷	الف) نقش بی نظمی در تشکیل محلولها
۲۷۰	ب) محلول یک جامد در مایع
۲۷۳	پ) محلول مایع در مایع
۲۷۳	ت) محلول گاز در مایع
۲۷۵	ث) نقش یونها در فاز مایع
۲۷۸	ج) انحلال به صورت کمپلکس
۲۸۱	چ) گرمای انحلال
۲۸۳	ح) تأثیر عوامل خارجی در انحلال یک گاز در محلول
۲۸۵	خ) تبلور جزء به جزء
۲۸۶	۷-۲) اثر غلظت در محلولها
۲۸۶	الف) واحد های غلظت
۲۸۷	ب) محلولهای کامل
۲۹۰	پ) تقطیر جزء به جزء
۲۹۴	ت) فشار اسمزی
۲۹۷	ث) نقطه جوش و نقطه انجماد محلولها



محلولها

۷-۱ انواع محلولها

۷-۲ اثر غلظت در محلولها

۱-۲ انواع محلولها

مقدمه: چنانکه ملاحظه شد متغیرهای فشار، حجم و درجه حرارت توجیه کننده حالت گاز و مایع و جامد خالص بودند. همین متغیرها به اضافه متغیرهای دیگر باید تشریح کننده حالت محلولها باشند. بنابراین در مورد محلولها باید از اجزاء تشکیل دهنده شیمیایی مهم که محلول را بوجود می آورند صحبت کرد. محلول آب و الکل اتیلیک (C_2H_5-OH) در واقع از سه عنصر اکسیژن و هیدروژن و کربن تشکیل شده است. با وجود این، به دلیل وجود رابطه کمی (قانون نسبتهای مشخص) بین مقادیر کربن و هیدروژن و اکسیژن در الکل اتیلیک و رابطه ای مشابه بین مقادیر اکسیژن و هیدروژن در آب، برای تشریح حالت محلول الزامی به تأکید در مقادیر هر کدام از عناصر فوق نبوده بلکه فقط با در نظر گرفتن مقادیر آب و الکل موجود می توان حالت محلول را بررسی نمود. یکی از ترکیباتی که مقدارش بیشتر از دیگری است معمولاً حلال Solvent نامیده می شود و حال آنکه بقیه اجزاء تشکیل دهنده محلول، جسم حل شده Solute خوانده می شود.

نوعهای مختلفی از حلال و محلول وجود دارند، مثلاً مخلوط دو گاز را می توان یک محلول گفت، که از قانون دالتون پیروی می نماید.

انواع دیگر به ترتیب عبارتند از:

۱. محلول مایع در مایع	۴. محلول یک مایع در جامد
۲. محلول یک جامد در مایع	۵. محلول یک گاز در جامد
۳. محلول یک گاز در مایع	۶. محلول یک جامد در جامد

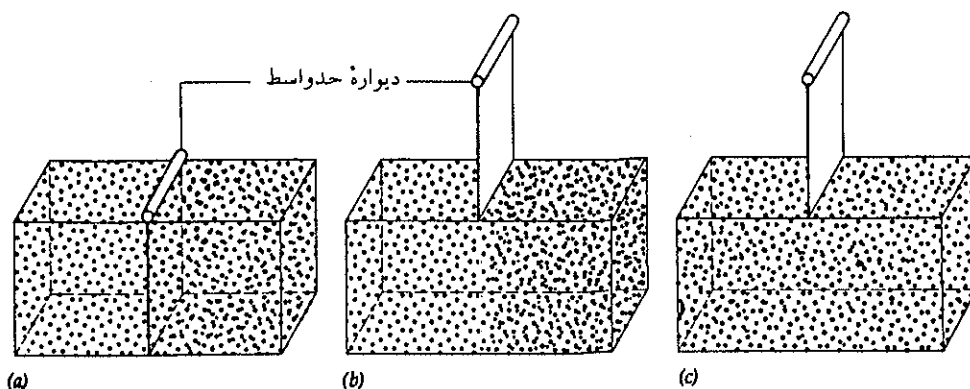
با سه نوع محلولهای اول معمولاً سروکار داریم و حال آنکه سه محلول آخر که محلولهای جامد نامیده می شوند، کمتر معمول هستند. جیوه حل شده در روی و یا هیدروژن در فلز پالادیم و یاروی در مس مثالهایی از محلولهای جامد هستند، به استثنای خواص مکانیکی، بقیه خواص محلولهای جامد شبیه محلولهای معمولی است که در سطور زیر مطالعه خواهند شد.

الف) نقش بی نظمی در تشکیل محلولها

در زندگی عادی و روزمره خود همیشه با مسئله انحلال سروکار داریم. صبح که از خواب بیدار می شویم اولین عمل روزانه ما با انحلال یک یا چند قطعه قند یا شکر در چای یا قهوه شروع می شود. برای طبخ غذا اولین جامدی که به محلول مایع اضافه می کنیم دانه های بلورین نمک است و اگر غذا نمک و یا ادویه در آن حل نشده باشد بدون طعم می باشد. دلیل این انحلال و نقش جسم حل شده چیست؟

نفت یا بنزین در آب حل نمی شوند و مخلوط آنها دو فاز کاملاً متمایز از هم تشکیل می دهند

و حال آنکه الکل در هر نسبتی با آب مخلوط می‌شود. چرا یکی محلول و دیگر نامحلول است؟ برای جواب به سؤالات فوق باید با دقت دلیل تشکیل یک محلول را مطالعه کنیم. در موقع مطالعه گازها دیدیم که حجم هر گاز عبارتست از حجم ظرفی که اشغال می‌کند، حتی اگر گاز دیگری نیز در ظرف باشد یا نباشد. بنابراین امتزاج گازها در هم مسئله‌ای ایجاد نکرده و گازها به هر نسبتی با یکدیگر مخلوط یکنواختی را تشکیل می‌دهند و مسئله قابلیت انحلال در مورد آنها مطرح نیست. زیرا مولکولهای گاز مستقل از یکدیگر بوده و هیچ نیرویی آنها را به هم مربوط نمی‌کند و نیز اختلاط آنها با یکدیگر سبب افزایش آنتروپی یا درجه بی‌نظمی می‌شود. با توجه به شکل (۷-۱) دلیل این امر به‌طور وضوح برای ما مشخص می‌شود.



شکل (۷-۱) اختلاط دو گاز (a) هرکدام از گازها مستقل از یکدیگر و دیوار حد واسط آنها را از هم جدا می‌سازد. (b) دیواره حد واسط را برداشته‌ایم (c) گازها به‌سهولت با یکدیگر مخلوط می‌شوند.

در شکل (۷-۱) در (a) دو محفظه به‌وسیله دیواره‌ای از هم جدا می‌باشند موقعی که دیواره حد واسط آنها را بر می‌داریم (b) مولکولهای گاز به دلیل تحرک مولکولی خود از ظرفی به ظرف دیگر رفته و کاملاً باهم مخلوط شده و محلول یکنواختی را ایجاد می‌کنند (c). این عمل خود به‌خود انجام می‌گیرد و حال آنکه عمل عکس یعنی جداسیدن مولکولها از هم به‌طور خود به‌خود غیرممکن است. مثلاً هرگز امکان ندارد که اکسیژن و ازت موجود در هوای اتاق خود به‌خود از هم جدا شوند مثلاً مولکولهای اکسیژن که سنگین‌تراند ($MO_2 = 32$) در پایین و مولکولهای ازت ($MN_2 = 28$) در بالای اتاق قرار گیرند. در مقدمه این کتاب اشاره به این مطلب شد و گفتیم دو تمایل جهانی حاکم بر سرنوشت همه فعل و انفعالات طبیعی هستند. دلیل این امر نیز افزایش احتمال وجود مولکولها در فضای بیشتر است، تحرک مولکولها به آنها احتمال وجود بیشتری در فضا می‌دهد و در نتیجه بی‌نظمی یا آنتروپی آنها بالا می‌رود.

مولکولهای حلال و محلول نیز مشابه مولکولهای گازی تمایل زیادی برای کسب بی‌نظمی بیشتر دارند. به‌عنوان مثال الکل با هر نسبتی در آب حل می‌شود. در فصل سوم پیوند هیدروژنی را در مورد مولکولهای نظیر آب و الکل آموختیم و دیدیم که پیوند بین مولکولهای آب یا الکل از نوع پیوند هیدروژنی است و دلیل غیر طبیعی بودن آب را خواه در نقطه ذوب و یا خواه در نقطه جوش نسبت به مولکولهای مشابه ستونهای جدول تناوبی دریافتیم. بنابراین در مقابل اختلاط مولکولهای آب و الکل سدی وجود ندارد و برای امتزاج آنها نیرویی صرف نمی‌شود و اما برعکس انحلال آنها در یک دیگر درجه بی‌نظمی را بالا

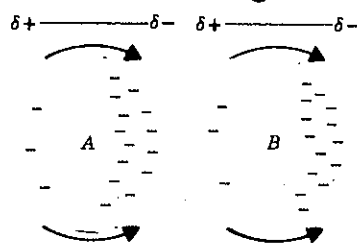
می‌برد. ولی مولکول هگزان C_6H_{14} یا هپتان C_7H_{16} (بنزین) و یا مولکولهای $C_{12}H_{26}$ یا $C_{14}H_{30}$ (نفت) هرگز در آب حل نمی‌شوند زیرا همانطور که گفتیم مولکولهای آب با پیوند نسبتاً قوی هیدروژنی به هم متصل هستند و در مولکولهای غیرقطبی هگزان یا هر هیدروکربور دیگر چنین پیوندی وجود ندارد و این مولکولها منحصرأ با نیروی بین مولکولی لوندون^۱ (London's Forces) با یکدیگر در ارتباط هستند و برای اینکه پیوند هیدروژنی مولکولهای آب شکسته شود و مولکولهایی نظیر هگزان و یا هپتان در بین آنها قرار گیرند، نیرویی به مراتب بیشتر از تمایل طبیعی به بی‌نظمی لازم است تا این مولکولها را کنار یکدیگر قرار دهد. به همین دلیل آب و هیدروکربورها درهم محلول نیستند ولی برعکس هگزان و یا هپتان در کربن تتراکلرید (CCl_4) به هر نسبتی محلول می‌باشند زیرا نیروی اتصال این مولکولهای غیرقطبی همان نیروی لوندون می‌باشد.

موقعی که نیروی بین مولکولی دو ماده خیلی نزدیک به هم است مثل آب و الکل هر دو می‌توانند به هر نسبتی باهم مخلوط شده و محلول یکنواختی تشکیل دهند. ولی اگر اختلاف نیروی بین مولکولی و نوع نیروی بین مولکولی متفاوت از هم باشد انحلال آنها درهم کم یا به‌طور کلی صفر خواهد بود مثل انحلال هگزان یا هر هیدروکربور دیگر در آب. بین این دو حالت نهایی (کاملاً محلول و یا کاملاً غیرمحلول) حالات حد واسطی دیده می‌شود. جدول (۷-۱) قابلیت انحلال چند نوع الکل را برحسب تعداد مولهای جسم حل شده در صد گرم آب نشان می‌دهد.

نام علمی	فرمول	قابلیت انحلال تعداد مول درصد گرم حلال
متانول	CH_3OH	∞ (بی‌نهایت)
اتانول	C_2H_5OH	∞ (بی‌نهایت)
پروپانول	C_3H_7OH	∞ (بی‌نهایت)
ایزوپروپانول	C_3H_7OH	۰/۱۲
پنتانول	$C_5H_{11}OH$	۰/۰۳۱
هگزانول	$C_6H_{13}OH$	۰/۰۰۵۹
هپتانول	$C_7H_{15}OH$	۰/۰۰۰۱۵

جدول (۷-۱) قابلیت انحلال چند نوع الکل در آب

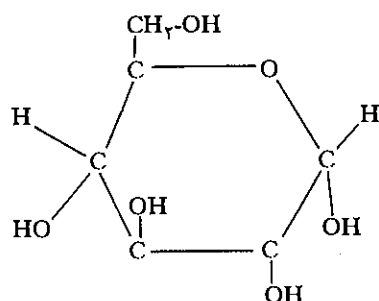
۱. نیروی لوندون. عبارتست از نیروی پیوند قطبی لحظه‌ای بین دو مولکول در حال چرخش است که اولین بار به وسیله فیزیکدان آلمانی (Fritz-London) کشف شد. مولکولهای A و B را که در داخل مایع تحرک دارند در نظر بگیرید. موقعی که الکترونها اطراف اتم یا مولکول در چرخش هستند، در برخی از لحظات امکان آن هست که الکترون در سمتی از مولکول بگردد و جهت دیگر فاقد الکترون باشد. یا به عبارت بهتر چگالی الکترون در سمتی از مولکول بیشتر و در قسمت دیگر کمتر باشد. دو مولکولی که چنین در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند در لحظاتی می‌توانند مانند مولکولهای دو قطبی عمل کرده و نیروی کشش بر روی یکدیگر اعمال کنند. این نیرو را که باعث پیوند مولکولها در مایع می‌شود نیروی لوندون گویند. شکل زیر توجیه کننده این نیرو است.



نیروی لوندون

(ب) محلول یک جامد در مایع Solutions of Solide in Liquide

در این گونه محلولها نیروی بین ذرات جسم حل شده نقش مهمتری از نیروی بین مولکولی در مایع که باهم محلولی را بوجود می آورند دارد. به عنوان مثال قند در آب به مقدار بسیار زیاد حل می شود و دلیل آن وجود گروههای فراوان OH است که در مولکول قند وجود دارند، گشتاور قطبی مولکول بسیار زیاد و در نتیجه می تواند به سهولت در محل پیوندهای هیدروژنی مولکول آب قرار گیرد.

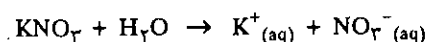


مولکول گلوکز: Glucose

در مورد جامدات یونی نیروی بین مولکولی واقعاً بسیار زیاد و همانطور که در فصل سوم گفته شد، این نیرو عبارتست از جاذبه کلونی بین یونهای غیر هم نام نظیر Na^+ , Cl^- یا K^+ , I^- و ...

۱) NaCl یا نمک طعام: پودر سفید رنگی است که از بلورهای ریز درست شده و بر حسب نحوه آسیاب کردن آن بلورها ممکن است با چشم دیده شوند یا نه. در آب به خوبی حل می شود و سرعت انحلال آن در آب با افزایش درجه حرارت افزایش می یابد ولی درجه حرارت تأثیر چندانی در کمیت انحلال آن در آب ندارد. $35/7^\circ\text{C}$ گرم سدیم کلرید صفر درجه در 100°C گرم آب حل می شود، در 100°C درجه مقدار آن به 39°C گرم می رسد. بنابراین افزایش دما تأثیر چندانی در انحلال آن ندارد، شکل (۲-۷) و نیز انحلال آن در آب تغییراتی در دمای محلول ایجاد نمی کند. انحلال سدیم کلرید رسانایی الکتریکی در محلول بوجود می آورد در حالی که حلال خالص و یا جسم جامد خالص هادی جریان نیستند. و نیز باید یادآور شد که از نظر خاصیت اسید و بازی تغییر بین حلال و محلول بوجود نیامده است زیرا افزایش چند قطره معرف رنگی مثلاً آبی بروموتیمول (B.B.T) در آب و یا در محلول آب نمک رنگ آبی مایل به سبز دارد.^۱

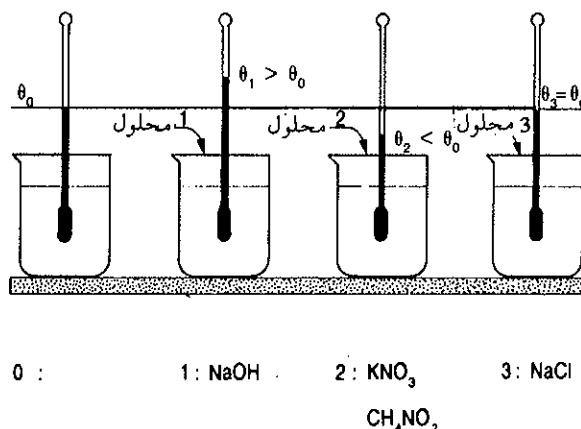
۲) انحلال پتاسیم نیترات در آب:



پتاسیم نیترات نیز جامد سفید رنگی است و انحلال آن در آب محلول بی رنگی را بوجود آورده و عمل انحلال همراه با نزول دمای محلول است. بنابراین انحلال آن گرماگیر بوده و

۱. در این فصل مرتب از آبی بروموتیمول (B.B.T) معرف رنگی که سه ناحیه تغییر رنگ (اسیدی - زرد خنثی - آبی مایل به سبز و قلیایی - آبی مطلق) دارد اسم می بریم در فصل بعد بهتر با آن آشنا خواهیم شد.

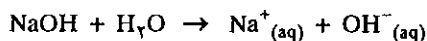
افزایش درجه حرارت قابلیت انحلال آنرا اضافه می‌کند. ۱۶ گرم در صفر درجه و ۲۴۵ گرم در ۱۰۰ درجه در صد گرم آب حل می‌شود شکل (۷-۲).



شکل (۷-۲) انحلال جامدات مختلف در آب و تغییرات درجه حرارت محلول θ . در مورد آب خالص θ_0 و در مورد جامد (Solid) ۱ و ۲ و ۳ درجه حرارت به ترتیب θ_1 و θ_2 و θ_3 می‌باشد. اجسام حل شده به ترتیب سدیم هیدروکسید (۱) پتاسیم نیترات یا اوره (CH_3NO_2) (۲) و سدیم کلرید (۳) می‌باشند.

۳ انحلال اوره (CH_3NO_2) در آب: اوره جامد سفید رنگ مولکولی و بدون بو است که در ۱۳۲ درجه سانتیگراد ذوب می‌شود. انحلالش در آب شدیداً گرماگیر است. محلول به دست آمده هادی جریان الکتریکی نبوده و اگر محلول را برای به دست آوردن بلورهای اوره در فشار جو تبخیر کنیم اوره تجزیه شده گاز کربنیک و آمونیاک تولید می‌کند. بنابراین حلال و محلول در قلمرو محدودی از درجه حرارت همزیستی دارند شکل (۷-۲).

۴ انحلال سدیم هیدروکسید:

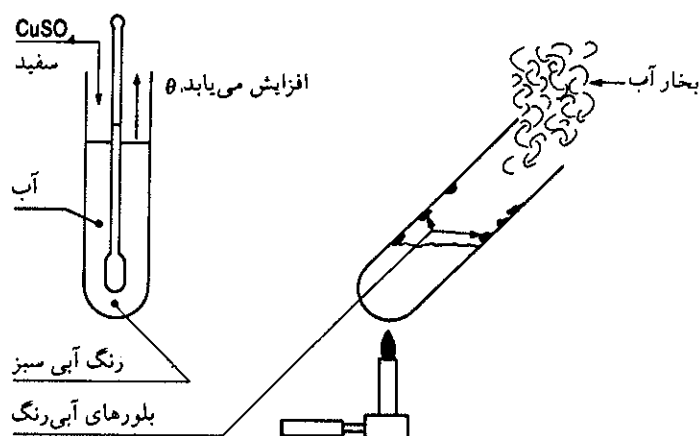


سدیم هیدروکسید جسم جامد یونی سفید رنگی است ظاهراً شبیه صابون ولی بسیار خورنده (Corrosive) است. شدیداً جاذب آب بوده و انحلال آن در آب گرمازا (Exothermique) (مراجعه شود به شکل ۷-۲) است. با وجود این قابلیت انحلال آن بر حسب دمای آب افزایش می‌یابد: ۱۰۰ گرم در ۲۰ درجه و ۳۵۰ گرم در ۱۰۰ درجه، در ۱۰۰ گرم آب حل می‌شود. محلول بسیار غلیظ آن چسبناک (Visqueux) است و محلول آن با معرف B.B.T رنگ آبی کاملاً مشخص را ایجاد می‌کند.

۵ انحلال مس سولفات در آب:

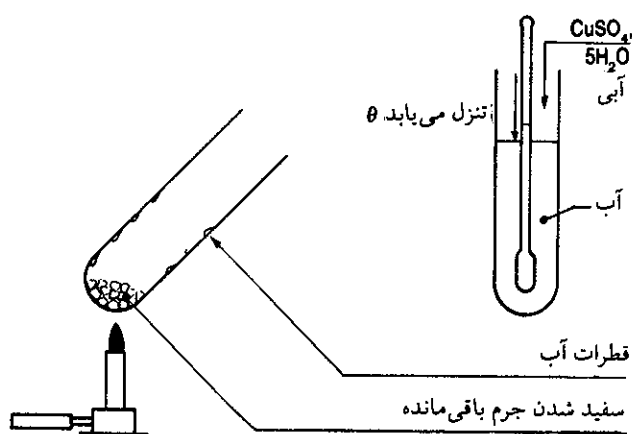


مس سولفات به صورت جامد و خشک پودر سفید رنگی است که به سهولت در آب حل شده و محلول آبی مایل به سبزی ایجاد می‌کند و انحلالش همواره با افزایش دما (گرمازا) است شکل a (۷-۳). اگر محلول مس سولفات را به آرامی گرم کنیم به تدریج درجدار لوله آزمایش بلورهای آبی رنگی ایجاد می‌شود و اگر گرم کردن را ادامه دهیم آب ظاهراً به کلی تبخیر می‌شود و بلورهای آبی رنگ به جای می‌مانند با وجود این بلورها در



شکل (۷-۳) a انحلال مس سولفات خشک در آب و سپس تبخیر محلول و ظهور بلورهای آبی رنگ در جدار لوله آزمایش.

لابلای خود مولکولهای آب به صورت ترکیب دارند زیرا اگر لوله را شدیداً گرم کنیم [شکل (۷-۳) b] بازهم از بلورها بخار آب خارج خواهد شد و نهایتاً در ته لوله آزمایش پودر سفید رنگی باقی می ماند.



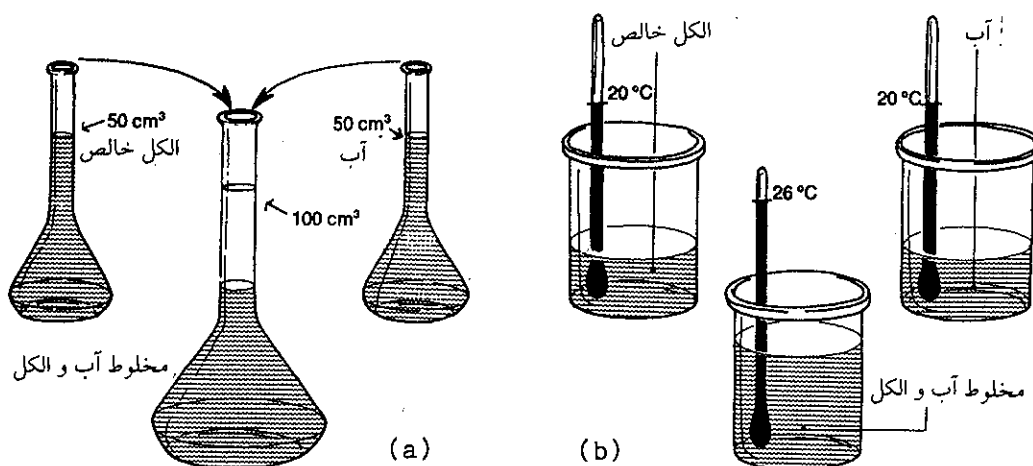
شکل (۷-۳) b حرارت دادن بلورهای آبی رنگ مس سولفات. انحلال مس سولفات پنج آبه و نزول درجه حرارت.

تجزیه بلورهای آبی رنگ فرمول $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ را به دست می دهد که مس سولفات پنج آبه (Pentahydrated) نامیده می شود. اگر تجزیه دقیق تری از این بلورها شود، تبدیل آن به پودر سفید رنگ مراحل مختلفی را طی می کند. (بلور آبی رنگ مربوط به یون $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ است ولی این یون به وسیله پیوند هیدروژنی یک مولکول آب به یون سولفات متصل شده است به همین دلیل موقع حرارت دادن ابتدا تبدیل به CuSO_4 و سپس H_2O و CuSO_4 و نهایتاً به CuSO_4 ختم می شود. انحلال بلورهای آبی رنگ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ در آب دشوارتر از انحلال پودر است و انحلال آن بر عکس گرماگیر می باشد شکل (۷-۳) b.

آزمایش نشان داده شده در اشکال (۷-۳) a و b مشخص می‌کند که مسئله انحلال منحصرأ حل شدن ساده مولکولهای مس سولفات در آب نیست و ظهور رنگ آبی تشکیل ترکیبی به صورت مولکول H_2O و $CuSO_4 \cdot (H_2O)_4$ را مشخص می‌نماید. با وجود این همیشه ظهور رنگ در محلولها دلیل بر بوجود آمدن جسم یا ترکیب مشخصی نمی‌باشد، بلکه طیف نوری به دست آمده از ترکیبی تعیین کننده طبیعت ترکیب است.

پ) محلول مایع در مایع Solutions of liquids in liquids

۱) الکل در آب: بهترین نمونه انحلال مایع در مایع انحلال الکل در آب است که با هر نسبتی باهم مخلوط می‌شوند. انحلال الکل در آب همراه با نزول نقطه جوش محلول است که بعداً درباره آن صحبت خواهد شد و نیز این انحلال همراه با کاهش حجم و افزایش درجه حرارت محلول است که در شکل (۷-۴) a و b این دو خاصیت مشخص شده‌اند.



شکل (۷-۴) اختلاط آب و الکل (a) حجم محلول کاهش می‌یابد. (b) درجه حرارت محلول بالا می‌رود.

۲) اسید استیک: بسیار محلول در آب و انحلال آن تا اندازه‌ای گرمازا بوده و معرف B.B.T در محلول رنگ زرد دارد.

۳) اتان آمین (یا اتیل آمین C_2H_5N): مایعی است بسیار فرار و در ۱۹ درجه سانتیگراد می‌جوشد. در آب به خوبی حل می‌شود و محلول به دست آمده جریان الکتریسته را هدایت می‌کند و معرف B.B.T در محلول رنگ آبی کاملاً واضح دارد.

۴) اسید سولفوریک: مایعی بسیار ثقیل و انحلالش در آب آنقدر گرمازا است که حتی آب را به جوش می‌آورد. بدین سبب همیشه باید به آرامی اسید سولفوریک را در آب حل نمود. معرف B.B.T در محلول و در هر غلظتی رنگ زرد دارد.

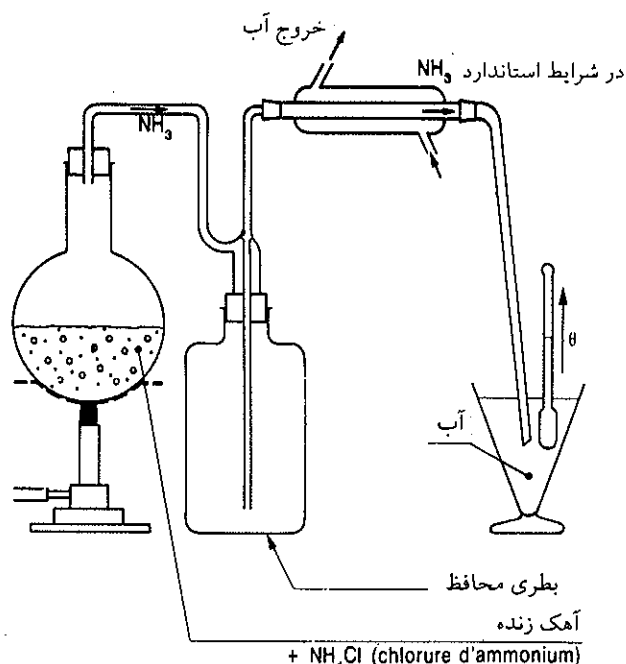
ت) محلول گاز در مایع Solutions of gases in liquids

۱) مولکولهای هم هسته (Homonuclear): شبیه N_2 یا O_2 مخلوط ازت و اکسیژن (هوا) به مقدار کم در آب حل می‌شود و قابلیت انحلال آن با افزایش دما کم می‌شود ۰/۰۲۳؛ لیتر در ۱۰

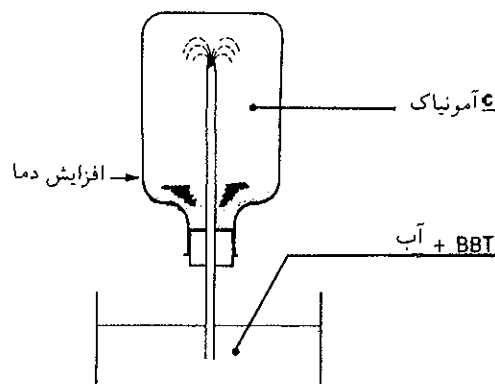
درجه سانتیگراد و ۰/۰۱۶ لیتر در ۳۰ درجه سانتیگراد در هر لیتر آب در فشار جو حل می‌شود.
 H_2 به مقدار ۰/۰۲ لیتر در ده درجه سانتیگراد در هر لیتر آب حل می‌شود.
 Cl_2 عمل انحلال پیچیده‌تر است زیرا علاوه بر انحلال که نسبتاً سریع است ترکیب شیمیایی با آب نیز درکار می‌آید ولی واکنش آن بسیار آهسته است و نور سرعت فعل و انفعال را بیشتر می‌کند در این حالت حبابهای اکسیژن از محلول خارج می‌شوند. محلول دی‌کلر تا اندازه‌ای هادی جریان الکتریسته بوده و اثری بر روی معرف B.B.T دارد و رنگ مایل به سبز آنرا متمایل به زرد می‌کند و هر قدر شدت نور اصابت نموده به محلول بیشتر باشد رنگ زرد معرف بهتر هویدا می‌شود و این دلیل بر وجود آمدن مولکولهای اسید کلریدریک (HCl) در محلول است.

۲) گازهای چند اتمی:

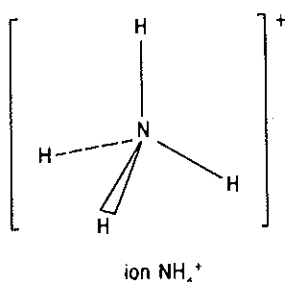
NH_3 یا آمونیاک در شرایط استاندارد گازی است بدون رنگ با بوی مشخص. در مولکول آمونیاک سه پیوند σ_s ، σ_x ، σ_y پیوند با هیدروژن و یک جفت الکترون غیر پیوندی σ_z وجود دارد. با توجه به الکترونگاتیوی ازت که بیشتر از هیدروژن است و نیز با توجه به اینکه سه پیوند σ_s ، σ_x ، σ_y هیدروژن به هم نزدیک و جفت الکترون غیر پیوندی σ_z در رأس هرم واقع شده است لذا مولکول قطبی و گشتاور دو قطبی آن ۱/۴۶D دی می‌باشد (مراجعه شود به فصل سوم گشتاور قطبی) و این گشتاور دو قطبی نسبتاً زیاد دلیل بر قابلیت انحلال فراوان آمونیاک در آب است ۱۱۰۰ لیتر در هر لیتر آب در صفر درجه سانتیگراد و در فشار جو (افزایش دما قابلیت انحلال آنرا شدیداً کم می‌کند در ۱۵ درجه سانتیگراد فقط ۸۰۰ لیتر در هر لیتر آب حل می‌شود). طرز تهیه آمونیاک در آزمایشگاه در شکل (۵-۷) و تمایل شدید به انحلالش در آب که به صورت فواره آب است در شکل (۶-۷) نمایش داده شده است.



شکل (۵-۷) محلول آمونیوم کلرید NH_4Cl را در حضور آهک زنده حرارت داده گاز آمونیاک تولید می‌شود که پس از عبور از مبردی گازها وارد آب می‌شوند. انحلال گاز آمونیاک توأم با افزایش درجه حرارت است.



شکل (۷-۶) انحلال گاز آمونیاک در آب به صورت فواره. اگر بطری محافظ در شکل (۷-۵) را وارونه بر روی تشتک آبی که در آن چند قطره معرف B.B.T اضافه شده است بگذاریم آب با شدت وارد بطری شده و رنگ آن آبی کاملاً واضح است.



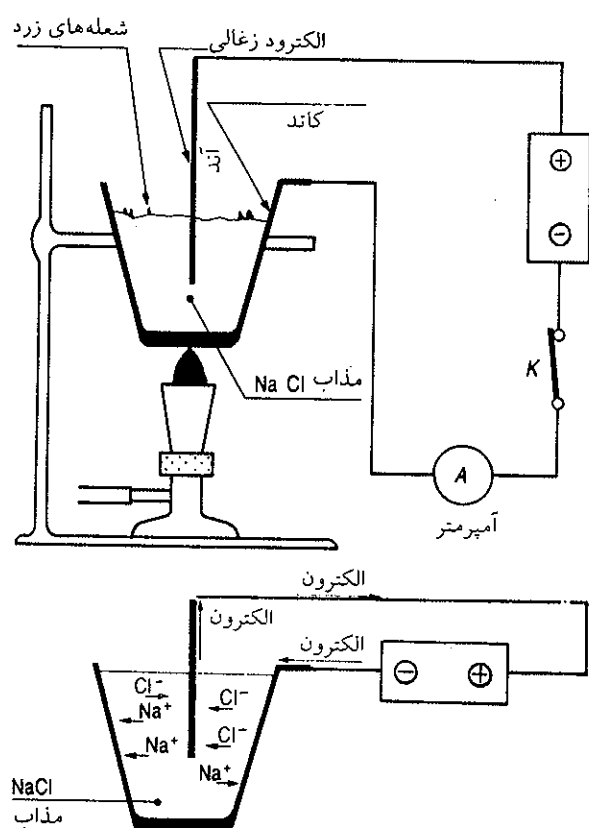
نمودار یون آمونیاک در محلول

محلول آمونیاک در آب قابلیت هدایت الکتریکی داشته و نیز خاصیت قلیایی دارد و معرف B.B.T در چنین محلولی رنگ آبی کاملاً مشخص دارد. SO_2 گوگرد دیوکسید: گاز بدون رنگ ولی خفه کننده و سمی است و آنرا می توان از سوزاندن گوگرد در اکسیژن به دست آورد. قابلیت انحلالش ۸۰ لیتر در هر لیتر آب در صفر درجه سانتیگراد و در فشار جو است و محلول خاصیت اسیدی دارد. پدیده انحلال یک گاز در مایعات بسیار متنوع و در برخی از حالات همراه با واکنش اسید و بازی می باشد. انحلال NH_3 ، SO_2 و یا CO_2 همراه با تعادل شیمیایی است که بعداً مطالعه خواهیم کرد.

ث) نقش یونها در فاز مایع

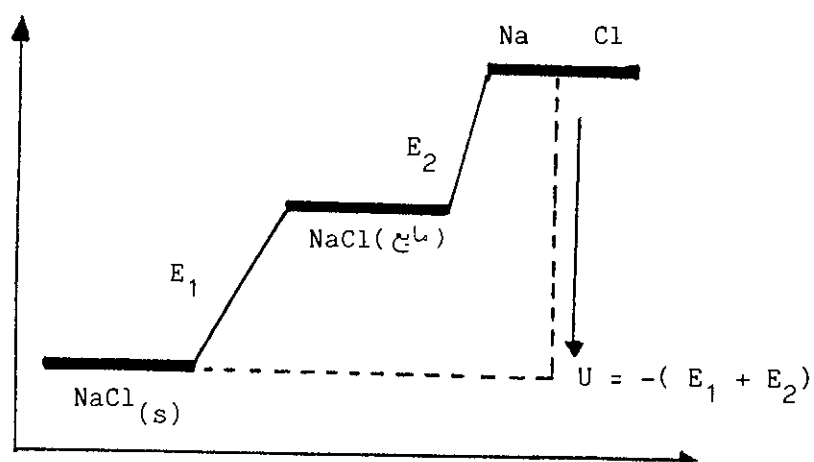
الف) مطالعه سدیم کلرید مذاب: سدیم کلرید یا نمک طعام را می توان در کروزه ای فلزی قرار داده و شدیداً گرم نمود. قبل از آنکه بلورهای سدیم کلرید ذوب شوند، صدای ترق، ترق از بلورها به گوش می رسد و برخی از بلورها حتی به نحوی شکسته می شوند که تکه های آنها از کروزه به خارج پرتاب می شوند. در موقع تشکیل شبکه سدیم کلرید به خصوص که از تبخیر آب دریا به دست آمده است، تعدادی مولکول آب در لابلای شبکه باقی می مانند، موقعی که درجه حرارت بالا می رود، مولکولهای آب که مبدل به بخار شده اند تحرکات حرارتی شان آنچنان فشاری ایجاد می کند که می توانند شبکه بلورین نمک را درهم بشکنند. در ۸۰۱ درجه سانتیگراد شبکه بلورین سدیم کلرید شروع به ذوب شدن می کند و تا پایان ذوب درجه حرارت ثابت می ماند. گرمایی که صرف ذوب شدن شبکه بلورین سدیم کلرید شده است را ΔH_{fus} (انتالپی ذوب) گویند. در فصل سوم آموختیم که در واقع پیوند در سدیم کلرید مربوط به نیروی کولنی بین یونهای Na^+ ، Cl^- است و به همین دلیل نقطه ذوب بسیار بالا بوده و گرمای لازم برای سست کردن این اتصال نسبتاً زیاد است.

سدیم کلرید مذاب به خوبی جریان الکتریکی را هدایت می کند و اگر در داخل کروزه، الکترودی از زغال سنگ به عنوان آند قرار دهیم و خود کروزه فلزی کاتد باشد و هر دو را به مولد جریان وصل نماییم، یون Na^+ به سوی کاتد (کروزه فلزی) و یونهای Cl^- به سمت آند (الکتروود زغال) می روند شکل (۷-۷).



شکل (۷-۷) الکترولیز سدیم کلرید مذاب. در اطراف کروشه اتمهای سدیم حاصل به صورت جرقه‌هایی با شعله زرد ظاهر می‌شوند این شعله‌ها حاصل از ترکیب اتمهای سدیم با اکسیژن هوا است.

اگر انرژی الکتریکی مصرف شده برای تولید اتم سدیم در کاتد و مولکول کلر در آنند

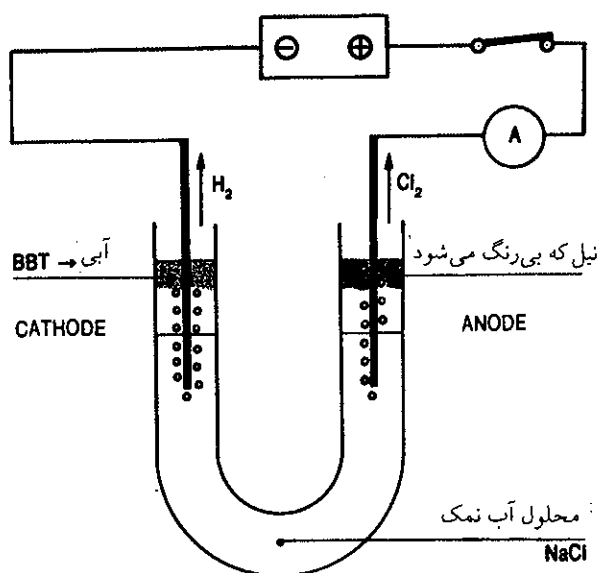


شکل (۷-۸) مقدار انرژی مصرف شده برای تغییر حالت سدیم کلرید بلورین به سدیم و کلر آزاد، معادل و معکوس انرژی تشکیل شبکه بلورین است (مراجعه شود به فصل سوم پیوندهای یونی).

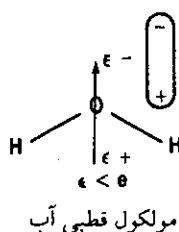
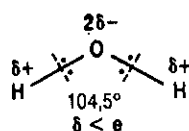
E_p و نیز مقدار انرژی حرارتی لازم برای ذوب سدیم کلرید E_1 باشد، مجموع این دو انرژی معادل و معکوس انرژی حاصل از ترکیب این دو عنصر است.

(b) مطالعه محلول سدیم کلرید در آب

برای مطالعه انحلال سدیم کلرید، محلول به دست آمده از حل کردن مقدار مشخصی NaCl را در دستگاه الکترولیزی که به طور شماتیک در شکل (۷-۹) نشان داده شده مورد الکترولیز قرار می دهیم.

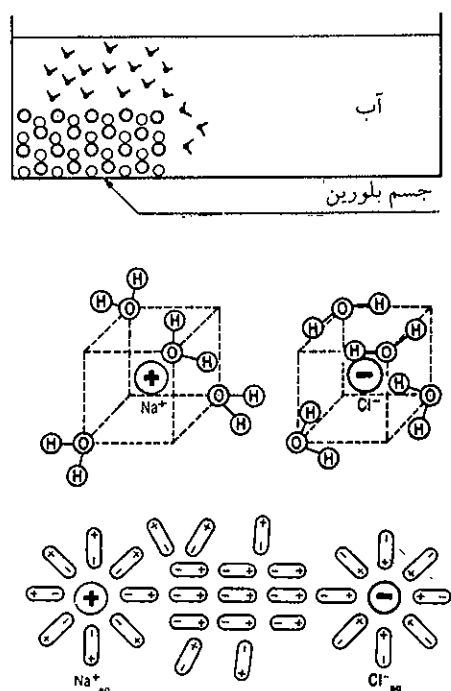


شکل (۷-۹) الکترولیز محلول آب نمک، در کاتد گاز هیدروژن تولید می شود که حاصل از تجزیه آب به وسیله الکترولیز است (در فصل نهم مکانیسم آن داده خواهد شد) و چون در اثر وجود OH^- محلول قلیایی است معرف B.B.T رنگ آبی دارد و در آند گاز کلر تولید می شود و رنگ آبی نیل از بین می رود.



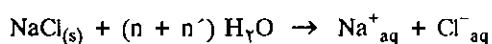
اگر به جای محلول سدیم کلرید محلولهای مس کلرید $CuCl_2$ و یا $SnCl_4$ و $FeCl_3$ را الکترولیز کنیم رسوب قرمز رنگ فلز مس و یا رسوب خاکستری فلزات قلع و آهن را در کاتد مشاهده خواهیم کرد و کماکان گاز کلر از آند منتشر خواهد شد. و نیز اگر به جای محلول مس کلرید از محلول مس سولفات یا نیترات استفاده شود، در کاتد همان رسوب قرمز رنگ مس دیده می شود ولی در آند یونهای نیترات و سولفات تجزیه شده و واکنش پیچیده تری دارند که در فصل نهم مطالعه خواهیم کرد.

نتیجه حاصل از آزمایش فوق این است که شبکه بلورین نمکها در موقع انحلال در آب از هم شکسته شده و یونها تحت تأثیر جریان الکتریکی به سوی الکترودهای مخالف بار خودشان حرکت می کنند. مولکولهای آب با گشتاور دو قطبی نسبتاً زیاد $1.844D$ دبی، باعث انهدام شبکه بلورین نمکهای حل شده در آن می شوند. مولکولهای آب اتصال یونهای جسم حل شده را تضعیف می کنند. این پدیده در آغاز انحلال بر روی یونهایی که در ناحیه سطحی شبکه بلورین قرار گرفته اند و ساختار تکمیل نشده دارند انجام می گیرد (شکل (۷-۱۰)).



شکل (۷-۱۰) انحلال ترکیب متبلور نظیر سدیم کلرید در آب. مولکولهای آب با گشتاور قطبی خود به شبکه بلورین نمک حمله برده و یونهایی که عدد کوردیناسیون تکمیل نشده دارند و در سطح شبکه قرار گرفته‌اند را از شبکه جدا می‌سازند. این یونها با مولکولهای آب یونهای هیدراته را بوجود می‌آورند.

تعداد مولکولهای آبی که یونها را احاطه می‌کنند متفاوت از هم هستند و تابع بار و شعاع یون و غلظت جسم حل شده و تابع درجه حرارت انحلال می‌باشند حتی در محلولی یکنواخت و در حالت تعادل حرارتی، تعویض مولکولهای آب بین مولکولهایی که یونها را احاطه کرده‌اند برقرار است. یونهای احاطه شده به وسیله مولکولهای آب را یونهای هیدراته (Hydrateds) گویند.



که n و n' تعداد مولکولهای آبی است که کاتیون و یا آنیون را احاطه کرده‌اند.

ج) انحلال به صورت کمپلکس

تحلیلی که از انحلال ترکیباتی یونی نظیر NaCl در آب شد، برای غالب ترکیبات یونی قابل قبول است، با وجود این با توجه به ساختار بخصوص برخی از کاتیونها که می‌توانند پیوندهایی با تعداد معینی از مولکولهای آب ایجاد کنند، پدیده انحلال توأم با تولید ترکیباتی به نام کمپلکس هیدراته می‌باشد. در فصل سوم درباره ترازهای انرژی و اوربیتالهای مولکولهای آب چندان صحبت نشد، جادارد در این بخش برای آشنایی بیشتر به صورت پاورقی ترازهای انرژی مولکول آب را داده و از آن نتیجه بگیریم که اوربیتالهای مولکولی آب عبارتند از $(\bar{w}_p)^2 (\sigma_x)^2 (\sigma_z)^2 (\sigma_s)^2$ در بین این اوربیتالها (σ_s) و (σ_z) به اتمهای هیدروژن

۱. پیوند در مولکول آب:

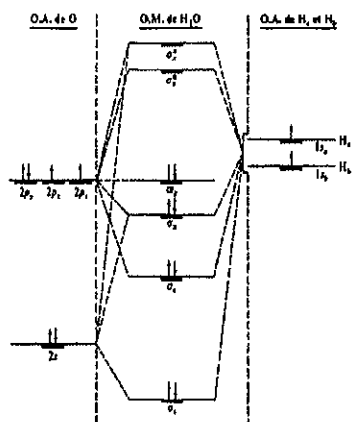
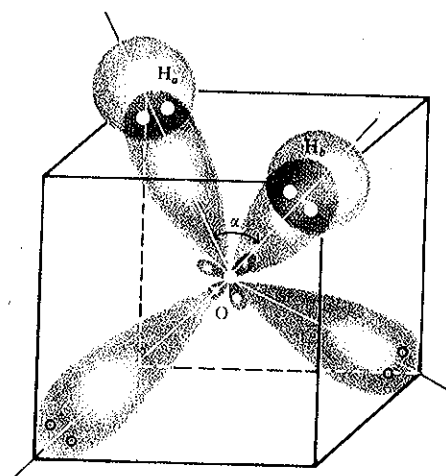
اوربیتالهای ظرفیتی برای اتم اکسیژن ۲s، ۲p و برای اتمهای هیدروژن ۱s و ۱s می‌باشند. پوشش

پیوسته‌اند و اوربیتال σ_x که تراز آن پایین‌تر از تراز اوربیتالهای اتمی است شدیداً به مولکول پیوسته است. تنها اوربیتال $\bar{\omega}_y$ است که هم‌تراز با اوربیتالهای اتمی اکسیژن و اتمهای هیدروژن می‌باشد و غیرپیوندی بوده و قادر است پیوند π (پیوند کوردیناسیون) با مولکولها و یونهای موجود در محیط ایجاد کند. در چنین حالتی اتم اکسیژن در مولکول H_2O نقش دهنده را ایفا می‌کند.

همین خاصیت الکترون دهنندگی مولکول آب است که امکان بوجود آمدن یون کمپلکس را می دهد. ساختار الکترونی یون کمپلکس کاملاً متفاوت از کاتیونهای معمولی است و دلیل رنگ کاتیون حل شده در آب نیز به علت تشکیل چنین کمپلکسی می باشد. علاوه بر مولکولهای آب وارد شده در ترکیب با کاتیون تعدادی مولکول آب اطراف کمپلکس را احاطه کرده اند بنابراین یون کمپلکس نیز هیدراته می باشد و همین شرایطی است که در مورد انحلال مس سولفات مشاهده نمودیم و به کمک آزمایش نمایش داده شده در اشکال (۳-۷) a و b تغییرات رنگ را مشخص کردیم. مس سولفات به صورت جامد خشک، پودر سفیدی است که یونهای Cu^{++} را دربر دارد و انحلالش بسیار گرمازا بوده و منجر به تولید یون کمپلکس شش آبه $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ هشت وجهی و یا مولکول یون کمپلکس $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$

اوربیتالهای $2p$ با اوربیتالهای $1s_a$ و $1s_b$ به صورت $1s_a + 2p_x + 1s_b$ و $1s_a + 2p_z - 1s_b$ است که تابع موج مربوط به آنها عبارتست از:

$$\begin{aligned} & \{ \Psi(\sigma_z) = \lambda_1 \gamma p_z + \lambda_1' (\gamma s_a - \gamma s_b) \\ & \{ \Psi(\sigma_z^*) = \lambda_1' \gamma p_z - \lambda_1 \gamma (\gamma s_a - \gamma s_b) \\ & \{ \Psi(\sigma_x) = \lambda_1 \gamma p_x + \lambda_1' (\gamma s_a + \gamma s_b) \\ & \{ \Psi(\sigma_x^*) = \lambda_1' \gamma p_x - \lambda_1 \gamma (\gamma s_a + \gamma s_b) \end{aligned}$$



شکل فوق نمودار اوربیتالهای پیوندی $(\sigma_s)^2$ و $(\sigma_2)^2$ مولکول آب است. زاویه پیوند α قاعدتاً باستانی ۱۰۹ درجه باشد، ولی به علت نیروی دافعه بین اوربیتال غیر پیوندی σ_x و اوربیتال ضد پیوندی $(\sigma_p)^2$ به ۱۰۵ درجه تنزل یافته است. پوشش بین اوربیتالهای $2p_y$ اکسیژن و اوربیتالهای اتمی ۱s اتمهای هیدروژن انجام نمی‌گیرد و در نتیجه می‌توان هیبرید آنها را اوربیتال مولکولی ψ_{hy} غیر پیوندی مولکول آب دانست. اگر اتمهای هیدروژن اوربیتالهای ظرفیتی p می‌داشتند، این اوربیتالها می‌توانستند اوربیتال π را بوجود آورند. ترازهای انرژی و اوربیتالهای پیوندی و ضد پیوندی مولکول آب به صورت زیر نشان داده شده‌است. همانطور که مشاهده می‌شود، نمودار پیوند در مولکول به صورت $(\psi_{\text{hy}})^2 (\sigma_x)^2 (\sigma_2)^2 (\sigma_s)^2$ می‌باشد یعنی ۶ الکترون در اوربیتالهای پیوندی که تراز پایین‌تر از اوربیتالهای اتمی دارند، وجود دارد و ۲ الکترون در اوربیتال غیر پیوندی $(\psi_{\text{hy}})^2$ و همین اوربیتال است که در موقع تشکیل یون کمپلکس، دهنده الکترون به کاتیونهای فلزی است.

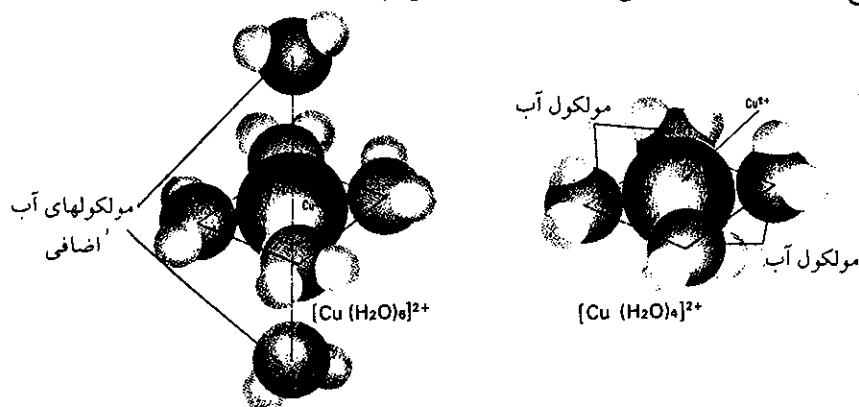
مسطح می‌شود که رنگ آبی کاملاً مشخص دارند. اگر در محلول به اندازه کافی آمونیاک وجود داشته باشد به جای کمپلکس ۶ آبه یون کمپلکس آمونیم به فرمول $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ بوجود می‌آید. و یا اگر بر روی محلول مس سولفات به تدریج آمونیاک اضافه کنیم ابتدا رسوب هیدروکسید مس ظاهر می‌شود و سپس با افزودن آمونیاک بیشتر رسوب هیدروکسید در زیادت آمونیاک حل شده و یون کمپلکس $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ یا مایع شوایزر (Schweitzer) که آبی پررنگی است ظاهر می‌شود.



تبخیر آرام یون کمپلکس ۶ آبه منجر به تولید بلورهای مس سولفات ۵ آبه می‌شود.

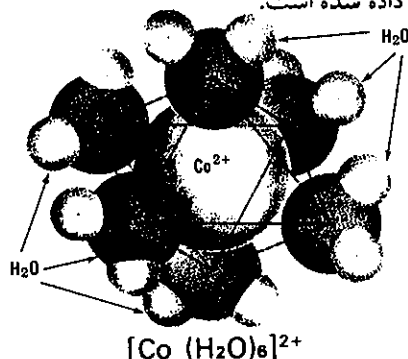


تجزیه بلورهای حاصل به کمک پرتو x، ساختار $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ را نشان می‌دهد و همانطور که قبلاً گفته شد مولکول آب اضافی به کمک پیوند هیدروژن بین یونهای سولفات واقع در رئوس هشت وجهی و درون شبکه بلورین قرار دارند.



شکل (۷-۱۱) یون کمپلکس مس ۴ آبه و ۶ آبه. یون کمپلکس ۶ آبه فقط در حالت محلول وجود دارد. در حالت متبلور یکی از مولکولهای آب تبخیر شده و دیگری با پیوند هیدروژن بین شبکه، یونهای مس را به یونهای سولفات پیوند می‌دهد که فرمول آن به صورت $(CuSO_4 \cdot 5H_2O)$ نوشته می‌شود.

اغلب عناصر حد واسط نظیر کبالت (CO)، کروم (Cr)، تیتان Ti و آهن (Fe) و حتی عناصر طبیعی نظیر آلومینیم یون کمپلکس ۶ آبه تشکیل می‌دهند. در شکل (۷-۱۲) ساختار فضایی یون کمپلکس کبالت داده شده است.



شکل (۷-۱۲) شش مولکول آب در رئوس یک هشت وجهی منظم یون کبالت مرکزی را احاطه کرده‌اند.

در جدول (۷-۲) چند نوع یون کمپلکس و رنگ آنها را قبل و بعد از انحلال داده‌ایم.

یون کمپلکس	رنگ در محلول	رنگ در حالت جامد
$[Al(H_2O)_6]^{3+}$	سفید	سفید
$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	قرمز	زرد
$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	سبزمات	سفید
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	سبز	سبز
$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	صورتی	آبی
$[Zn(H_2O)_6]^{2+}$	سفید	سفید

جدول ۷-۲ یون کمپلکس‌های هیدراته و رنگ آنها در حالت جامد و حالت محلول در آب

چ) گرمای انحلال Heats of Solution

پدیده انحلال همانطور که در آغاز گفته شد شامل سه مرحله مختلف است.

(۱) گسیختن پیوند یونی یا نیروی بین مولکولی جسم حل شده. این مرحله همراه با جذب انرژی است و در مورد هر ترکیبی بنابر نوع پیوند متفاوت است. در نتیجه این مرحله گرماگیر است. حرارت گرفته شده به وسیله سیستم را در فشار ثابت آنتالپی گویند و به H نمایش می‌دهند. در واکنشهای گرماگیر چون انرژی سیستم بالا می‌رود، علامت آنتالپی مثبت است. انرژی جذب شده در این مرحله را به H_1 نمایش می‌دهیم.

(۲) شکستن پیوند یا نیروی بین مولکولی تعدادی از مولکولهای حلال که در مورد آب شکستن پیوند هیدروژنی است، مقدار انرژی لازم برای این مرحله کمتر از گسیختن پیوند یونی است. این مرحله نیز گرماگیر است و انرژی جذب شده در این مرحله را با H_2 (آنتالپی مرحله دوم) نمایش می‌دهیم و علامت آن مثبت است.

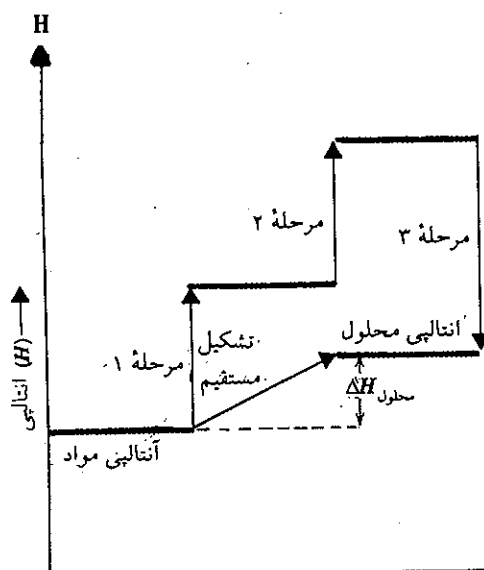
(۳) در این مرحله پیوند جدید بین مولکولهای حلال و جسم حل شده بوجود می‌آید. این پیوند ممکن است به صورت پیوند هیدروژنی بین مولکول آب و جسم حل شده باشد (نظیر آب و الکل) و یا ممکن است بین دو قطب حلال و جسم حل شده و یا جاذبه کولنی بین قطب‌های حلال و یونهای جسم حل شده باشد، در هر صورت این پیوند گرمازا می‌باشد. انرژی تولید شده در این مرحله را به H_3 (آنتالپی مرحله ۳) که علامت منفی دارد (زیرا انرژی سیستم کاهش یافته است) نمایش می‌دهیم.

با توجه به مراحل سه گانه فوق انحلال یک جسم در حلال برحسب اینکه انرژی لازم در مرحله ۱ و ۲ بیشتر و یا کمتر از انرژی تولید شده در مرحله سوم باشد، عمل حرارتی انحلال سه حالت می‌تواند داشته باشد:

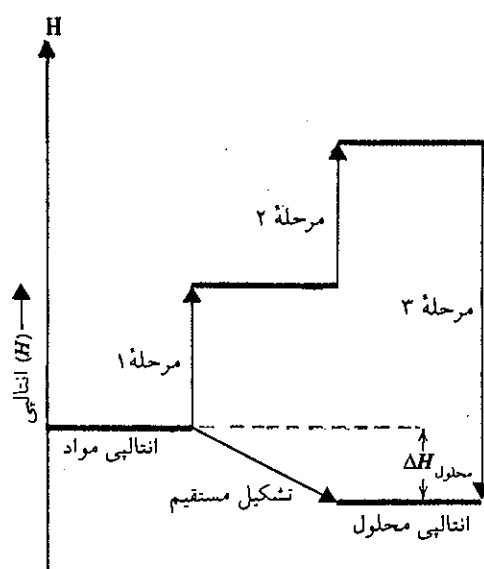
(۱) اگر قدر مطلق $H_1 + H_2 > H_3$ باشد، پدیده انحلال گرماگیر است. و سیستم به اندازه ΔH حرارت جذب می‌کند و افزایش دما، انحلال جسم را بیشتر می‌کند. مانند انحلال پتاسیم نترات در آب شکل (۷-۱۳) a

(۲) اگر قدر مطلق $H_1 + H_2 < H_3$ باشد، پدیده انحلال توأم با تولید انرژی است. در این حالت سیستم را گرمازا گویند و سیستم به اندازه ΔH گرما از دست می‌دهد. افزایش دما

قابلیت انحلال را کم می‌کند. مانند انحلال مس سولفات خشک در آب. شکل (۷-۱۳) b نمودار این پدیده است.

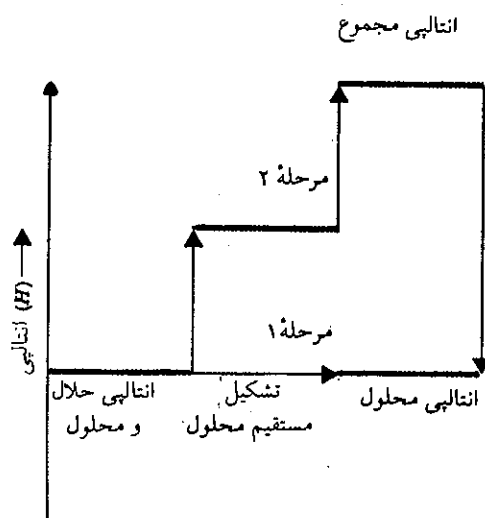


شکل (۷-۱۳) (a) مراحل انحلال پتاسیم نترات در آب. سیستم به اندازه ΔH گرما جذب می‌کند.



شکل (۷-۱۳) (b) مراحل انحلال مس سولفات خشک در آب. سیستم به اندازه ΔH گرما تولید می‌کند.

۳) اگر قدر مطلق $H_1 + H_2 = H_3$ باشد، پدیده انحلال عمل حرارتی ندارد. یعنی بعد از انحلال جسم در حلال، محلول نه سرد می‌شود و نه گرم. این نوع انحلال را بدون آثار گرمایی یا آترمیک Athermique گویند. مانند انحلال سدیم کلرید در آب. در شکل (۷-۱۳) c مراحل این انحلال نمایش داده شده است. در اشکال فوق تحول سیستم از حالت آغازی به حالت پایانی به کمک فلش مشخص شده با D (Direct) یعنی تشکیل مستقیم نشان داده شده است.



شکل (۷-۱۳) (c) مراحل انحلال سدیم کلرید در آب.

ح) تأثیر عوامل خارجی در انحلال یک گاز در محلول

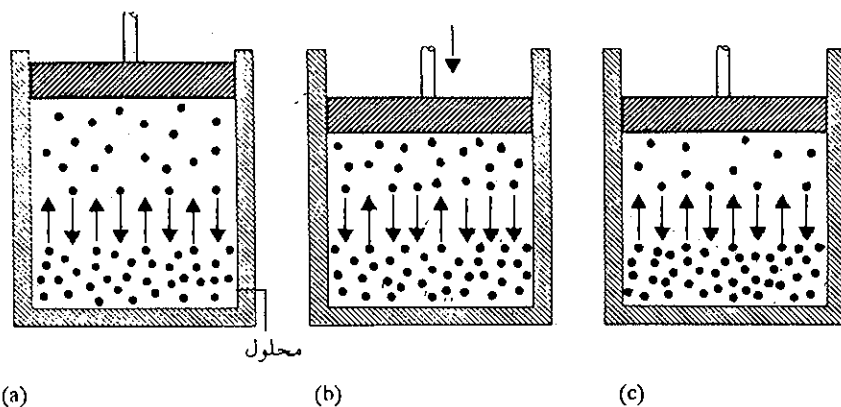
انحلال گازهای مولکولی نظیر (CO_2, NH_3, SO_2) همیشه گرمازا بوده و تغییرات رنگی در معرف B.B.T ایجاد می‌کنند. زیرا مولکولهای گاز قبل از انحلال از هم جدا بوده و برای آنها مرحله (۱) انحلال وجود ندارد. از این رو انحلال آنها قاعداً گرمازا خواهد بود و قابلیت انحلال آنها با افزایش دما کاهش خواهد یافت و از طرف دیگر رسانایی الکتریکی در محلول به علت ایجاد یونهای منفی و مثبت بوجود می‌آید و بدین جهت است که گوئیم انحلال این نوع گازها در خلالی چون آب همراه با عمل یونش است و یونها از واکنش مولکولهای گاز با مولکولهای آب حاصل می‌شوند. غالب اوقات واکنش انحلال و ترکیب مولکولهای گازی با آب واکنشی تعادلی است و عوامل خارجی مانند فشار و دما بر روی آن مؤثر است. این نوع واکنش‌ها را در فصل هشتم مورد مطالعه قرار می‌دهیم.

۱. تغییرات دما در مورد انحلال گازها در مایعات بسیار مشخص است. موقعی که آب را در ظرف سرباز می‌جوشانیم قبل از اینکه آب به جوش آید، حبابهای گازی را می‌بینید که از سطح آب خارج می‌شوند. این به علت افزایش درجه حرارت است که قابلیت انحلال اکسیژن و ازت و CO_2 را در آب کم می‌کند. در برخی از دریاچه‌ها در تابستان به علت گرم شدن آب آنها، انواعی از ماهی‌ها به علت کم شدن غلظت اکسیژن در آب می‌میرند.

۲. موقعی که بطری کوکاکولای خنک را از یخچال بیرون می‌آورید تا زمانی که درب آن بسته است هیچ‌گونه حبابی از آن خارج نمی‌شود همینکه درب بطری را باز کردید، حبابهای فراوانی را می‌بینید که در بالای مایع ظاهر می‌شوند، این به علت کاهش فشار است، زیرا گاز CO_2 تحت فشار در محلول حل شده است و فشار بالای بطری در بسته بیشتر از فشار جو می‌باشد. بعد از باز شدن بطری و خارج شدن گاز اضافی محلول و برقرار شدن تعادل جدید در فشار جو، دیگر حبابی از محلول خارج نمی‌شود. حال اگر قدری بطری را با دست گرم کنید حبابهای گاز مجدداً در سطح مایع ظاهر می‌شوند و این به علت انتقال گرما از دست به

درون بطری و افزایش دمای محلول و در نتیجه کم شدن قابلیت انحلال گاز در مایع می‌باشد. ۳. موقعی که کوکاکولا یا هر نوشابه گازداری را در یک لیوان وارد می‌کنید اولین بار گاز فراوانی از لیوان به صورت حباب خارج می‌شود، بعد از مصرف این نوشابه و دوباره پرکردن لیوان با مابقی نوشابه بطری، حبابهای کمتری در لیوان ظاهر می‌شوند. آیا هرگز علت آنرا از خود سؤال کرده‌اید؟ لیوان با وجود آنکه در آغاز بسیار تمیز و حتی خشک بوده است، با وجود این در جدار داخلی آن همیشه مقدار بینهایت کمی از املاح معدنی آب شستشو در آن باقی مانده است. بار اول که لیوان را از نوشابه پر می‌کنید این املاح در نوشابه حل شده و قابلیت انحلال گاز را در نوشابه کم می‌کنند، بدین سبب در اولین بار حبابهای زیادی در سطح لیوان ظاهر می‌شوند. در لیوان بعدی کمتر مواد معدنی وجود دارد و در نتیجه مقدار حبابها کمتر خواهد بود. در همین نوشابه اگر قدری نمک اضافه کنید می‌بینید که حبابهای زیادی در سطح لیوان ظاهر خواهند شد.

با افزودن نمک یا افزایش دما و یا کاهش فشار، تعادل درونی حلال و محلول را به هم زده‌اید. شکل (۷-۱۴) تأثیر افزایش فشار را بر روی محلول مشخص می‌کند. در a گاز و محلول در حال تعادل هستند، در b افزایش فشار سبب نفوذ مولکولها به درون محلول می‌شود و در c مجدداً محلول و فشار آن به حالت تعادل جدید رسیده‌اند، ولی در این حالت تعداد مولکولهای گاز حل شده در محلول بیشترند.



شکل (۷-۱۴) تأثیر فشار در قابلیت انحلال گازها در مایعات

تأثیر فشار در انحلال گازها در مایعات به وسیله قانون هانری (Henry's Law) محاسبه می‌شود. در این قانون قابلیت انحلال گاز در مایع را به صورت C_g که مستقیماً متناسب با فشار گاز در بالای محلول است مشخص می‌نمایند.

$$C_g = k_g \cdot P_g$$

K_g ثابت تناسب قانون هانری و P_g فشار جزیی گاز محلول است.

تمرین (۷-۱) در ۲۵ درجه سانتیگراد فشار بخار آب ۲۴ میلی‌متر جیوه و غلظت اکسیژن محلول در آب در این دما و در فشار جو معادل با ۰/۰۳۹۳ گرم در لیتر است. قابلیت انحلال اکسیژن را در فشار ۸۰۰ میلی‌متر جیوه حساب کنید.

$$P_t = P_{H_2O} + P_{O_2}$$

$$P_{O_2} = 760 - 24 = 736 \text{ torr}$$

فشار جزیی اکسیژن

حل: ابتدا باید ثابت هانری را حساب کنیم ولی قبل از آن باید

$$C_g = K_g P_g$$

$$C_{O_2} = (5/34 \times 10^{-5} \frac{g}{l.torr}) \times 800 \text{ torr}$$

$$C_{O_2} = 0.0427 \frac{g}{l}$$

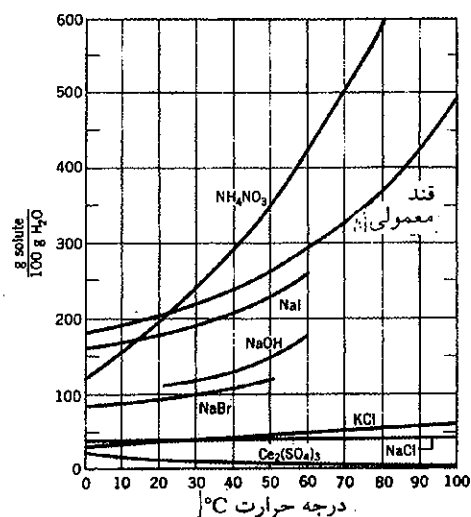
$$k_{O_2} = \frac{C_{O_2}}{P_{O_2}}$$

$$k_{O_2} = \frac{0.0427 \frac{g}{l}}{736 \text{ torr}} = 5/34 \times 10^{-5} \frac{g}{l.torr}$$

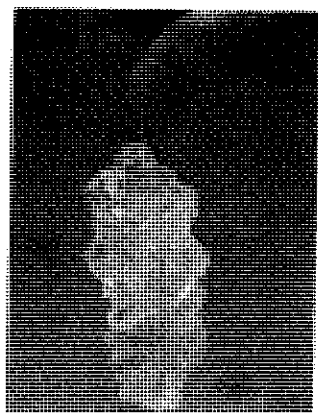
حال با دانستن ثابت هانری می توانیم قابلیت انحلال اکسیژن را در

خ) تبلور جزء به جزء Fractional Crystallization

شکل (۷-۱۵) تغییرات قابلیت انحلال ترکیبات مختلف (تعداد گرمهای جسم حل شده در صد گرم آب) را برحسب دما نشان می دهد. با توجه به این شکل همانگونه که قبلاً گفته شد، قابلیت انحلال برخی از ترکیبات بی تفاوت از درجه حرارت است و برخی دیگر به عکس تغییرات فراوانی دارند. اختلاف قابلیت انحلال در درجات مختلف امکان جداسازی ترکیبات را به صورت تبلور جزء به جزء به دست می دهد.



شکل (۷-۱۵) تغییرات قابلیت انحلال ترکیبات شاخص برحسب درجه حرارت.



تبلور قند به صورت شاخه نبات

مخلوطی متشکل از چند ترکیب یونی نظیر سدیم یا پتاسیم کلرید یا آمونیم نترات و یا ترکیب مولکولی نظیر قند را در مقداری آب حل کرده و سپس مجموع را حرارت می دهیم تا تمام ترکیبات موجود در مخلوط حل شوند، سپس محلول را به آرامی سرد نموده و بلورهای تشکیل شده را به کمک کاغذ صافی از محلول جدا می نماییم. یا تکرار این عمل در چندین مرحله، می توان به خوبی ناخالصیهای یک ترکیب را از آن جدا نمود.

۲-۷ اثر غلظت در محلولها

الف) واحدهای غلظت Concentration units

علاوه بر معرفی طبیعت تشکیل دهندگان یک محلول باید مقدار هرکدام را مشخص کرد. معمولاً برای مشخص کردن، نسبت اجزاء تشکیل دهنده را به هم یادآور می‌شویم، زیرا خواص محلول بستگی به مقدار مطلق هر جسم ندارد. نسبت یک ماده و یا غلظت جسم حل شده را در حلال می‌توان به پنج روش مختلف بیان کرد.

۱. کسر مولی Mole fraction units

کسر مولی جسم تشکیل دهنده ۱ عبارتست از نسبت تعداد مولهای این ترکیب به تعداد مولهای مجموع اجسام تشکیل دهنده محلول. برای محلولی متشکل از دو جسم ۱ و ۲ می‌توان نوشت:

$$\frac{n_1}{n_1 + n_2} = \text{کسر مولی جسم ۱} = \frac{\text{تعداد مولهای جزء ۱}}{\text{تعداد مولهای مجموع}}$$

$$\frac{n_2}{n_1 + n_2} = \text{کسر مولی جسم ۲} = \frac{\text{تعداد مولهای جزء ۲}}{\text{تعداد مولهای مجموع}}$$

که در این دو رابطه n_1 و n_2 عبارتند از تعداد مولهای جسم یا ترکیب ۱ و ۲ در محلول. معمولاً کسر مولی یک ترکیب یا جسم را به صورت x نشان می‌دهند. بنابراین در مثال فوق:

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

برای محلولی که از i ماده تشکیل شده است می‌توان نوشت:

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \dots + n_i} \quad X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + \dots + n_i}$$

$$X_1 + X_2 + \dots + X_i = 1$$

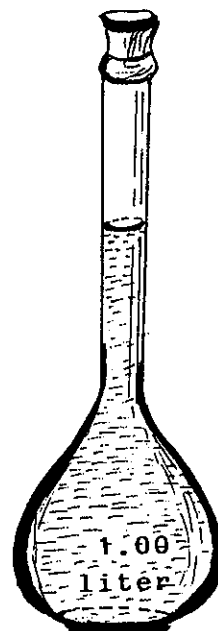
۲. مولالیت Molality

مولالیت عبارتست از تعداد مولهای یک جسم که در هزار گرم حلال حل شده باشد. غالباً مولالیت را با حرف m نمایش می‌دهند. مثلاً محلول مایی ۱ m سدیم کلرید شامل یک مول یون سدیم و یک مول یون کلر در هزار گرم آب است. معمولاً مولالیت در مورد محاسبه نسبت وزنی در عمل ذوب و جوش یک محلول بکار برده می‌شود ولی چون عملاً توزین محلولها در آزمایشگاهها دشوارتر از سنجش حجمی است، لذا واحد مولالیت چندین مورد استفاده قرار نمی‌گیرد.

۳. مولاریته Molarity

واحدی است که اغلب برای غلظت بیان می‌کنند و بکار برده می‌شود. مولاریته یک

مولاریته عبارتست از تعداد مولهای جسم حل شده در یک لیتر محلول.



محلول عبارتست از تعداد مولهای جسم حل شده در یک لیتر محلول که آن را با حرف M نشان می‌دهند. محلول ۰/۲ مولار باریم کلرید (۰/۲ M) شامل ۰/۲ mole باریم کلرید در یک لیتر محلول است. غلظت یونهای باریم در این محلول ۰/۲ مول و حال آنکه غلظت یونهای کلر در محلول ۰/۴ مول است، زیرا دو مول یون کلرید در هر مول کلرید باریم وجود دارد. در آزمایشگاه غالباً این واحد بکار برده می‌شود، زیرا به سهولت می‌توان محلولهای آبی به مولاریته مشخص با وزن نمودن مقادیری از جسم به دست آورد.

۴. فرمالیته Formality

فرمالیته یک محلول عبارتست از تعداد فرمول گرمهای جسم حل شده در هر لیتر محلول. این واحد را با حرف F مشخص می‌نمایند. فرمالیته تقریباً شبیه مولاریته بوده و مورد استعمالش بیشتر برای تأکید در روی ماده‌ای (مثلاً NaCl) که شامل مولکولهای مشخص نیست، می‌باشد. مثلاً می‌توان نوشت محلول ۱ M NaCl، یعنی یک مرتبه جرم فرمول که مشتمل بر ۵۸/۵ گرم سدیم کلرید در یک لیتر محلول است. موقعی که ترکیبی به صورت شکل مولکولی خود وجود داشته باشد، مفهوم مولاریته و فرمالیته در واقع یکی است، ولی برای محلولهای مواد یونی و یا ترکیباتی که فرمول خام آنها مشخص است استعمال فرمالیته مناسب‌تر است و اما برحسب عادت و یا به خاطر مشابه بودن واحدهای مولاریته و فرمالیته، شیمیست‌ها ترجیح می‌دهند که واحد مولاریته را استعمال کنند، مثلاً غالباً می‌گوییم محلولی که شامل ۵۸/۵ گرم سدیم کلرید در لیتر است، محلول ۱ M NaCl می‌باشد حتی اگر در محلول واقعاً مولکول NaCl وجود خارجی نداشته باشد.

۵. نرمالیه Normality

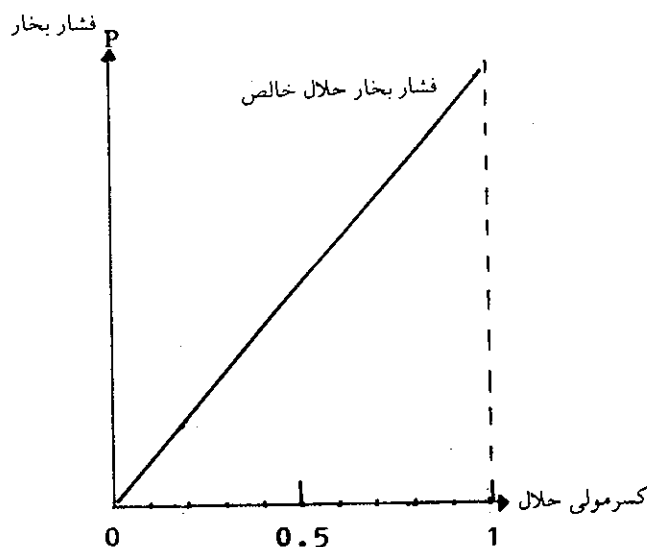
اکی‌والان گرم کلیه مواد عبارتست از وزنی از ماده که می‌تواند ۷/۹۹۹ گرم اکسیژن و یا ۱/۰۰۸ گرم هیدروژن تولید نماید و یا با آن ترکیب شود. نرمالیه عبارتست از تعداد اکی‌والان گرمهای جسم حل شده در یک لیتر محلول، مثلاً اکی‌والان گرم روی عبارتست از $\frac{۶۵/۳۸}{۲/۰۱۶}$ چون ۶۵/۳۸ گرم روی ۲/۰۱۶ گرم هیدروژن گازی در کلیه واکنشهایش با یک اسید تولید می‌نماید. یک محلول نرمال روی عبارتست از (۱N Zn^{++})، که شامل ۳۲/۵ گرم Zn^{++} در یک لیتر محلول است. محلول نرمال سولفوریک اسید شامل $\frac{۹۸/۰۷۸}{۲/۰۱۶}$ گرم سولفوریک اسید در لیتر می‌باشد و یا محلول نرمال هیدروکلریک اسید شامل $\frac{۳۶/۴۶۱}{۱/۰۰۸}$ گرم هیدروکلریک اسید در لیتر است. نرمالیه در کارهای آزمایشگاهی، بخصوص شیمی تجزیه کیفی و کمی مورد استعمال فراوانی دارد.

ب) محلولهای کامل The Ideal solution

محلولی از یک حلال فرار (نقطه جوش پایین) و یک جسم حل شده غیر فرار را در نظر بگیریم. به طور تجربی مشاهده می‌کنیم که فشار بخار حلال تابع غلظتش در محلول بوده و ارتباط این دو به هم اغلب پیچیده و مبهم است. با وجود این در مورد بعضی از مواد، بخصوص موادی که در موقع انحلال حرارت جذب و یا آزاد نمی‌کنند رابطه بین غلظت و فشار بخار ساده می‌باشد. در این حالت بخصوص، فشار بخار حلال متناسب با کسر مولی حلال بوده و ثابت تناسب فقط عبارتست از فشار بخار حلال خالص، بدین ترتیب:

$$P \text{ محلول} \equiv P \text{ حلال} = P_1 = P_1^0 X_1 = P_1^0 \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) \quad (V-1)$$

در این رابطه P_1 عبارتست از فشار بخار حقیقی حلال (جسم ۱)، P_1° فشار بخار حلال در حالتی که کاملاً خالص است و X_1 عبارتست از کسر مولی حلال (جسم ۱) در محلول. کلیه محلولهایی که فشار بخار آنها تابع غلظت است و از رابطه (۷-۱) تبعیت می‌کنند، محلولهای کامل یا ایده‌آل نامیده می‌شوند. (رابطه $P_1 = X_1 P_1^\circ$ به نام قانون راولت^۱ مشهور است. چگونگی رابطه (۷-۱) را از نظر ریاضی مطالعه می‌نماییم.



شکل (۷-۱۶) اگر محلولی در کلیه غلظت‌ها از قانون راولت پیروی کند، فشار بخارش به صورت خطی از صفر تا فشار بخار حلال خالص تغییر می‌نماید.

اگر در اثر انحلال جسمی در حلال، فشار بخار حلال به اندازه ΔP تقلیل یابد.^۲

$$\Delta P = P_1^\circ - P_1$$

چون $P_1 = P_1^\circ X_1$ لذا $\Delta P = P_1^\circ - P_1^\circ X_1$ و یا:

$$\Delta P = P_1^\circ (1 - X_1)$$

اگر محلول فقط از دو جزء تشکیل شده باشد:

$$X_1 + X_2 = 1$$

$$X_2 = 1 - X_1$$

$$\Delta P = X_2 P_1^\circ \quad (7-2)$$

رابطه فوق نتیجه جالبی دارد، بخصوص موقعی که تأثیر جسم حل شده را در روی نقطه جوش و ذوب محلول مطالعه می‌نماییم. نتیجه فوق را می‌توان برای محاسبه

۱. Raoult (1830-1901) فرانسه.

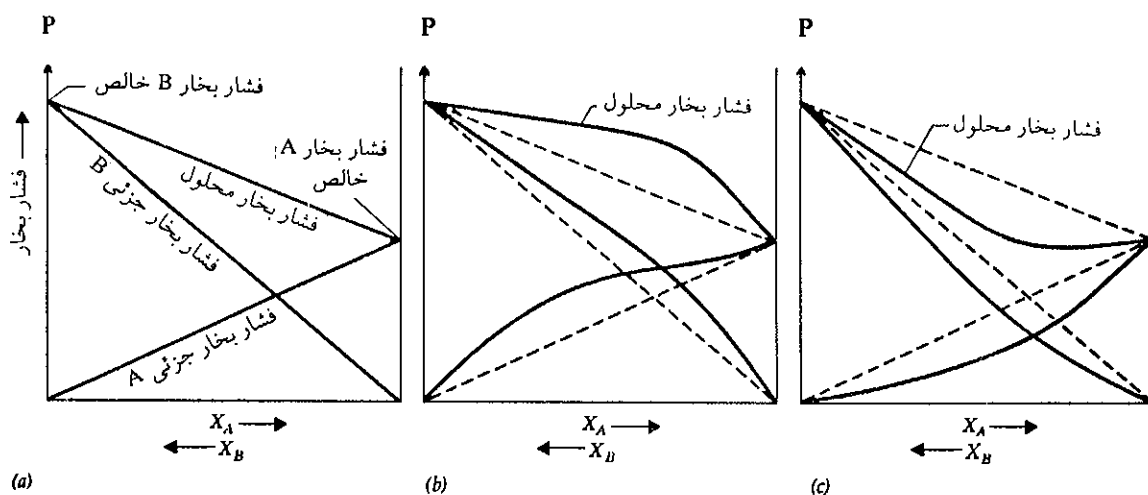
۲. در حقیقت انحلال یک جسم غیر فرار در مایعی فرار سبب نزول فشار بخار محلول می‌شود و دلیل آن این است که مولکولهای جسم غیر فرار نیروی بین مولکولی بیشتر داشته و موقعی که با مولکولهای حلال مخلوط شوند، انرژی پتانسیل مجموع مولکولهای حلال را کاهش می‌دهند. یا به عبارت عامیانه مولکولهای جسم حل شده، مولکولهای حلال را به خود مشغول می‌نمایند، این است که تعداد مولکولهایی که انرژی

جرم مولکولی ماده حل شده به کار برد، زیرامی توان نوشت:

$$\Delta P = P_1^\circ \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) = P_1^\circ \left[\frac{(W_2/M_2)}{(W_1/M_1) + (W_2/M_2)} \right]$$

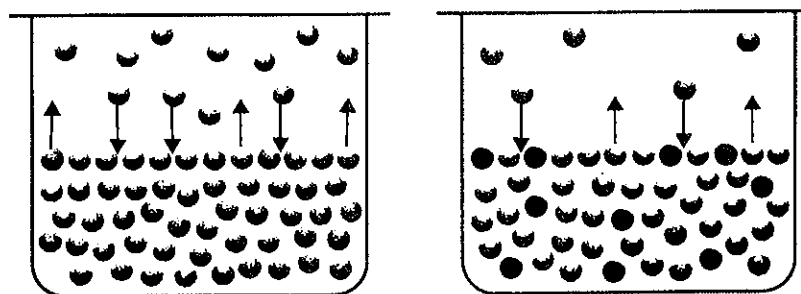
اگر W_2 گرم از جسمی به جرم مولکولی M_2 نامشخص را در W_1 گرم از حلال با جرم مولکولی مشخص M_1 و فشار بخار مشخص P_1° حل کنیم می توان جرم مولکولی جسم حل شده (M_2) را با اندازه گیری نزول فشار بخار (ΔP) محلول معین کرد.

فشار بخار محلولهای واقعی کم و بیش از قانون راولت پیروی می کنند، انحراف برخی از آنها در این قانون مثبت و انحراف برخی دیگر منفی است. در مورد محلول ترکیبات A و B شکل (۷-۱۸) این حقیقت را در مقایسه با محلولهای ایده آل نشان می دهد.



شکل (۷-۱۸) فشار بخار دو ترکیب A و B نسبت به محلول ایده آل. از چپ به راست کسر مولی ترکیب A افزایش می یابد و از راست به چپ کسر مولی جسم B تصاعدی است. (a) محلول ایده آل. (b) محلولی که نسبت به قانون راولت انحراف مثبت دارد. (فشار بخارش بیشتر از محلول ایده آل است) (c) محلولی که نسبت به قانون راولت انحراف منفی دارد (فشار بخارش کمتر از محلول ایده آل است)

بیشتر از انرژی پتانسیل بین مولکولی دارند، نقصان یافته و در نتیجه تعداد مولکولهایی که از سطح محلول تبخیر می شوند کم خواهد شد و فشار بخار نیز نقصان خواهد یافت شکل (۷-۱۷).



(a)

(b)

شکل (۷-۱۷) طرف a حلال خالص طرف b محلول. جسم حل شده ●

$$0.096 = 17/54 \frac{114/M}{(114/M) + (1000/18)}$$

$$M = 340$$

فرمول ساکارز عبارتست از $C_{12}H_{22}O_{11}$ که جرم آن برابر با ۳۴۰

$$\Delta P = P_1^0 \frac{n_2}{n_1 + n_2} \text{ می باشد.}$$

تمرین (۷-۲) فشار بخار آب در 20°C درجه سانتیگراد برابر با ۱۷/۵۴ میلیمتر جیوه است. موقعی که ۱۱۴ گرم ساکارز را در ۱۰۰۰ گرم آب حل می‌کنیم فشار بخار به مقدار ۰/۰۹۶ میلیمتر جیوه تقلیل می‌یابد. جرم مولکولی ساکارز چیست؟

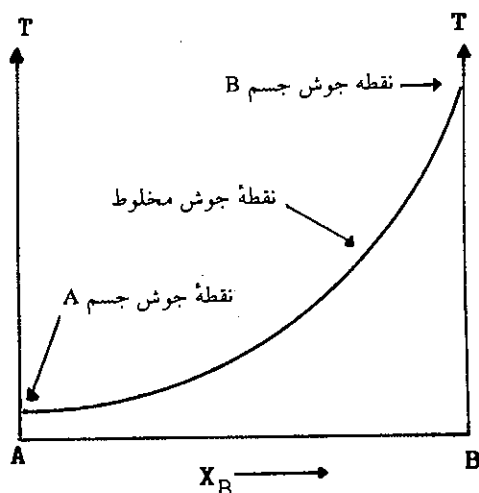
پ) تقطیر جزء به جزء Fractional Distillation

از دستگاه تقطیر نشان داده شده در شکل (۶-۱) برای تقطیر محلولی متشکل از ماده جامدی که در حلال فراری حل شده استفاده نمودیم. در این مورد عمل تقطیر را می‌توان به سادگی تا تبخیر کلیه حلال انجام داد و در پایان جسم جامد در ته ظرف تقطیر باقی خواهد ماند. ولی اگر جسم حل شده در حلال خود نیز فرار باشد عمل تبخیر مسئله مشکل‌تری است، در این مورد باید از روش تقطیر جزء به جزء استفاده نمود.

محلولی متشکل از دو ماده فرار A و B داریم و فرض کنیم که مخلوط آنها محلول ایده‌آلی را تشکیل می‌دهد. این مخلوط موقعی به جوش خواهد آمد که مجموع فشار بخار جزیی A و B برابر با فشار جو شود یعنی:

$$P_{\text{atm}} = P_A + P_B = 760 \text{ torr (میلیمتر جیوه)}$$

نقطه جوش ترکیباتی نظیر A و B قاعدتاً متفاوت از هم است، یکی پایین‌تر از دیگری است. مثلاً در اینجا فرض کنیم جسم A فرار تراز جسم B می‌باشد شکل (۷-۱۹).



شکل (۷-۱۹) منحنی نقطه جوش جسم A، مخلوط A و B و جسم B.

فرض کنیم یک مول از جسم A با ۲ مول از جسم B مخلوط شده‌اند. محلول به دست آمده در فشار یک جو یا ۷۶۰ میلیمتر جیوه می‌جوشد.

اگر فشار بخار جسم A هم‌ارز ۱۱۴۰ میلیمتر جیوه و فشار بخار جسم B ۵۷۰ میلیمتر جیوه باشد، در حالت مخلوط فشار جزیی هر یک تغییر می‌نماید و از رابطه $P_i = X_i P_i^0$ می‌توانیم فشار جزیی هر کدام را در محلول تعیین کنیم.

$$P_A = \left(\frac{1 \text{ mol}_A}{1 \text{ mol}_A + 2 \text{ mol}_B} \right) 1140 \text{ torr}$$

$$P_A = 380 \text{ torr}$$

$$P_A = \left(\frac{2 \text{ mol}_B}{1 \text{ mol}_A + 2 \text{ mol}_B} \right) 570 \text{ torr}$$

$$P_B = 380 \text{ torr}$$

و چون محلول در فشار جو یعنی ۷۶۰ میلیمتر جیوه می‌جوشد و با توجه به قانون دالتون که در بخش گازها مطالعه شد (صفحه ۱۶۷)

$$P_A = \left(\frac{n_A}{\sum n_i} \right) P_t \Rightarrow P_{A(\text{بخار})} = X_{A(\text{بخار})} \cdot P_{t(\text{بخار})}$$

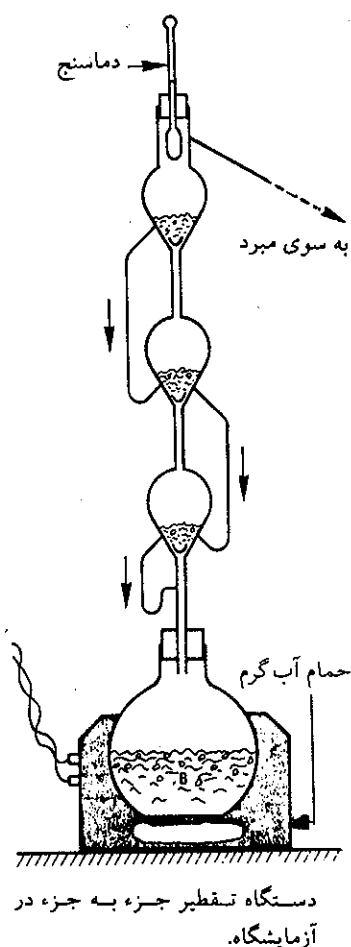
که در آن فشار بخار مخلوط در فاز بخار و X_A کسر مولی جسم A در فاز بخار و P_A نیز فشار بخار جسم A در مخلوط است که طبق محاسبات فوق ۳۸۰ (torr) یا میلیمتر جیوه به دست آمد.

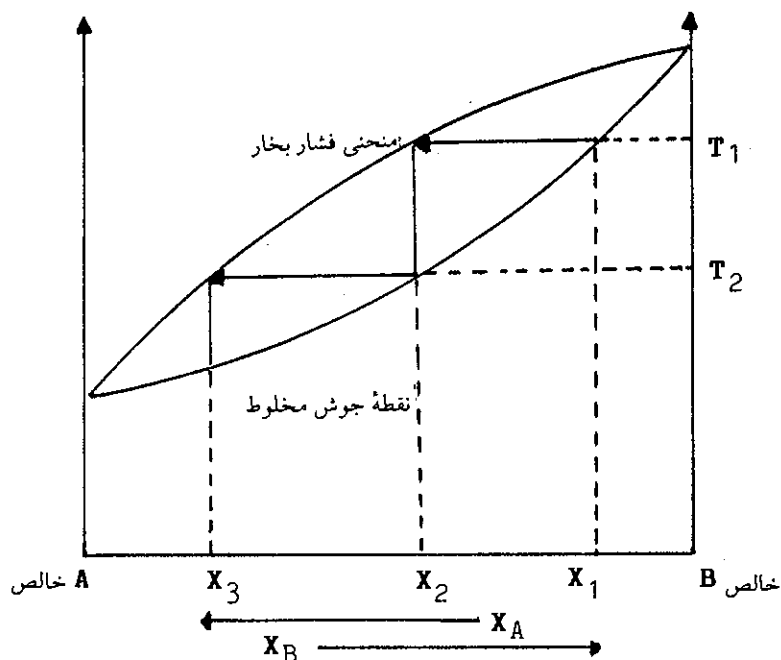
$$X_{A(\text{بخار})} = \frac{380}{760} = 0.5$$

$$P_{B(\text{بخار})} = X_{B(\text{بخار})} \cdot P_{t(\text{بخار})}$$

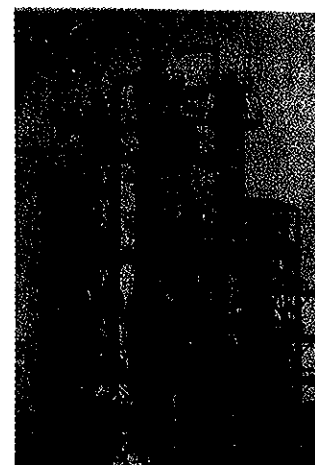
$$X_{B(\text{بخار})} = \frac{380}{760} = 0.5$$

از محاسبات فوق نتیجه می‌شود که کسر مولی هر کدام از این دو جسم در فاز بخار ۰/۵ است و حال آنکه در فاز مایع کسر مولی جسم A $\frac{1}{3}$ و کسر مولی جسم B $\frac{2}{3}$ بوده است. بنابراین موقعی که محلول می‌جوشد کسر مولی جسم فرار در فاز گازی بیشتر از کسر مولی آن در فاز مایع است یعنی همیشه فاز بخار غنی‌تر از جسم فرار خواهد شد. براساس محاسبات فوق اگر بر حسب کسرهای مولی متفاوتی از جسم A و B و نقطه جوش مخلوط آنها و فشار بخار در فاز مایع و در فاز گازی مربوط به هر کسر مولی را بر روی محورهای مختصات نقل کنیم نموداری به صورت شکل (۷-۲۰) به دست خواهد آمد. به کمک این نمودار می‌توانیم پیش‌بینی کنیم که مثلاً برای مخلوطی که در آن کسر مولی جسم فرار X_1 است و در T_1 درجه سانتیگراد می‌جوشد کسر مولی آن در فاز بخار معادل با X_2 خواهد بود و نیز اگر بخارات گرفته شده را متراکم کرده و دوباره تقطیر کنیم کسر مولی جسم فرار در فاز مایع X_2 است و در T_2 می‌جوشد و حال آنکه در فاز بخار کسر مولی جسم فرار X_3 خواهد بود و به همین نحو اگر عمل ادامه داده شود جسم فرار (A) به طور خالص به دست خواهد آمد. این روش تقطیر را تقطیر جزء به جزء گویند و در آزمایشگاهها و به خصوص در صنعت با پیروی از همین اصول اجرا می‌شود. مثلاً در تصفیه نفت خام اجزاء مختلف نفت خام مرکب از هیدروکربورهای متفاوت از متان گرفته تا ترکیباتی با ۲۵ اتم کربن را از هم در برجهای تقطیری متشکل از تعداد زیادی طبقات جدا می‌کنند. شکل (۶-۲۴) شمای بخشهای مختلف یک واحد تصفیه نفت خام را نشان می‌دهد. نفت خام ابتدا در کوره‌ای تا ۳۸۰ درجه





شکل (۷-۲۰) نمودار نقطه جوش مخلوط A و B و منحنی فشار بخار آنها بر حسب کسر مولی تغییر یافته

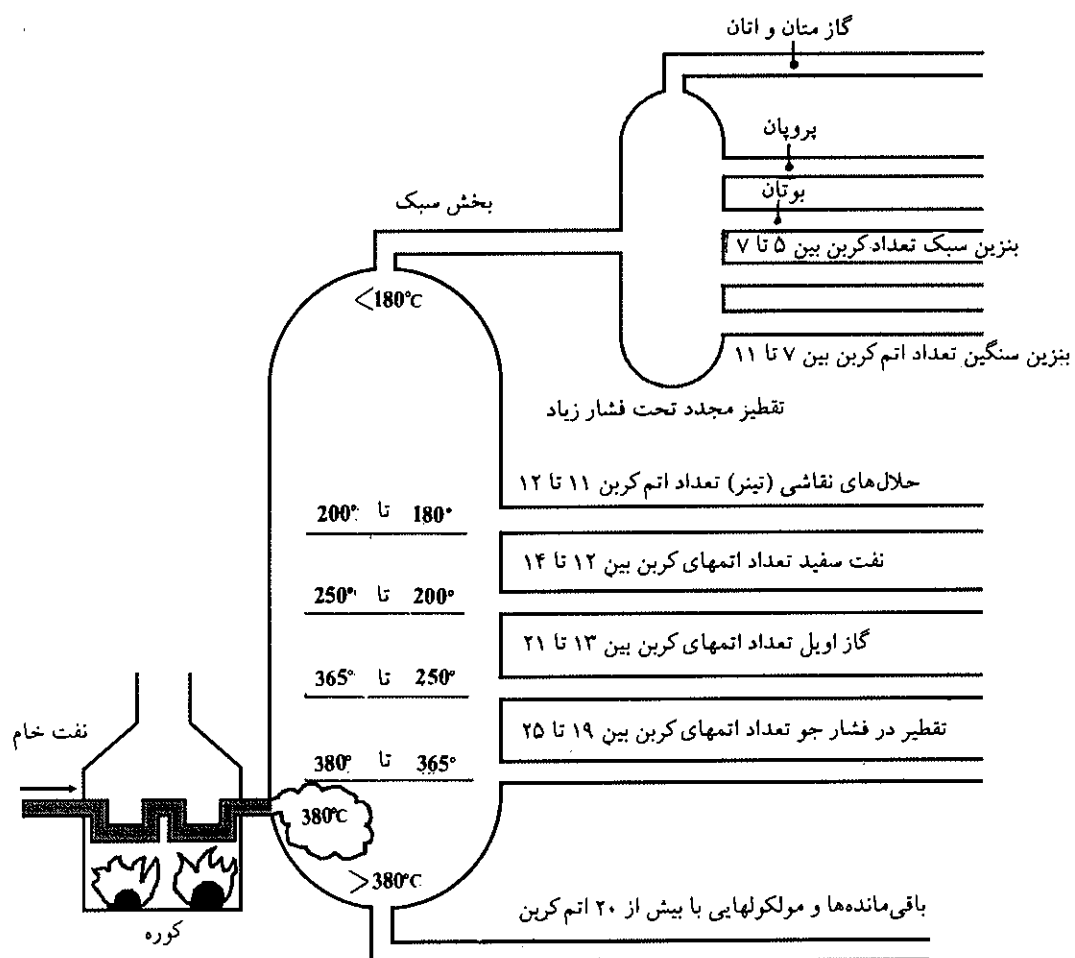


یک واحد تصفیه نفت

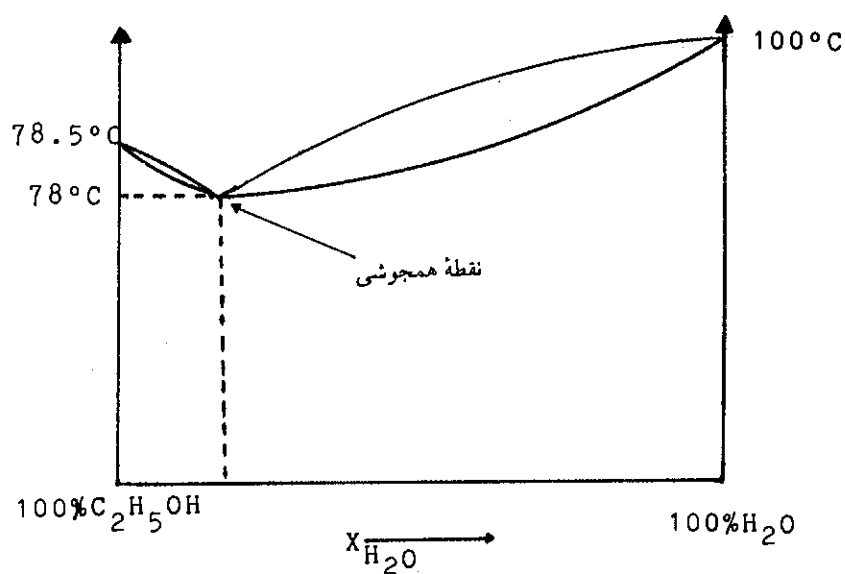
سانتیگراد گرم می‌شود و سپس وارد در ستون تقطیر اول می‌شود. دمای این ستون بیش از ۳۸۰ درجه در پایین و کمتر از ۱۸۰ درجه سانتیگراد در سطح فوقانی است. برای هیدروکربورهای اشباع فرمول عمومی به صورت C_nH_{2n+2} است. هر قدر n بزرگتر باشد نقطه جوش بالاتر است. از انتهای ستون که دمایی بیش از ۳۸۰ درجه سانتیگراد دارد مولکولهای سنگین که بیش از ۲۰ اتم کربن دارند به صورت مایع غلیظ روانی به نام قیر خارج می‌شوند.

در طول ستون مولکولهایی که تعداد اتمهای کربن آنها بین ۱۱ تا ۲۵ است در طبقات مختلف ستون، تقطیر شده و خارج می‌شوند. نقطه جوش و نام ترکیب در شکل (۷-۲۱) داده شده است. مولکولهای فراتر که در زیر ۱۸۰ درجه سانتیگراد می‌جوشند از بالای ستون به ستونی دیگر منتقل شده و در آنجا تحت فشار زیاد تقطیر شده و بر حسب تعداد اتمهای کربن از هم جدا می‌شوند.

برخی از محلولهای اجسام فرار انحراف زیادی از قانون محلولهای ایده آل دارند که حتی نمی‌توان آنها را به وسیله تقطیر جزء به جزء به طور کمی از هم جدا ساخت. مخلوط آب و الکل اتیلیک در هر نسبت کاملاً در یکدیگر حل می‌شوند ولی نسبت به قانون راولت انحراف مثبتی دارند و مخلوط آزتوتروپ (Azeotrope) آنها در ۷۸ درجه سانتیگراد می‌جوشد. در شکل (۷-۲۲) نمودار کسر مولی آب و الکل داده شده است. نقطه مینیمم همجوشی یا آزتوتروپ آنها در ۷۸ درجه سانتیگراد است. در این نقطه به کمک تقطیر جزء به جزء می‌توان به کسر مولی $X_{H_2O} = 0/056$ و $X_{Etanol} = 0/944$ رسید. در این کسر مولی نسبت درصد اتانول ۹۵٪ است. برای به دست آوردن اتانول مطلق به کمک واکنشهای شیمیایی آب باقی مانده را جذب می‌کنند.



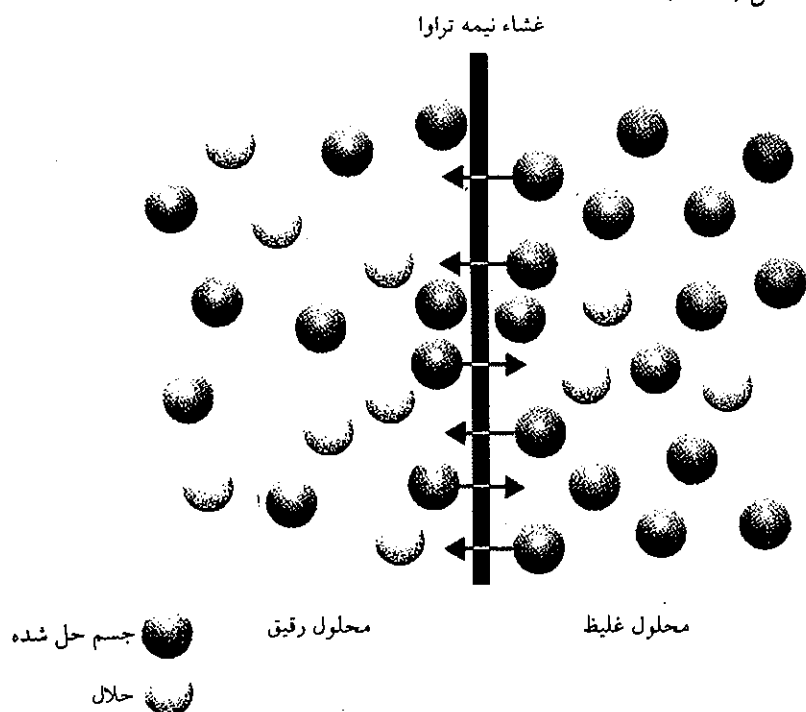
شکل (۷-۲۱) به طور ساده نمای طبقات مختلف یک واحد تصفیه نفت را نشان می‌دهد.



شکل (۷-۲۲) نمودار کسر مولی آب و اتانول

ت) فشار اسمزی Osmotic Pressure

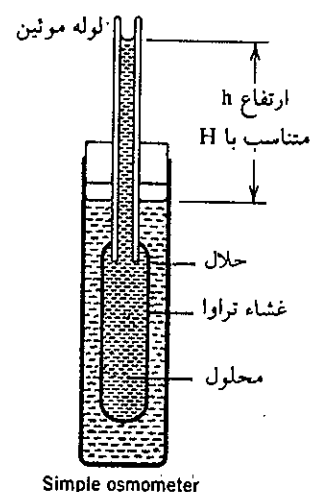
اگر دو محلول با غلظت‌های متفاوت به وسیله غشاء نیمه‌تراوای مناسبی از یکدیگر جدا شده باشند، مولکولهای حلال محلول رقیق‌تر می‌توانند از این غشاء عبور کرده و وارد در محلول غلیظ‌تر گردند. فشاری که مولکولها را مجبور به مهاجرت از محلول رقیق به محلول غلیظ می‌کند فشار اسمزی نامیده می‌شود. غشاء نیمه‌تراوا (Semipermeable) معمولاً از انواع کاغذهای پوستی تهیه شده از روده و یا مثانه حیوانات است. دو محلولی که به وسیله این جدار از هم جدا شده‌اند سعی به متعادل کردن غلظت خود دارند، شمار مولکولهای حلال که از ناحیه رقیق به بخش غلیظ می‌روند بیشتر از تعدادی است که از سوی محلول غلیظ به رقیق می‌آیند شکل (۷-۲۳).



شکل (۷-۲۳) عبور مولکولها از محلول رقیق به سوی محلول غلیظ‌تر به علت وجود فشار اسمزی در ناحیه رقیق.

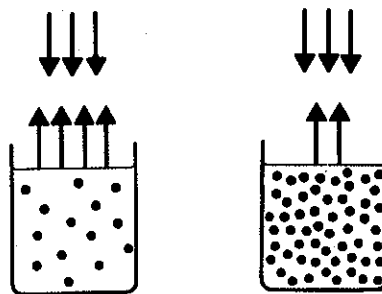
همانطور که قبلاً گفته شد وجود جسم حل شده در حلالی، باعث افزایش نیروی بین مولکولی می‌گردد و در نتیجه فشار بخار محلول کمتر از فشار بخار حلال خالص خواهد بود و هر قدر غلظت جسم حل شده بیشتر باشد این فشار کمتر است و به عکس در محلولهای رقیق فشار بخار بیشتر از محلولهای غلیظ است و همین اختلاف فشار سبب بوجود آمدن فشار اسمزی می‌گردد. شکل (۷-۲۴) در گیاهان شیره گیاهی به وسیله فشار اسمزی از خلال غشاء بین سلولی عبور کرده به شاخ و برگ نبات می‌رسد.

فشار اسمزی را می‌توان به کمک دستگاه اسمزسنج اندازه گرفت. در شکل (۷-۲۸) اصول یک دستگاه اسمز سنج ساده نمایش داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود ارتفاع مایع که در لوله موئین بالا رفته است (h) فشار اسمزی محلول است. معمولاً این فشار را به وسیله حرف π (پی) نمایش می‌دهند. در مورد یک محلول رقیق می‌توان نشان داد که فشار اسمزی متناسب با مولاریته جسم حل شده و نیز متناسب با



Simple osmometer

شکل (۷-۲۸) دستگاه اسمزسنج



محلول رقیق محلول غلیظ

شکل (۲۴-۷) اختلاف فشار بخار درمورد دو محلول با غلظت متفاوت

ثابت RT می‌باشد، که در آن R ثابت گازها و T درجه حرارت مطلق است.

$$\pi = MRT \quad (۱)$$

فرمول (۱) را می‌توان به‌نحو دیگر نیز نمایش داد. مولاریته یک محلول همانطور که قبلاً گفته شد عبارتست از تعداد مولها (n) بخش بر حجم $M = \frac{n}{V}$. اگر در رابطه (۱) مقدار M را قرار دهیم:

$$\pi = \frac{n}{V} RT$$

و از آنجا $\pi V = nRT$ و این کاملاً مشابه فرمول گازها یا معادله وانت هوف است.

$$PV = nRT$$

به عنوان مثال فشار اسمزی محلولی متشکل از ۰/۰۱ مول از جسم حل شده در لیتر (مولاریته $M = ۰/۰۱$) در دمای معمولی ۲۵ درجه سانتیگراد (۲۹۸ درجه مطلق) عبارتست از:

$$\pi = ۰/۰۱ \frac{\text{mol}}{\text{l}} \times \frac{۰/۰۸۲۱ \text{ L.atm}}{\text{mol.k}^\circ} \times ۲۹۸ \text{ K}^\circ$$

$$\pi = ۰/۲۴ \text{ atm}$$



بیمار کلیوی که به‌وسیله دستگاه دیالیز قابل حمل و نقل خون خود را تصفیه می‌نماید.

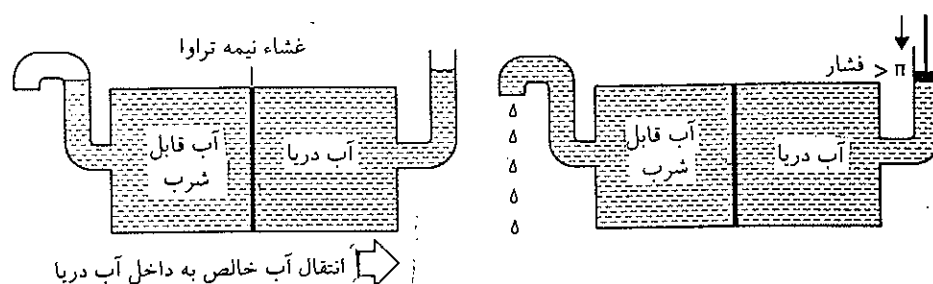
و این فشار معادل ۱۸۲/۴ میلی‌متر جیوه یا تور است و با توجه به اینکه فشار هر سانتیمتر از جیوه معادل ستونی از آب به ارتفاع ۱۳/۶ است. بنابراین ارتفاع مایع در داخل لوله مویین معادل با: $248 \approx 13/6 \times 18/24$ سانتیمتر آب است.

پدیده اسمزی نقش بسیار پراهمیتی در عبور مایعات و نمکهای محلول در اعمال

بیولوژیکی موجودات زنده دارد. غشاء بین سلولی که نقش غشاء نیمه تراوا را دارند، امکان عبور مایع را به داخل سلول می‌دهند، باوجود این برخی از مولکولهای جسم حل شده نیز می‌توانند از غشاء سلولها عبور کنند و این بدان علت است که غشاء بین سلولی موجودات زنده پلاریزه بوده و قدرت انتخاب دارند. از پدیده اسمز برای تصفیه خون بیماران کلیوی استفاده می‌شود و عمل را دیالیز (Dialysis) گویند. مولکولهای کوچک نظیر اوره قادر به عبور از غشاء نیمه تراوا بوده و حال آنکه مولکولهای درشت تر نظیر پروتئین‌ها از آن عبور نمی‌کنند.

شیرین کردن آب دریا

با معکوس کردن خاصیت اسمزی می‌توان نمک آب دریا را گرفته و آب قابل شرب بدست آورد. اصول این کار به کمک شکل (۷-۲۵) نمایش داده شده است. اگر فشاری در کار نباشد قاعدتاً آب شیرین در آب دریا نفوذ نموده تا غلظت آنرا پایین آورد شکل (۷-۲۵) a. ولی اگر فشاری بیشتر از فشار اسمزی از جهت معکوس برآب دریا وارد آوریم، جهت پدیده اسمزی معکوس شده و آب خالص از غشاء نیمه تراوا عبور خواهد نمود شکل (۷-۲۵) b. از این خاصیت در کشتی‌ها استفاده می‌شود.



(a)

(b)

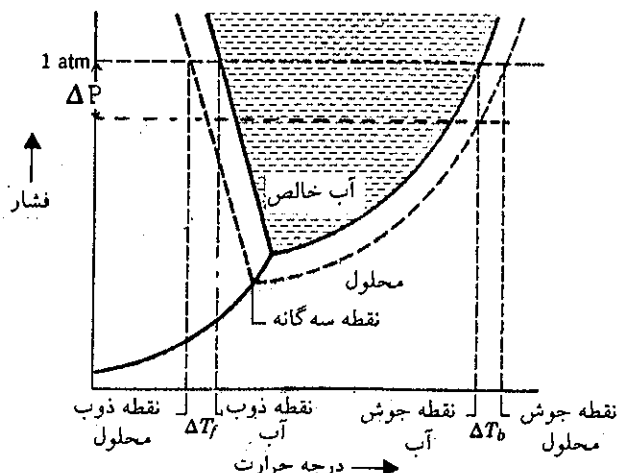
شکل (۷-۲۵) نمک‌زدایی از آب دریا ۱. اگر فشاری در کار نباشد پدیده اسمزی در جهت طبیعی خود انجام خواهد گرفت ۲. اگر فشاری در جهت معکوس و بیشتر از فشار اسمزی $P > \pi$ وارد شود مولکولهای آب دریا از غشاء نیمه تراوا عبور خواهند کرد.



تأسیسات نمک‌زدایی از آب دریا در ابوظبی (Emirats Arabes'uni) Abou Dhabi

ث) نقطه جوش و نقطه انجماد محلولها:

مقایسه فشار بخار یک محلول ایده آل با فشار بخار حلال خالص بر حسب تغییرات درجه حرارت مطلب جالبی است. شکل (۷-۲۶) نشان می دهد که به ازای هر درجه حرارت فشار بخار محلول کمتر از فشار بخار حلال خالص است. چیزی که به وسیله رابطه (۷-۲) کاملاً روشن است، باوجود این اختلاف این دو فشار در اثر افزایش دما زیاد می شود.



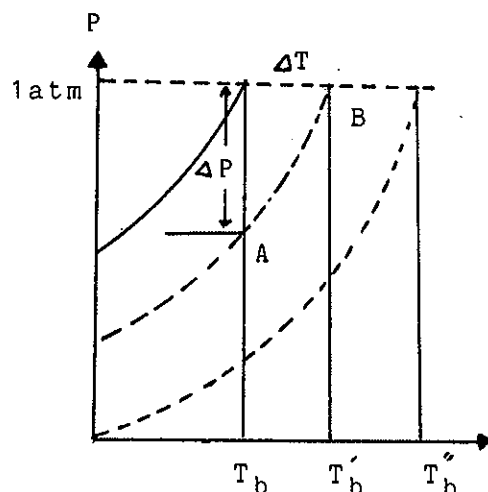
شکل (۷-۲۶) تغییرات فشار بخار و افزایش نقطه جوش و نزول نقطه انجماد یک محلول نسبت به حلال خالص.

موقعی که فشار بخار حلال و یا محلول برابر با ۷۶۰ میلیمتر جیوه می باشد، حلال و یا محلول به جوش خواهند آمد. بنابر شکل (۷-۲۶) واضح است که نقطه جوش محلول بالاتر از نقطه جوش حلال خالص است. محل تقاطع منحنی فشار بخار محلول با منحنی فشار بخار جامد حلال خالص، نقطه انجماد محلول می باشد. (ولی باید توجه داشت که در ضمن انجماد نسبت درصد محلول تغییر خواهد کرد زیرا مولکولهای حلال در آن کمتر خواهند بود، بنابراین نقطه انجماد محلول موقعی است که اولین بلور در داخل محلول ظاهر می شود) همچنین بنابر شکل (۷-۲۶) کاملاً آشکار است که نقطه انجماد محلول کمتر از حلال و با افزایش غلظت جسم حل شده نقطه انجماد نزول خواهد کرد.

بنابر شکل (۷-۲۷) می توان رابطه ای کیفی بین صعود نقطه جوش و غلظت جسم حل شده به دست آورد. برای ارزشهای کوچک ΔT و ΔP قوس AB را می توان یک خط مستقیم فرض نمود. بنابراین برطبق رابطه اضلاع یک مثلث نسبت به هم، می توان گفت که ΔT متناسب با ΔP است. برطبق رابطه (۷-۲) برای یک محلول ایده آل ΔP متناسب است با X_2 کسر مولی جسم حل شده، اگر K'_b را ضریب نسبیت برای ارتباط X_2 به ΔT فرض کنیم خواهیم داشت:

$$\Delta T = K'_b X_2 = K_b \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) \quad (۷-۴)$$

این رابطه را می توان برای محلول بسیار رقیق ساده تر نمود. برای محلول رقیق $n_2 \ll n_1$ است. در نتیجه به جای رابطه (۷-۴) با تقریب جزئی می توان نوشت:



شکل (۷-۲۷) رابطه بین نزول فشار بخار و صعود نقطه جوش محلول

$$\frac{n_2}{n_1 + n_2} \cong \frac{n_2}{n_1}$$

یعنی به علت کوچکی n_2 در مقابل تعداد مولهای بقیه اجزاء از آن صرفنظر می‌نماییم. و نیز به جای n_2/n_1 می‌توان نوشت:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{(W_2/M_2)}{(W_1/M_1)}$$

که در این رابطه W_2 و W_1 به ترتیب عبارتند از وزن جزء ۲ و ۱ در محلول و M_2 و M_1 جرم مولکولی آنها. بنابراین، رابطه (۷-۴) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\Delta T = K'_p \left[\frac{(W_2/M_2)}{(W_1/M_1)} \right] = K'_b \times M_1 \left(\frac{W_2/M_2}{W_1} \right) \quad (۷-۵)$$

نتایج تجربی حاصل در مورد محلولهای نزدیک به ایده‌آل، نشان می‌دهند که ارزش ثابت K'_b منحصرراً تابع حلال است و چون M_1 نیز به طبیعت حلال بستگی دارد (جرم مولکولی حلال)، لذا جالبتر است که این دو مقدار ثابت را در هم تأثیر داده و ثابت جدیدی به دست آوریم. برای تعریف ثابت جدید K_b می‌توان نوشت:

$$۱۰۰۰ K_b = K'_b \times M_1$$

و اگر به جای $K'_b \times M_1$ در رابطه (۷-۵) مقدار مساویش را قرار دهیم، خواهیم داشت:

$$\Delta T = K_b \left[\frac{(W_2/M_2)}{W_1} \right] ۱۰۰۰$$

مقدار داخل پرانتز عبارتست از تعداد مولهای جزء ۲ بازم هر گرم از جزء ۱، بنابراین اگر مخرج کسر داخل پرانتز را در ۱۰۰۰ ضرب کنیم مفهوم آن عبارتست از مولاریته جسم ۱، یعنی تعداد مولهای جسم ۱ در ۱۰۰۰ گرم حلال، در نتیجه می‌توان نوشت:

$$\Delta T = K_b \cdot m$$

(۷-۶)

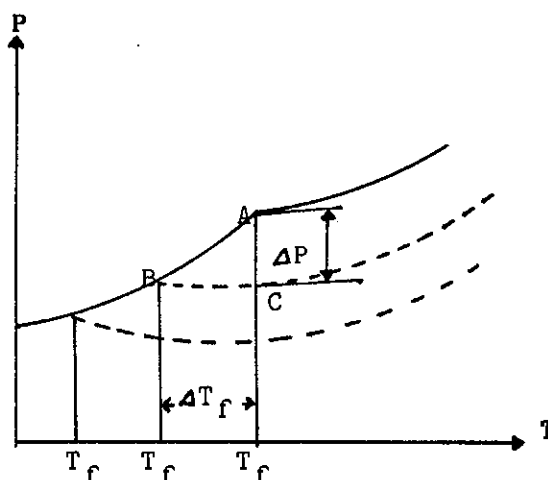
مفهوم این رابطه این است که نقطه جوش برحسب غلظت جسم حل شده اضافه خواهد شد. ثابت K_b ثابت مولالی صعود نقطه جوش نامیده می شود و برابر است با صعود نقطه جوش محلول یک مولال (۱m). مقدار K_b از مشخصات ذاتی حلال است و ارزش آن در مورد حلالهای مختلف متفاوت است. جدول (۷-۱۳) ارزش K_b را برای حلالهای مختلف نشان می دهد.

حلال Solvent	نقطه جوش Boiling point	K_b	نقطه انجماد freezing point	K_f
اسیداسنیک	۱۱۸/۱	۲/۹۳	۱۷	۳/۹
بنزن	۸۰/۲	۲/۵۳	۵/۴	۵/۱۲
کلروفرم	۶۱/۲	۳/۶۳	-	-
آب	۱۰۰	۰/۵۱	۰	۱/۸۸

پدیده صعود نقطه جوش روشی ساده برای تعیین جرم مولکولی ماده قابل حل بدست می دهد. وزن مشخصی از ماده یا جسمی را که جرم مولکولیش نامشخص است در مقدار مشخصی از حلال به جرم و K_b ی مشخص حل نموده و سپس با اندازه گیری صعود نقطه جوش، می توان جرم مولکولی جسم حل شده را اندازه گرفت. با استفاده از شکل (۷-۲۶) مشاهده می شود که تغییرات در نقطه انجماد محلول بستگی دارد به تغییرات در فشار بخاری که در اثر افزایش جسم حل شده ایجاد شده است. اگر شکل محدود شده به حروف ABC را یک مثلث بدانیم (شکل ۷-۲۸) نزول نقطه انجماد (ΔT) مستقیماً متناسب است با نزول فشار بخار « ΔP » و با استفاده از رابطه (۷-۲) می توان نوشت.

$$\Delta T = K'_f X_f$$

(۷-۷)



شکل (۷-۲۸) رابطه بین نزول فشار بخار و نقصان نقطه انجماد محلول که در آن X_f عبارتست از کسر مولی جسم حل شده K'_f عبارتست از ضریب نسبیت. در

این حال نیز فرمول را برای محلول رقیق در نظر می‌گیریم و در نتیجه با صرف نظر کردن از n_2 در مقابل n_1 ($n_1 \gg n_2$) می‌توان نوشت:

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{(W_2/M_2)}{(W_1/M_1)} \quad (7-8)$$

اگر ثابت نزول انجماد را به وسیله K_f نشان دهیم مانند حالت قبل خواهیم داشت:

$$1000 \cdot K_f = K'_f M_1$$

$$\Delta T = K_f \left(\frac{W_2/M_2}{W_1} \right) 1000 \quad \text{و بالاخره:}$$

$$\Delta T = K_f m \quad (7-10)$$

که در آن m مولالیت محلول است. آزمایش نشان می‌دهد که K_f از مشخصات حلال است و بستگی به طبیعت جسم حل شده ندارد.

در این حالت نیز می‌توان از نزول نقطه انجماد برای اندازه‌گیری جرم مولکولی جسم حل شده استفاده نمود. یعنی پس از حل نمودن وزن مشخصی از ماده به جرم مولکولی نامشخص، در حلالی به جرم و ثابت مولی نزول نقطه انجماد مشخص، نزول نقطه انجماد محلول را اندازه گرفته و با استفاده از رابطه (7-10) جرم مولکولی جسم حل شده را محاسبه می‌کنند.

چیست؟

مولالیت محلول عبارت است از:

$$m = \frac{\Delta T}{K_f} = \frac{0.4 - 4/95}{0.12} = 0.09$$

وزن نفتالین در ۱۰۰۰ گرم حلال برابر با ۱۱/۵ گرم می‌باشد،

بنابراین:

$$\frac{11/5}{0.09} = 128 \quad \text{جرم مولکولی نفتالین}$$

می‌دانیم فرمول مولکولی نفتالین $C_{10}H_8$ است و جرم مولکولی آن کاملاً برابر با ۱۲۸ می‌باشد. در این مطالعه ما از محلولی استفاده کردیم که در آن جسم حل شده مستقلاً به صورت فرم مولکولی خود در محلول وجود داشت، ولی اگر جسم حل شده به صورت فرم مولکولی خود در محلول وجود نداشته باشد و یا اینکه مقداری شکل یونی داشته و مقداری به صورت فرم مولکولی موجود باشد، چگونه می‌توان محاسبات فوق را انجام داد؟ مثلاً موقعی که $NaCl$ یا $BaCl_2$ را در آب حل می‌کنیم، محلول ۱ مولال سدیم کلرید شامل یک مول یون سدیم و یک مول یون کلر در ۱۰۰۰ گرم حلال است. بنابراین غلظت مجموع ذرات موجود در محلول دو مولال ($2m$) می‌باشد. نزول نقطه انجماد چنین محلولی برابر با $2K_f$ است. بدین ترتیب مولالیت استفاده شده در روابط (7-6) و (7-10) عبارتست از مولالیت مجموع ذرات موجود در محلول.

تمرین (7-5) موقعی که ۳/۲۴ گرم جیوه (II) نیترات $Hg(NO_3)_2$ را در هزار گرم آب حل می‌کنیم، نقطه انجماد محلول به $-0.0558^\circ C$ می‌رسد. موقعی که ۱۰/۸۴ گرم جیوه (II) کلرید $HgCl_2$ را در ۱۰۰۰

تمرین (7-2) از انحلال یک گرم اوره در ۷۵ گرم آب محلولی به دست می‌آید که در $100/114$ درجه سانتیگراد می‌جوشد. جرم مولکولی اوره ۶۰ است. ثابت مولالی آب را حساب کنید.

مولالیت محلول عبارتست از:

$$\frac{1}{60} \times \frac{1000}{75} = 0.222 = m$$

و چون $\Delta T = 100/114 - 100 = 0.114$ لذا:

$$K_b = \frac{\Delta T}{m} = \frac{0.114}{0.222} = 0.513$$

تمرین (7-3) محلولی از انحلال ۱۲ گرم گلوکز در ۱۰۰ گرم آب حاصل شده در $100/34$ درجه سانتیگراد می‌جوشد. جرم مولکولی گلوکز چیست؟ ثابت مولی صعود نقطه جوش آب برابر با 0.51 است.

$$m = \frac{\Delta T}{K_b} = \frac{0.34}{0.51} = 0.67 \quad \text{mole} / 1000 \text{ gH}_2\text{O}$$

محلول تهیه شده به این ترتیب دارای ۱۲۰ گرم گلوکز در ۱۰۰۰ گرم آب است. بنابراین:

$$n_2 = \frac{W_2}{M_2} \rightarrow \frac{120}{0.67} = 179 \quad \text{جرم مولکولی گلوکز}$$

این جواب واقعاً خیلی نزدیک به جواب حقیقی است که از فرمول $C_6H_{12}O_6$ حاصل می‌شود ($MC_6H_{12}O_6 = 180$)

تمرین (7-4) نقطه انجماد بنزن خالص $5/4$ درجه سانتیگراد است، موقعی که $1/15$ گرم نفتالین در 100 گرم بنزن حل شود، نقطه انجماد محلول حاصل برابر با $4/95$ درجه سانتیگراد خواهد شد. ثابت مولالی نزول نقطه انجماد برای بنزن $5/12$ می‌باشد. جرم مولکولی نفتالین

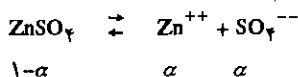
۳۰۱ محلولها

آب حل شده. اگر روی سولفات تفکیک نشود نزول نقطه انجماد عبارتست از:

$$\Delta T = K_f \times m$$

$$\Delta T = 1/86 \times 0/1 = 0/186$$

و چون نقطه انجماد عملی محلول برابر با $-0/32$ درجه سانتیگراد است، لذا مسلم است که روی سولفات واکنش تعادلی زیر تفکیک شده.



از هر مول روی سولفات α مول تفکیک می شود در نتیجه α مول یون سولفات (SO_4^{--}) و α مول یون Zn^{++} بوجود می آید. پس مجموع مولهای موجود در محلول عبارتست از: $0/1(1-\alpha+\alpha)$

$$m = 0/1(1+\alpha)$$

$$\Delta T = K_f m = 1/86 \times 0/1(1+\alpha)$$

$$0/32 = 1/86 \times 0/1(1+\alpha)$$

$$\alpha = \frac{0/32 - 0/186}{0/186} = 0/72$$

چون از هر مول روی سولفات 0/72 مول تفکیک می شود، لذا ضریب تفکیک این جسم 0/72 و یا 72 درصد خواهد بود و نیز مولالیت یونهای روی مساوی یونهای سولفات و برابر با 0/072 m خواهد بود.

تمرین (۷-۷) نیتریک اسید غلیظ شامل ۶۹٪ وزنی HNO_3 خالص است. چگالی این اسید 1/14 gr/mlt می باشد. چه حجم و چه وزنی نیتریک اسید غلیظ برای تهیه ۱۰۰ سانتیمتر مکعب محلول ۶ مولار لازم است؟

مولکول	mlt
۶	۱۰۰۰
$x = 0/6$	۱۰۰

تعداد مولکول گرمهای HNO_3 در ۱۰۰ سانتیمتر مکعب گرم HNO_3 در ۱۰۰ سانتیمتر مکعب محلول $\text{gr}/\text{mlt} = 37/8 = 37/8 \times 0/6 = 22/08$

gr اسید خالص	gr اسید غلیظ
۶۹	۱۰۰
37/8	x

$$x = 54/78 \text{ gr}$$

$$d = \frac{m}{v} \rightarrow v = \frac{m}{d} = \frac{54/78}{1/41} = 38/84 \text{ mlt}$$

تمرین (۷-۸) ثابت نزول نقطه انجماد برای جیوه (II) کلرید $34/3$

گرم آب حل می کنیم، نقطه انجماد محلول برابر با $-0/744$ درجه سانتیگراد می شود. ثابت مولی نزول نقطه انجماد آب برابر 1/86 است. آیا دو نمک فوق کاملاً به یون تفکیک شده اند؟

$$m = \frac{\Delta T}{K_f} = \frac{0/558}{1/86} = 0/3$$

تعداد مولهای $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ در هزار گرم آب برابر با:

$$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 = \frac{2/24}{324} = 0/01$$

از مقایسه 0/03 و 0/01 متوجه می شویم که جیوه (II) نیترات کاملاً تفکیک شده و تولید 0/01 مولال Hg^{++} و 0/02 مولال NO_3^- نموده است.



و حال آنکه برای جیوه کلرید داریم:

$$m = \frac{\Delta T}{K_f} = \frac{0/744}{1/86} = 0/44$$

و نیز تعداد مولهای جیوه کلرید در هزار گرم آب برابر با:

$$n = \frac{10/28}{271} = 0/041$$

از مقایسه دو عدد 0/44 و 0/41 متوجه می شویم که قسمت اعظم جیوه کلرید محلول در آب، به شکل مولکولی و تجزیه نشده باقی مانده است، یعنی واکنش انحلال جیوه کلرید در آب تعادلی است.



در مواردی که جسم حل شده طبق یک واکنش تعادلی در محلول تفکیک می شود، باید ضریب تفکیک جسم حل شده مشخص باشد، تا بتوان نزول نقطه انجماد حقیقی محلول را به کمک فرمول محاسبه نمود.

در اغلب موارد عکس حالت فوق پیش می آید، یعنی با اندازه گیری نزول نقطه انجماد محلول، ضریب تفکیک یا مقدار درصد جسم را که در محلول تفکیک می شود محاسبه می نمایند. تمرین (۷-۶) مطلب فوق را توجیه می نمایند.

تمرین (۷-۶) پس از حل کردن ۱۶/۱ گرم روی سولفات خالص در ۱۰۰ گرم آب، محلول حاصل در $-0/32$ درجه سانتیگراد منجمد شد. ۱. آیا روی سولفات در محلول تفکیک شده است؟

۲. اگر روی سولفات در محلول تفکیک شده مولالیت یونهای سولفات حاصل چقدر است؟

جسم مولکولی روی سولفات ۱۶۱ است، لذا تعداد مولهای روی سولفات عبارتست از:

$$n = \frac{W}{M} = \frac{16/1}{161} = 0/1$$

مولالیت محلول 0/۱ است زیرا 0/۱ مول سولفات در ۱۰۰ گرم

$$\frac{1.07/1}{58/5} = 1/83 \text{ molar}$$

مولاریته یا تعداد مولهای NaCl در یک لیتر محلول

تمرین (۷-۱۱) نقطه جوش محلولی که تشکیل شده از ۰/۴۰۲ گرم نفتالین در ۲۶/۶ گرم کلروفرم، به مقدار ۰/۴۵۵ درجه سانتیگراد بیشتر از نقطه جوش کلروفرم خالص است. ثابت مولالی صعود نقطه جوش کلروفرم چیست؟

$$n = \frac{0.402 \times 1000}{26.6 \times 128} \quad \text{مولالیت یا تعداد مولهای نفتالین در هزار گرم حلال}$$

$$\frac{\Delta T}{m} = K_b = \frac{0.455 \times 26.6 \times 128}{0.402 \times 1000} = K_b = 3/86$$

تمرین (۷-۱۲) اگر کسر مولی اتانول در آب برابر با ۰/۰۵ باشد، مولاریته و مولالیت محلول اتانول (C₂H₅OH) را حساب کنید، با دانستن این که چگالی محلول ۰/۹۹۷ گرم بازاء هر میلی لیتر است.

$$X_T = \frac{n_T}{n_1 + n_T} = 0.05$$

$$X_T = \frac{\frac{W_T}{46}}{\frac{W_T}{46} + \frac{W_1}{18}} = 0.05$$

$$W_T(46 \times 18) = 46(18W_T + 46W_1) \cdot 0.05$$

$$\frac{W_T}{W_1} = \frac{46 \times 46 \times 0.05}{46 \times 18 \times 0.95} \rightarrow \frac{W_T}{W_1} = \frac{2/3}{17/1} \rightarrow 17/1 W_T = 2/3 W_1$$

$$\frac{W_1 + W_T}{1000} = 0.997 \rightarrow W_1 = 997 - W_T$$

$$17/1 W_T = 2/3 (997 - W_T) \rightarrow W_T = \frac{2300}{19/4} = 118$$

$$W_1 = 879 \text{ gr} \quad m = \left(\frac{118}{46} \right) \times 1000$$

$$m = 2/92 \quad \text{مولالیت}$$

$$M = \frac{118}{48} = 2/597 \quad \text{مولاریته یا تعداد مولهای اتانول}$$

تمرین (۷-۱۳) چه وزنی از اتیلن گلیکول CH₂OH - CH₂OH باید در ۱۰۰۰ گرم محلول آبی وجود داشته باشد تا نزول نقطه انجماد آب ۱۰°C شود:

$$K_b(\text{H}_2\text{O}) = 1/86$$

$$\Delta T = K_b \cdot m \quad 10 = 1/86 \times m$$

$$m = \frac{10}{1/86} \quad \text{مولالیت یا تعداد مولها در ۱۰۰۰ گرم}$$

است، برای محلولی که شامل ۰/۸۴۹ گرم جیوه (I) کلرید در ۵۰ گرم HgCl₂ می باشد، نزول نقطه انجماد ۱/۲۴°C شده. جرم مولکولی جیوه (I) کلرید در این محلول چقدر است؟

$$50 \text{ grHgCl}_2 \quad 0.849 \text{ gr}$$

$$1000 \quad x = 16/98 \text{ گرم } 1000 \text{ جیوه (I) کلرید در}$$

$$\Delta T = K_f \times m \rightarrow m = \frac{\Delta T}{K_f} = \frac{1/24}{34/3} = \frac{124}{3430}$$

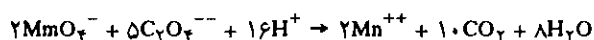
تعداد مولهای جیوه (I) کلرید در ۱۰۰۰ گرم جیوه (I) کلرید.

$$\text{مقدار جیوه (I) کلرید حل شده بر حسب گرم} = m = \text{تعداد مولها در } 1000 \text{ گرم جرم مولکولی جیوه (I) کلرید}$$

$$\frac{124}{3430} = \frac{16/98}{M}$$

$$M = \frac{16/98 \times 3430}{124} = 469/6 \text{ جیوه (I) کلرید جرم مولکولی جیوه (I) کلرید}$$

تمرین (۷-۹) چند میلی لیتر ۰/۱ KMnO₄ مولار برای ترکیب کامل با ۰/۰۱ مول یون اگزالات C₂O₄²⁻ لازم است؟



$$\frac{0.01 \times 2}{5} = 4 \times 10^{-3} \text{ mole}$$

$$\frac{4 \times 10^{-3} \times 1000}{0.1} = 40 \text{ ml}$$

تمرین (۷-۱۰) محلولی که ۱۰۰ گرم وزن دارد، شامل ۱۰ گرم NaCl است، چگالی محلول ۱/۰۷۱ گرم می باشد. مولاریته و مولالیت NaCl چیست؟

$$W_1 + W_T = 100$$

$$\frac{10 \times 1000}{90} \times 111/1 \text{ حلال } 1000 \text{ گرم NaCl در}$$

$$\frac{111/1}{58/5} = 1/9 \text{ m حلال } 1000 \text{ گرم NaCl در}$$

$$\frac{W_1 + W_T}{V} = 1/0.71$$

$$V = \frac{100}{1/0.71} \text{ (ml) حجم محلول}$$

$$\frac{100}{1/0.71} \text{ (ml) NaCl } 10 \text{ gr}$$

$$1000 \quad x$$

$$x = \frac{1000 \times 10 \times 1/0.71}{100} = 107/1 \text{ gr در یک لیتر محلول NaCl وزن}$$

اتفاق می افتد؟

تمرین (۷-۲۱) اگر کربن دیوکسید جامد را در فشار جو گرم کنیم چه حاصل می شود؟

تمرین (۷-۲۲) فاز چیست؟ یک مثال ذکر کنید. شیر شامل چند فاز است؟ محلول الککل و آب، مخلوط آب و نفت و یا محلول فوق اشباع سدیم سولفات شامل چند فاز می باشند؟

تمرین (۷-۲۳) اگر در محلی آب در ۹۰ درجه بجوشد، آیا می توان فشار جو و ارتفاع را اندازه گرفت یا نه؟ چرا در تهران آب در ۹۷ درجه در مشهد در ۹۶ درجه می جوشد؟

تمرین (۷-۲۴) نزول نقطه انجماد محلولهای یک مولال سدیم سولفات، آمونیم کلرید و قند را حساب کرده و دلیل اختلاف را توجیه نمایید.

تمرین (۷-۲۵) ۱۳/۲ گرم آمونیم سولفات جامد را در ۵۰۰ سانتیمتر مکعب آب حل نموده، نقطه ذوب محلول ۱/۱- درجه سانتیگراد شد. ۱. مولالیت و مولاریته محلول را حساب کنید. ۲. ضریب تفکیک محلول چیست؟ ۳. مولالیت و مولاریته یونهای آمونیم را حساب کنید. تمرین (۷-۲۶) ضریب تفکیک باریم کلرید ۰/۱ مولال، ۸۵ درصد است، در چه دمایی محلول فوق منجمد می شود.

تمرین (۷-۲۷) از انحلال ۱۵ گرم منیزیم کلرید در آب محلولی حاصل شده که وزن آن ۲۰۰ گرم می باشد. اگر چگالی محلول برابر با ۱/۲ گرم بر میلی لیتر باشد، مولاریته و مولالیت منیزیم کلرید چیست؟ نقطه جوش محلول را در فشار یک جو (۷۶۰ میلیمتر جیوه) حساب کنید، در صورتی که می دانیم فقط ۵۰ درصد منیزیم کلرید در آب تجزیه شده است.

وزن اتیلن گلیکول حل شده در ۱۰۰۰ گرم $m =$ تعداد مولها در $gr 1000$ جرم مولکولی گلیکول

$$\frac{10}{1/86} = \frac{W}{62}$$

$$W = \frac{620}{1/86} = \frac{1000}{3} \quad gr 1000$$

تمرین (۷-۱۴) موقعی که یک گرم گوگرد را در ۲۰ گرم نفتالین حل می کنیم محلول حاصل ۱/۲۸ درجه سانتیگراد پایین تر از نقطه انجماد نفتالین خالص منجمد می شود. جرم مولکولی گوگرد چیست؟

تمرین (۷-۱۵) چه موقع یک مایع با بخارش در حال تعادل است و چرا موقعی که جسمی در این مایع حل می شود تعادل به هم می خورد و نیز چه موقع تعادل جدید حاصل خواهد شد؟

تمرین (۷-۱۶) چه موقع یک حلال خالص می جوشد و یا چه موقع منجمد می شود و به چه علت موقعی که جسمی در این حلال حل می کنیم نقطه جوش صعود و نقطه ذوب نزول می نماید؟

تمرین (۷-۱۷) مقداری آب در تشتک سرباز و مقداری دیگر در ظرف سربسته قرار دارند، بعد از چند هفته این دو ظرف چه تحولی پیدا می نمایند؟ دلیل تحول هر یک را با استفاده از نظریه جنبشی مولکولها تفسیر نمایید.

تمرین (۷-۱۸) فشار چه تأثیری در نقطه انجماد اجسام عادی و غیر عادی دارد؟

تمرین (۷-۱۹) چرا در موقع ذوب اجسام، دما ثابت می ماند و چه موقع دما تغییر خواهد کرد؟

تمرین (۷-۲۰) اگر یک ظرف سر بسته محتوی آب را گرم کنیم چه

شیمی عمومی

دکتر علی افضل صمدی

نشر نی

بخش هشتم

تعادلات شیمیایی

چاپ دوم به صورت اینترنتی و رایگان

بهمن ماه ۱۳۸۸

تعدادات شیمیایی

۳۰۵	۸-۱ برگشت پذیری
۳۱۰	الف) ثابت تعادل
۳۱۳	ب) تفسیر ثابت تعادل
۳۱۷	پ) تأثیرات محیط خارج بر روی تعادل
۳۲۱	ت) تعادل در محلولهای غیر ایده آل
۳۲۲	ث) محاسبه به کمک ثابت تعادل
۳۲۵	ج) ثابت تعادل و فشار جزئی
۳۲۹	۸-۲ تعدادات یونی در محلولها
۳۲۹	الف) نمکهای کم محلول
۳۳۴	ب) رسوب دادن انتخابی
۳۳۶	پ) رسوب دادن انتخابی با کنترل HP محلول
۳۴۱	۸-۳ تعدادات یونی کمپلکسها
۳۴۲	الف) یونهای کمپلکس و قابلیت انحلال
۳۴۳	معلومات عمومی
۳۴۵	ب) محاسبه به کمک ثابت تشکیل کمپلکس
۳۴۶	پ) نامگذاری کمپلکس ها
۳۴۸	ت) ایزومری در کمپلکس ها
۳۵۶	۸-۴ تعدادات اسید و بازی
۳۵۶	الف) اسید و باز
۳۶۲	ب) تفکیک آب
۳۶۵	پ) نمکها
۳۶۸	ت) درجه تفکیک
۳۶۹	ث) هیدرولیز
۳۷۴	ج) محاسبه HP یک محلول آبی
۳۸۲	چ) معرفهای رنگی
۳۸۶	۸-۵ محلول تامپون و تیتراسیون اسیدها و بازها
۳۸۶	الف) محلول تامپون یا هموار کننده
۳۹۲	ب) تیتراسیون اسید و بازی
۴۰۳	پ) تعیین نقطه اکیوالان به کمک منحنی
۴۰۴	معلومات عمومی



تعادلات شیمیایی

۸-۱ برگشت پذیری

۸-۲ تعادلات یونی در یونها

۸-۳ تعادلات یونی کمپلکس

۸-۴ تعادلات اسید و بازی

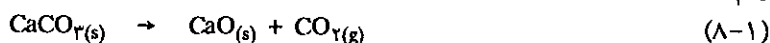
۸-۵ محلولهای تامپون و تیتراسیون اسیدها و بازها

۸-۱ برگشت پذیری

مقدمه: در این فصل چگونگی واکنشهای شیمیایی را از نقطه نظر عمل برگشت پذیری آنها مطالعه نموده و بخصوص حالت تعادل نهایی بین مواد مؤثر و فراورده‌های واکنش را بررسی خواهیم کرد.

در فصل ششم مشاهده نمودیم که یک جامد و یا یک مایع در درجه حرارت مشخص و در فشار جو با بخارات خود در حال تعادل است و در اثر تغییر درجه حرارت و یا فشار، این تعادل دستخوش تغییر می‌گردد. پدیده‌های فیزیکی تبخیر و یا تصعید در واقع اعمالی برگشت پذیر می‌باشند. یک مایع و یا یک جامد را که کاملاً تغییر حالت داده و تبدیل به بخار شده است می‌توان با تغییر شرایط محیط به حالت اولیه خود رجعت داد. عمل تبخیر و میعان، یا تصعید و انجماد مواد، ممکن است در آن واحد باهم توأم باشد. در لحظه‌ای که سرعت دو عمل (مثلاً تبخیر و میعان) باهم برابر است، گوییم سیستم در حال تعادل است. در یک ظرف سربسته و در دمای ثابت آب با بخارش در حال تعادل است، حال اگر دما را تغییر دهیم، مثلاً اگر آن را زیاد کنیم، سرعت عمل تبخیر بیشتر می‌شود، زیرا مولکولهای آب انرژی جنبشی بیشتری کسب کرده و به فاز بخار منتقل می‌شوند. ولی برعکس، اگر دما را کم کنیم سرعت میعان بیشتر خواهد شد، زیرا انرژی جنبشی مولکولهایی که در فاز بخار هستند کم شده و به فاز مایع منتقل می‌شوند.

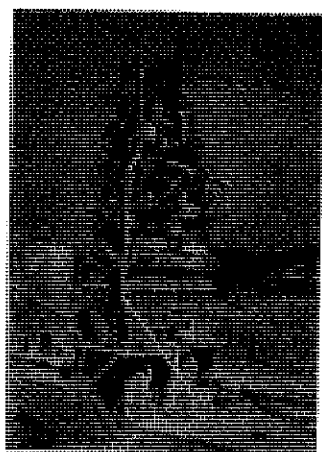
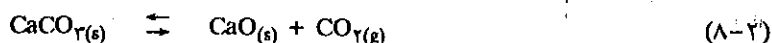
واکنشهای شیمیایی نیز شبیه تغییرات فیزیکی فازها برگشت پذیر می‌باشند و برای آنها شرایط غلظت و دمای تعادل وجود دارد. به عنوان مثال واکنش تجزیه کلسیم کربنات را در نظر می‌گیریم:



موقعی که واکنش در یک ظرف باز انجام می‌گیرد، گاز کربنیک حاصل می‌تواند به‌سبب از محیط خارج شده و عمل تجزیه به‌طور مداوم انجام خواهد گرفت، تا کلیه کلسیم کربنات تجزیه شود، ولی از طرف دیگر می‌دانیم اگر فشار گاز کربنیک به اندازه کافی باشد می‌تواند، بر روی کلسیم اکسید اثر کرده و تولید کلسیم کربنات بنماید:



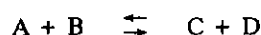
واضح است که واکنش فوق عکس واکنش (8-1) است و بدین ترتیب باید در نظر داشته باشیم که واکنشهای (8-1) و (8-2) پدیده‌های شیمیایی برگشت پذیر می‌باشند که می‌توان آنها را به صورت زیر نمایش داد:



کارخانه تجزیه سنگ آهک
(CaCO_3) به آهک (CaO)

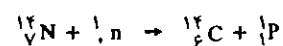
این سیستم عیناً شبیه سیستمهای فیزیکی متشکل از فاز جامد و بخار نظیر تعادل آب و بخارش در یک ظرف سربسته می‌باشد. در دمای مشخص و در فشار ثابتی از انیدرید کربنیک، اجسام CaO و CaCO_3 و CO_2 با یکدیگر در حال تعادل دایمی بوده و در کنار هم وجود خواهند داشت. موقعی که CaCO_3 را در یک ظرف بسته حرارت می‌دهیم مطابق واکنش (۸-۱) شروع به تجزیه شدن می‌کند و به تدریج که CO_2 اضافه می‌شود، فشار زیاد شده و در این حال واکنش (۸-۲) شروع می‌شود و بالاخره بعد از مدتی سرعت ترکیب به اندازه سرعت واکنش تجزیه می‌شود، در نتیجه فشار CO_2 در ظرف ثابت می‌ماند، در این حال گوییم که سیستم به حال تعادل رسیده است. موقعی که سیستم به حال تعادل رسید، اعمال شیمیایی سیستم متوقف نمی‌شود، بلکه مرتب CaCO_3 تجزیه شده و تولید CaO و CO_2 می‌نماید و نیز CO_2 با CaO ترکیب شده و تولید CaCO_3 می‌نمایند. در حال تعادل سرعت این دو عمل با هم برابر بوده و به همین علت است که فشار CO_2 در داخل ظرف ثابت می‌ماند. البته اثبات این موضوع به کمک عملیات عادی شیمیایی کاری دشوار است، ولی با استفاده از رادیو ایزوتوپها به سهولت می‌توان ثابت نمود که سیستم فعالیت دارد. اگر در یک ظرف بسته CaCO_3 را حرارت دهیم، تجزیه می‌شود تا به حالت تعادل برسد. در این موقع ظرف را به ظرف دیگری که در آن CO_2 نشان دار، در همان درجه حرارت و فشار وجود دارد، متصل می‌نماییم (CO_2 نشان‌دار عبارتست از گاز CO_2 حاصل از سوخت کربن پرتوزا ^{14}C در اکسیژن، که آن را به صورت $^{14}\text{CO}_2$ نشان می‌دهند). این عملیات حالت تعادل CO_2 را با CaCO_3 جامد برهم نمی‌زند. زیرا فشار CO_2 در دو ظرف یکی بوده و از طرف دیگر خواص شیمیایی کربن پرتوزا (^{14}C) کاملاً مشابه کربن عادی است. بعد از مدتی که از تماس دو ظرف گذشت، اگر قدری از کلسیم کربنات جامد را از ظرف بیرون بیاوریم و به کمک یک دستگاه تشخیص پرتو (مثلاً شمارشگر گیسر مولر) پرتو زایی را اندازه بگیریم، متوجه می‌شویم که تعدادی از کربنهای موجود در CaCO_3 از نوع کربن پرتوزا (^{14}C) می‌باشد. این آزمایش به ما نشان می‌دهد که $^{14}\text{CO}_2$ موجود در فاز گازی با CaO ترکیب و تولید $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ را نموده است و از طرف دیگر مقداری از CaCO_3 تفکیک شده و تولید CO_2 و CaO را می‌نماید (با وجود آنکه سیستم در حال تعادل بوده است). به هر جهت، به کمک آزمایش متوجه شدیم که یک سیستم تعادلی شیمیایی نتیجه دو عمل عکس با سرعت مساوی، می‌باشد.

مشخصات ثانوی سیستم عبارت از تمایل خودبخود سیستم به سوی تعادل است. یک سیستم تعادلی فقط به این علت به سوی تعادل میل می‌کند که سرعت یکی از دو واکنش زیاده‌تر از واکنش عکس است. اگر سیستم آغازی از دو جسم A و B تشکیل شده باشد، در آغاز چون غلظت جسم A و B ماکزیمم است، لذا سرعت واکنش در جهت تهیه اجسام ثانوی ماکزیمم خواهد بود.

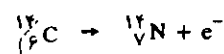


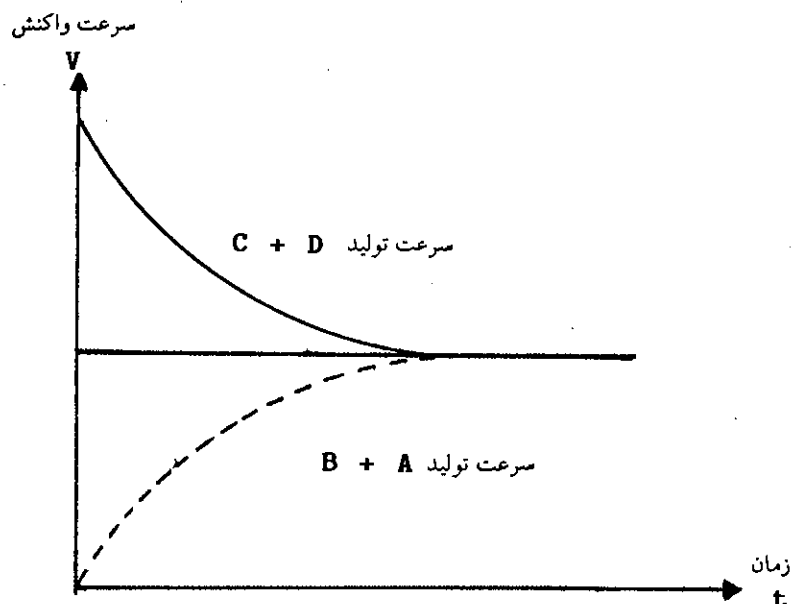
ولی بتدریج که از غلظت یا تعداد مولکولهای A و B کم می‌شود سرعت ترکیب آنها نیز کم خواهد شد. از طرف دیگر اگر واکنش در ظرف سربسته انجام گیرد و اگر C و D با هم ترکیب شوند و جسم A و B را به وجود آورند، در آغاز چون غلظت C و D صفر است لذا سرعت

در قشرهای فوقانی جو زمین نوترونهای تولید شده در اثر پرتوهای کیهانی به اتمهای ازت اصابت کرده و آنها را مبدل به کربن می‌کنند.



کربن به وجود آمده ناپایدار است و با نیمه عمری معادل با ۵۵۷۰ سال تجزیه می‌شود.





شکل (۸-۱) نمودار تغییرات سرعت ترکیب مواد اولیه و فراورده یک واکنش تعادلی

ترکیب آنها نیز صفر خواهد بود، ولی بتدریج که از غلظت A و B کاسته می‌شود، غلظت C و D اضافه شده و سرعت ترکیب آنها نیز زیادتر خواهد شد تا زمانی که غلظت C و D به اندازه‌ای برسد که سرعت ترکیب آنها با یکدیگر برابر با سرعت ترکیب A و B باهم باشد. در این لحظه واکنش به حال تعادل رسیده است. یک واکنش تعادلی مستقل از راه طی شده می‌باشد، مثلاً در مورد سیستم CaO و CaCO_3 و CO_2 در هر دمایی ارزش ثابت و مشخصی برای فشار تعادل CO_2 وجود دارد، یعنی در هر دما و در حال تعادل سرعت تشکیل CO_2 برابر با سرعت ترکیب آن با CaO است. لحظه‌ای که سرعت واکنشها در دو جهت عکس باهم برابر است، واکنش مجموع متوقف می‌شود، یعنی با وجود آنکه مرتب CaCO_3 تجزیه می‌شود و CaO و CO_2 باهم ترکیب می‌گردند، نسبت درصد آنها ثابت می‌ماند. به هر حال، بعضی اوقات باید محتاط بود، مثلاً در مورد واکنش زیر:



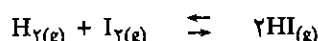
موقعی که یک مول PCl_5 را در ظرفی به حجم مشخص و مخلوطی از یک مول Cl_2 و یک مول Cl_2 را در ظرفی دیگر به همان حجم ظرف اول قرار دهیم و هر دو ظرف را به دمای مشخص و یکسانی برسانیم، واکنش شیمیایی در هر دو ظرف شروع و بالاخره بعد از مدتی به حال تعادل می‌رسد. در این موقع مشاهده می‌کنیم که غلظت کلیه اجزاء در دو ظرف مشابه می‌باشد، این است که می‌گوییم واکنش شیمیایی مستقل از مسیر می‌باشد، زیرا در ظرف اول واکنش از طرف چپ به راست (یعنی PCl_5 تجزیه شده) و در ظرف دوم واکنش از طرف راست به چپ (یعنی PCl_3 و Cl_2 باهم ترکیب شده) شروع شده و نتیجتاً غلظت کلیه اجزاء در حال تعادل در دو ظرف یکسان است. ولی باید توجه داشت که در هر حال اصل با اهمیت بقاء اتمها، باید رعایت شود مثلاً اگر در آزمایش دیگر مخلوطی از یک مول PCl_3 و دو مول Cl_2 را بر روی هم اثر بدهیم، حالت تعادلی حاصل می‌شود و برای اینکه حالت تعادل از

جهت عکس در ظرف دیگر حاصل شود باید یک مول PCl_5 و یک مول Cl_2 را باهم مخلوط کنیم.

این دو آزمایش به ما نشان می‌دهند که گرچه حالت تعادل مستقل از روش رسیدن به آن می‌باشد، باوجود این، باید تعداد ثابتی از اتمهای هر عنصر در واکنش دخالت نمایند، یعنی اصل بقاء اتمها در نظر گرفته شود.

الف) ثابت تعادل The Equilibrium constant

درمورد واکنش تعادلی تجزیه CaCO_3 عملاً مشاهده می‌نماییم که فشار CO_2 در حال تعادل با CaO و CaCO_3 جامد، منحصرأ تابع دمای مخلوط است. موقعی که حالت تعادل برقرار شد می‌توان مقداری CaCO_3 و یا CaO را از محیط خارج نمود (به شرط آن که قدری از دو جسم جامد در ظرف باقی بماند)، در این حالت فشار CO_2 ثابت باقی خواهد ماند. بنابراین برای مشخص کردن حالت تعادل این سیستم کافی است که فقط فشار تعادلی CO_2 را یادآور شویم، ولی در مورد واکنشهایی که کلیه مواد در حالت گازی هستند مسأله قدری تفاوت می‌یابد. واکنش بین هیدروژن گازی و بخارات ید را درنظر بگیریم:

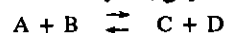


در مورد واکنش تجزیه کلسیم کربنات کافی بود فشار تعادلی CO_2 را درنظر گیریم، ولی درمورد واکنش فوق فشار جزیی و یا غلظت هریک از مواد در روی تعادل مؤثر می‌باشد. به‌طور تجربی مشاهده شده که رابطه‌ای بین فشارهای هر جزء در حال تعادل وجود دارد که می‌توان آن را به صورت زیر نوشت:

$$\frac{(\text{PHI})^2}{(\text{PH}_2)(\text{PI}_2)} \quad (8-3)$$

در واقع حاصل رابطه (۸-۳) مقدار ثابتی است که منحصرأ تابع دما می‌باشد.^۱ از رابطه

۱. سرعت واکنش شیمیایی مربوط است به احتمال برخورد مولکولها باهم. همانطور که قبلاً گفته شد در لحظه شروع واکنش، غلظت مواد اولیه ماکزیمم و لذا احتمال برخورد مولکولها باهم ماکزیمم است و ازاین رو سرعت ترکیب مواد اولیه باهم ماکزیمم خواهد بود واکنش برای یک واکنش عمومی به صورت.



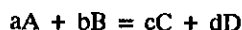
$$V_2 = K_2 [\text{C}][\text{D}] \quad V_1 = K_1 [\text{A}][\text{B}]$$

K عدد ثابتی است که تناسب بین غلظت و سرعت واکنش را به تساوی منجر می‌سازد. درمورد فرآورده‌ها، غلظت آنها در لحظه شروع صفر و بنابراین سرعت ترکیب آنها باهم در آغاز صفر است، ولی بتدریج که از غلظت جسم A و B کاسته می‌شود به غلظت آنها اضافه می‌گردد و سرعت ترکیب جسم C و D باهم افزوده می‌شود و برعکس سرعت ترکیب جسم A و B کم می‌شود. زمانی که سرعت ترکیب جسم C و D باهم، برابر با سرعت ترکیب جسم A و B می‌شود، گوئیم واکنش به حال تعادل رسیده است شکل (۸-۱). در این حال $V_1 = V_2$ و از آنجا:

$$K_1 [\text{A}][\text{B}] = K_2 [\text{C}][\text{D}]$$

حالت تعادل مستقل از روش رسیدن به آن می‌باشد، باوجود این، باید تعداد ثابتی از اتمهای هر عنصر در واکنش دخالت نمایند، یعنی اصل بقاء اتمها در نظر گرفته شود.

فوق نتیجه می‌گیریم که، حالت تعادل ممکن است به ازای ترکیبات متفاوتی از فشار جزئی هریک از مواد وجود داشته باشد. تجربه نشان می‌دهد که برای واکنشی از نوع:

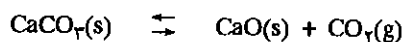


رابطه غلظت مواد اولیه و فراورده در حال تعادل باید به صورت زیر باشد:

$$\frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b} = K \quad (۸-۴)$$

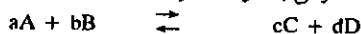
K_c مقداری است که تابع دما و طبیعت مواد اولیه و فراورده‌های واکنش بوده و ثابت تعادل نامیده می‌شود. در رابطه فوق غلظت مواد اولیه و فراورده‌های واکنش که به صورت [] نشان داده می‌شود، هریک به نمایی رسیده که برابر با ضریب معادله شیمیایی هر جزء است. به عنوان مثال اگر در واکنش فوق d مولکول از جسم D به وجود آید، در رابطه ثابت تعادل باید غلظت جسم D به توان d برسد و عین همین جریان در مورد مواد اولیه صادق است. سؤالی که در اینجا مطرح می‌شود این است که اصولاً چرا ثابت تعادل وجود دارد و به چه علت به صورت فوق می‌باشد؟ با استفاده از اصول ترمودینامیک و یا به کمک نظریه جنبشی واکنشهای شیمیایی، که در فصول دهم و یازدهم مطرح خواهد شد، جواب سؤال فوق داده می‌شود. عجالتاً ثابت فوق را مانند یک نتیجه تجربی قبول می‌کنیم. باید یادآور شد که رابطه (۸-۴) منحصراً در مورد گازهای کامل و یا مخلوطهای ایده‌آل قابل قبول است، بنابراین رابطه بالا را می‌توان قانون ایده‌آل واکنشهای تعادلی شیمیایی The ideal law of chemical equilibrium نامید.

در مورد کاربرد ثابت تعادل، نکات مهمی وجود دارد که باید با دقت زیاد آنها را بررسی نمود. در وهله اول طرز نوشتن ثابت تعادل در مورد یک واکنش بخصوص نظیر:



$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{K_1}{K_2} = K_c$$

رابطه فوق رابطه اثر غلظت نامیده می‌شود. همانطور که گفته شد K_c مقدار ثابتی است که منحصراً تابع دما می‌باشد و ثابت اثر غلظت نام دارد. و اما برای یک واکنش عمومی به صورت زیر:



ضرایب معادله شیمیایی توان غلظت قرار می‌گیرد. در فصل دهم و یازدهم دلیل نظری دقیق این موضوع به نحو کامل توجیه خواهد شد و اینک برای روشن نمودن مطلب کافی است فرض نماییم که واکنش به صورت زیر می‌باشد:



یعنی به ازای هر مولکول B دو مولکول از جسم A در واکنش شرکت می‌نماید، بنابراین سرعت ترکیب این دو باهم عبارتست از:

$$V_1 = K_1 [A][A][B] = K_1 [A]^2 [B]$$

و در نتیجه برای واکنش عمومی در حال تعادل می‌توان نوشت:

$$\frac{[C]^c [D]^d}{[B]^b [A]^a} = K_c$$

در مورد کاربرد ثابت تعادل، نکات مهمی وجود دارد که باید با دقت زیاد آنها را بررسی نمود. در وهله اول طرز نوشتن ثابت تعادل

که در آن اجباراً دو جسم جامد خالص CaO و CaCO_3 وجود دارند در نظر می‌گیریم، با استفاده از رابطه (۴-۸) می‌توان نوشت:

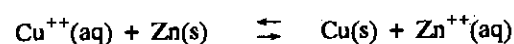
$$k'_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{CaO}]}{[\text{CaCO}_3]}$$

در این حالت فاز جامد مخلوطی از بلورهای ریز CaO و CaCO_3 است. چون غلظت یک جامد مقدار ثابتی است که نه واکنش شیمیایی را تغییر می‌دهد و نه با افزایش یا کاهش آن وضع تعادل بهم می‌خورد، بعلاوه عملاً مشاهده می‌شود که مقدار CaO و CaCO_3 تأثیری بر روی فشار تعادل (یا فشار CO_2 در حال تعادل) نداشته (باوجود این وجود مقداری از آنها الزامی است)، لذا می‌توان غلظت ثابت جامدات موجود در واکنش را در ثابت تعادل وارد نموده و ثابت جدیدی بدست آورد:

$$[\text{CO}_2] = \frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} k'_c = K_c$$

$$K_c = [\text{CO}_2]$$

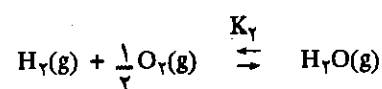
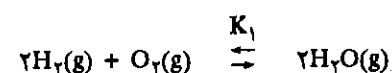
بنابراین، ثابت تعادل برای تجزیه CaCO_3 برابر با غلظت (و یا فشار) انیدرید کربنیک در حال تعادل است. عین همین اصل در مورد واکنش زیر قابل اجراست.



$$\frac{[\text{Zn}^{++}]}{[\text{Cu}^{++}]} = K_c \quad \text{ثابت تعادل عبارتست از:}$$

فلزات $\text{Zn}(\text{s})$ و $\text{Cu}(\text{s})$ به علت اینکه جامداتی با ترکیب درصد ثابت و مشخص‌اند، در تساوی تعادل وارد نمی‌شوند.

نکته دوم که باید بدان توجه نمود عبارتست از رابطه بین ثابتهای تعادل چند واکنش، مثلاً دو واکنش زیر:



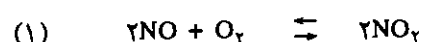
$$K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2][\text{O}_2]^{1/2}}$$

$$K_2 = \sqrt{K_1}$$

نکته دوم که باید بدان توجه نمود عبارتست از رابطه بین ثابتهای تعادل چند واکنش

به‌طور کلی اگر واکنش در ضریب بخصوصی ضرب شود، باید ثابت تعادل آن واکنش را به توان آن ضریب رساند. مسأله جالب‌تر، رابطه ثابتهای تعادلی است که نسبت عکس با یکدیگر دارند. مثلاً دو واکنش زیر را در نظر بگیرید:





که ثابت تعادل آنها به ترتیب:

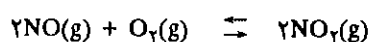
$$K_1 = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]^2}$$

از مقایسه دو تساوی فوق نتیجه می‌گیریم که:

$$K_2 = \frac{1}{K_1}$$

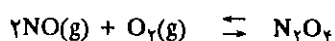
مفهوم این رابطه این است که ثابت تعادل یک واکنش و ثابت تعادل واکنش عکس آن معکوس یکدیگرند. به جای عملیات فوق می‌توان فقط واکنش (۱) را در ۱- ضرب نموده و چون ثابت تعادل به توان ضرایب واکنش می‌رسد، لذا برای واکنش عکس واکنش (۱)، مقدار ثابت تعادل برابر با K_1^{-1} می‌شود. غالب اوقات لازم می‌شود که واکنش مجموع دو و یا چند واکنش را به دست آورد. ثابت تعادل واکنش مجموع مربوط است به ثابت تعادل واکنشهای اولیه مثلاً:



$$K_1 = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}$$



$$K_2 = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}$$



$$K_3 = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}$$

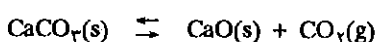
$$K_3 = K_1 \cdot K_2$$

از مقایسه سه رابطه فوق نتیجه می‌شود که:

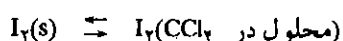
بدین ترتیب موقعی که دو یا چند واکنش تعادلی را باهم جمع می‌کنیم، باید ثابت تعادل واکنشها را در یکدیگر ضرب نماییم تا ثابت تعادل واکنش مجموع حاصل شود.

ب) تفسیر ثابت تعادل equilibrium constants

ارزش عددی ثابت تعادل یک واکنش نموداری از تمایل مواد اولیه برای انجام واکنش و تبدیل به فراورده می‌باشد، چون فرم جبری ثابت تعادل اغلب اوقات پیچیده می‌باشد، تفسیر ارزش عددی آن مستلزم دقت و احتیاط است. در این فصل چند حالت ساده را بررسی نموده و از نتایج حاصل اطلاع کیفی راجع به ارزش ثابت تعادل کسب خواهیم نمود. به عنوان اولین مثال دو واکنش که در آنها غلظت یکی از مواد منحصراً متغیر است در نظر می‌گیریم:



$$K = [\text{CO}_2]$$

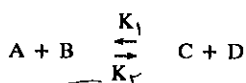


$$K = [\text{I}_2]$$

درمورد چنین واکنشهایی، ثابت تعادل برابر است با غلظت تعادلی یکی از مواد. در واکنش دوم ثابت تعادل عبارتست از قابلیت انحلال ید در کربن تتراکلرید. درمورد واکنشهایی از نوع زیر و در حالت تعادل، نسبت غلظت فراورده به مواد اولیه مقدار ثابتی است.

اگر واکنشی در ضریبی مثبت یا منفی ضرب شود ثابت تعادل واکنش به توان آن ضرب می‌رسد

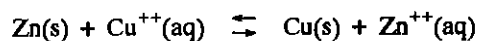
در هر واکنش تعادلی نظیر:



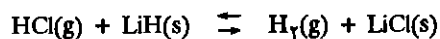
ثابت تعادل واکنش از چپ به راست نسبت عکس با ثابت تعادل واکنش از راست به چپ دارد

$$K_1 = \frac{1}{K_2}$$

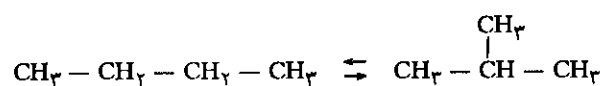
اگر دو یا چند واکنش تعادلی را باهم جمع کنیم ثابت تعادل واکنش مجموع برابر با حاصلضرب ثابت تعادل هر یک از واکنشها است.



$$K_c = \frac{[\text{Zn}^{++}]}{[\text{Cu}^{++}]} = 2/10.37$$



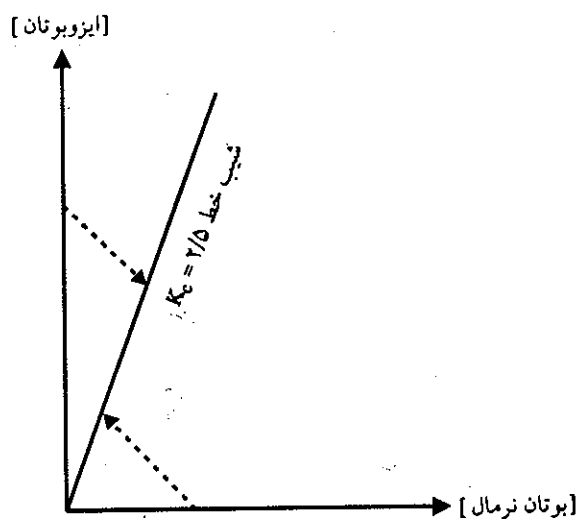
$$K_c = \frac{[\text{H}_2]}{[\text{HCl}]} = 8 \times 10.30$$



$$K_c = \frac{[\text{ایزوبوتان}]}{[\text{بوتان نرمال}]} = 2/5$$

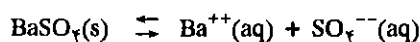
بنابراین، ارزش K مستقیماً نسبت غلظتها را در حالت تعادل به دست می‌دهد. اگر ارزش K کوچکتر از واحد باشد مفهوم آن اینست که غلظت اجسام اولیه بیشتر از فراورده می‌باشد، و برعکس اگر ارزش K بزرگ باشد، مفهوم آن اینست که تولید فراورده سهل تر و غلظت فراورده واکنش بیشتر است.

شکل (۸-۲) تغییرات غلظت را در مورد واکنش تعادلی بوتان نرمال - ایزوبوتان نمایش می‌دهد. تغییرات غلظت فراورده نسبت به ماده اولیه خطی است با شیب $K_c = 2/5$. خطوط منقطع امکان رسیدن به حالت تعادل را برحسب غلظتهایی از بوتان و یا ایزوبوتان نشان می‌دهند.

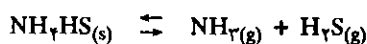


شکل (۸-۲) حالت تعادلی بوتان نرمال - ایزوبوتان

مثال نوع سومی که انتخاب می‌کنیم واکنشهایی است که در آنها فرم ثابت تعادل بسیار ساده است و منحصرأ مربوط به غلظت اجسام حاصل می‌شود.



$$K = [\text{Ba}^{++}][\text{SO}_4^{--}] = 1 \times 10^{-10}$$

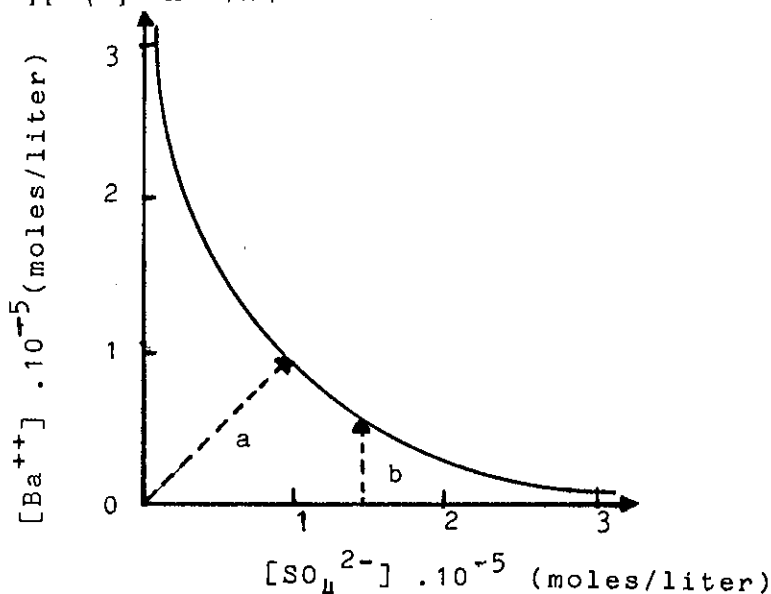


$$K = [\text{NH}_3] \times [\text{H}_2\text{S}] = 9 \times 10^{-5}$$

ارزش عددی ثابت تعادل تابع واحد غلظت انتخاب شده است و در این مثال و مثالهای دیگر که بعداً گفته خواهد شد، واحد غلظت بر حسب مول بر لیتر (moles/liter) بیان می‌شود.

در این مورد نیز ارزش K تفسیر کننده فعالیت واکنش می‌باشد. اگر ارزش K خیلی کوچکتر از واحد باشد، مفهوم آن اینست که در حالت تعادل غلظت فراورده‌ها بسیار کم می‌باشد. اگر غلظت یکی از فراورده‌ها زیاد شود غلظت دیگری باید بسیار کم باشد و در حالت بخصوصی که غلظت فراورده‌ها با هم مساوی است، غلظت هریک از دو جزء برابر با $K^{1/2}$ است. معمولاً غلظت دو فراورده با یکدیگر متفاوت بوده و به‌طور کلی ارزش K محدود به حاصلضرب آنها است. به کمک شکل (۸-۳) این موضوع در مورد رابطه زیر بخوبی روشن می‌شود.

$$[\text{Ba}^{++}][\text{SO}_4^{--}] = K = 1 \times 10^{-10}$$



شکل (۸-۳) نمودار واکنش انحلال باریم سولفات در آب.

حالت تعادل بر روی یک هذلولی متساوی الاضلاع وجود دارد که مجانبهای آن دو محور مختصات می‌باشند.

در اثر افزایش Na_2SO_4 غلظت SO_4^{--} اضافه خواهد شد، بنابراین باید غلظت Ba^{++} در

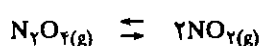
حال تعادل نقصان یابد. شکل (۸-۳) راههای ممکن برای رسیدن به حالت تعادل را نشان می‌دهد. اگر BaSO_4 را در آب حل کنیم، سیستم برای رسیدن به حالت تعادل مسیری را انتخاب خواهد کرد که شیب آن از مبدأ مختصات برابر با یک است، زیرا غلظت دو یون با حل شدن BaSO_4 به‌طور مساوی ترقی خواهد کرد. ولی اگر به محلولی از H_2SO_4 مقادیری جزیی BaCl_2 جامد اضافه کنیم، بتدریج غلظت Ba^{++} در محلول افزایش خواهد یافت و ترقی غلظت آن یک خط عمودی و موازی محور عرضها خواهد بود تا هذلولی را قطع کند. افزایش بیشتر BaCl_2 سبب ظهور رسوبی از BaSO_4 می‌شود و بنابراین غلظت SO_4^{--} بتدریج نقصان خواهد یافت و مسیر این نقصان بر روی هذلولی است. چهارمین نوع از واکنشهای تعادلی به‌صورت زیر می‌باشد:



به عنوان مثال برای چنین واکنشهایی تجزیه مولکول H_2 را به اتمهای هیدروژن:

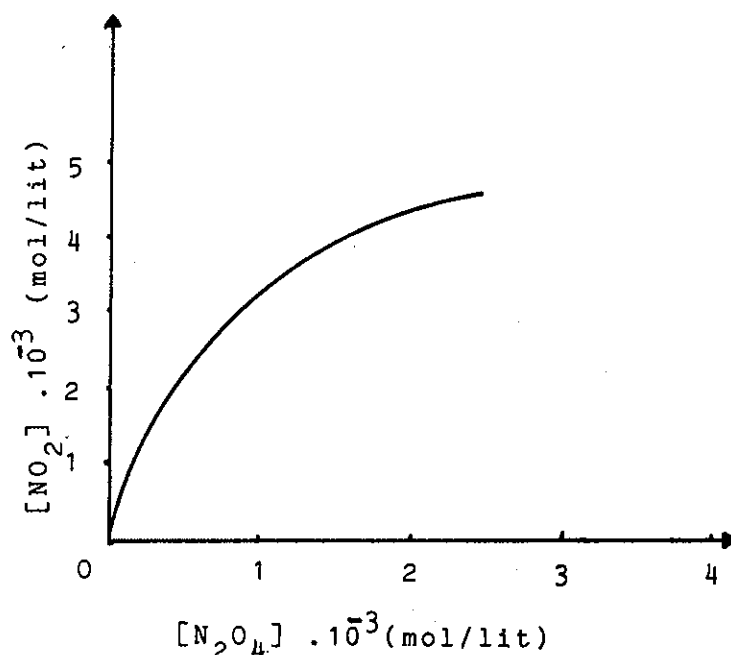


و یا تجزیه دایمر نیتروژن اکسید به نیتروژن دی‌اکسید را می‌توان ذکر نمود.



$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 5/7 \times 10^{-2}$$

در این حالت نیز اگر K کوچکتر از واحد باشد، غلظت ماده اولیه بیشتر از فرآورده می‌باشد و برعکس اگر K بزرگتر از واحد باشد، غلظت فرآورده بیشتر خواهد بود. بنابراین تفکیک



شکل (۸-۴) حالت تعادلی سیستم $\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(g)}$ معادله این سیستم عبارتست از:

$$[\text{NO}_2]^2 = K [\text{N}_2\text{O}_4]$$

مولکول هیدروژن به اتم هیدروژن در دمای عادی قابل صرف نظر بوده، ولی تجزیه N_2O_4 قابل ملاحظه است.

پ) تأثیرات محیط خارج بر روی تعادل

External effects on equilibria

۱. تأثیر غلظت Concentration effects

محلول اشباع شده ید را در کربن تتراکلرید در نظر بگیرید، به نحوی که مقداری ید جامد در سیستم وجود داشته باشد. اگر قدری کربن تتراکلرید به سیستم اضافه کنیم، چه تغییری در سیستم به وجود می آید؟

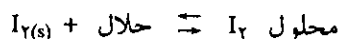
در اثر افزایش کربن تتراکلرید تعادل دستگاه به هم می خورد، زیرا به محض افزایش حلال خالص غلظت ید در محلول نسبت به حالت تعادل نقصان می یابد، یعنی در این حالت مخالفتی با دستگاه تعادلی شده است. بنابراین، برای اینکه دستگاه به حالت تعادل خود برسد، باید قدری ید جامد حل شود تا غلظت ید در محلول برابر با غلظت تعادلی آن گردد. در حالت تعادل غلظت ید برابر با ثابت تعادل است، یعنی:

$$[I]_2 = K$$

ولی به محض افزایش حلال خالص، غلظت ید در محلول کم می شود، زیرا حجم حلال زیاد شده است، بنابراین در این حالت:

$$[I]_2 < K$$

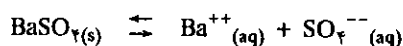
برای اینکه غلظت ید برابر K شود باید شرط زیر برقرار شود.



یعنی باید واکنش از چپ به راست انجام گیرد. این مطلب به نام اصل لوشاتلیه^۱ معروف است که در جمله زیر خلاصه می شود.

هرگاه در یک سیستم تعادلی، یکی از عوامل مؤثر در تعادل را تغییر دهند، سیستم در جهت مخالف با این تغییر پیش می رود.

مثالی دیگر در همین مورد واکنش تعادلی انحلال باریم سولفات در آب است:



اگر به سیستم فوق قدری سدیم سولفات Na_2SO_4 اضافه کنیم چه اتفاق می افتد؟ چون سدیم سولفات کاملاً تفکیک می شود:



لذا غلظت یونهای SO_4^{--} در محلول افزایش خواهد یافت. اصل لوشاتلیه پیش بینی می کند که سیستم تعادلی انحلال $BaSO_4$ جامد در آب به هم خواهد خورد، زیرا غلظت یکی از فراورده های واکنش اضافه شده است، بنابراین سیستم در جهت مخالف با این افزایش پیش

می‌رود و مسیر آن بدین ترتیب است که یونهای Ba^{++} با یونهای SO_4^{--} ترکیب می‌شوند و تولید $BaSO_4$ جامد را می‌نمایند. قبل از افزایش سدیم سولفات حاصلضرب غلظت یونها برابر با ثابت تعادل بود، یعنی:

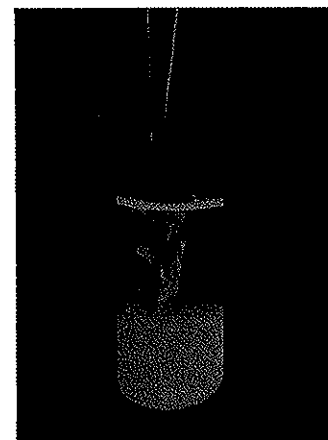
$$[Ba^{++}][SO_4^{--}] = K \quad (۸-۵)$$

ولی با اضافه نمودن سدیم سولفات رابطه فوق برقرار نخواهد بود.

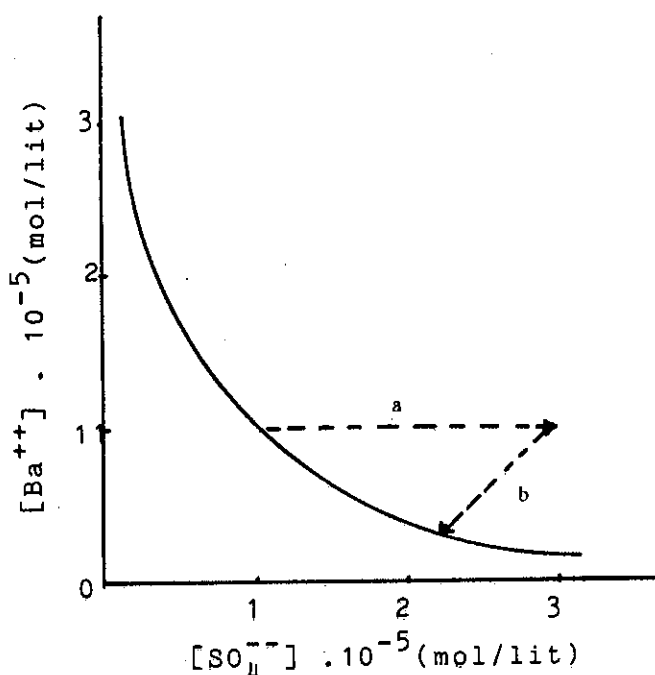
$$[Ba^{++}][SO_4^{--}] > K \quad \text{زیرا در این حالت:}$$

$$[SO_4^{--}] = [\text{غلظت حاصل از سدیم سولفات}] + [\text{غلظت } SO_4^{--} \text{ حاصل از سولفات باریم}]$$

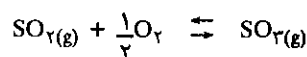
کاملاً واضح است که باید غلظت SO_4^{--} و Ba^{++} کاهش یابد تا حاصلضرب آنها برابر با K شود، بنابراین رسوب سولفات باریم سیستم را به سوی تعادل سوق می‌دهد. همانطور که قبلاً گفته شد نمایش ترسیمی رابطه (۸-۵) به صورت یک هذلولی متساوی‌الاضلاع می‌باشد که در شکل (۸-۵) بخوبی نشان داده شده است. دستگاه تعادلی باریم سولفات به صورت نقطه‌ای بر روی هذلولی نمایش داده شده است (نقطه O). ولی افزایش ناگهانی سدیم سولفات، سیستم را مجبور به یک تحول افقی در جهت محور طولها خواهد نمود (خط منقطع a). و اما اگر سیستم را مدتی به حال خود بگذاریم، تحول سیستم به صورت خط منقطع b با شیب ۱+ است. شکل (۸-۵) نشان می‌دهد که غلظت نهایی یونهای SO_4^{--} به مراتب بیشتر از غلظت نهایی یونهای Ba^{++} ولی کمتر از مقدار آن بعد از افزایش سدیم سولفات است. توجیه فوق نیز در مورد واکنشهای گازی صادق است مثل:



افزایش یون سولفات SO_4 بر روی محلولی از یونهای Ba^{++} رسوب سفید رنگ باریم سولفات را تولید می‌کند.



شکل (۸-۵) نمودار تغییرات غلظت در سیستم تعادلی باریم سولفات. افزایش یک قطره محلول سدیم سولفات تحولی به اندازه a در محور طولها ایجاد می‌نماید. ولی سیستم برای مخالفت با این افزایش طبق اصل لوشاتلیه تحولی به اندازه b در محور عرضها خواهد کرد.



افزایش مقداری اکسیژن به سیستم مخالفتی است که با دستگاه تعادلی فوق شده، لذا برای جبران این مخالفت، دستگاه به جهتی پیش می‌رود که اکسیژن مصرف شود، بنابراین واکنش از چپ به راست انجام می‌گیرد. با استفاده از ثابت تعادل متوجه می‌شویم که بلافاصله بعد از افزایش اکسیژن رابطه به صورت زیر خواهد بود:

$$\frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2][\text{O}_2]^{1/2}} < K$$

رابطه فوق در صورتی تبدیل به تساوی می‌شود که صورت رابطه بزرگ شود، لذا اکسیژن با گوگرد دیوکسید ترکیب شده و تولید SO_3 می‌نماید تا زمانی که خارج قسمت فرآورده به مواد اولیه برابر با K شود. حال تأثیر تغییرات حجم را بر روی یک واکنش تعادلی در فاز گازی مطالعه نماییم.

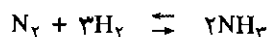


تغییرات حجم سیستم سبب تغییر غلظت کلیه گازها شده و نتیجه آن تغییری در حالت تعادل دستگاه است. اگر در مورد واکنش فوق حجم سیستم را به نصف تقلیل دهیم، نتیجه فوری این عمل اینست که کلیه غلظتها دو برابر می‌شوند لذا:

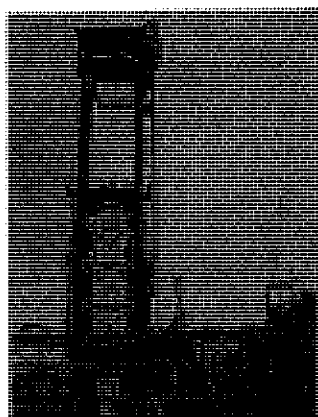
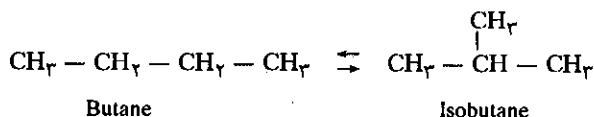
$$\frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} < K$$

صورت کسر فوق در ۲ ضرب می‌شود و حال آنکه مخرج به توان ۲ یا در چهار ضرب خواهد شد، لذا باید واکنش در جهتی پیشرفت کند که غلظت N_2O_4 افزایش یابد در حالی که غلظت NO_2 نقصان خواهد یافت.

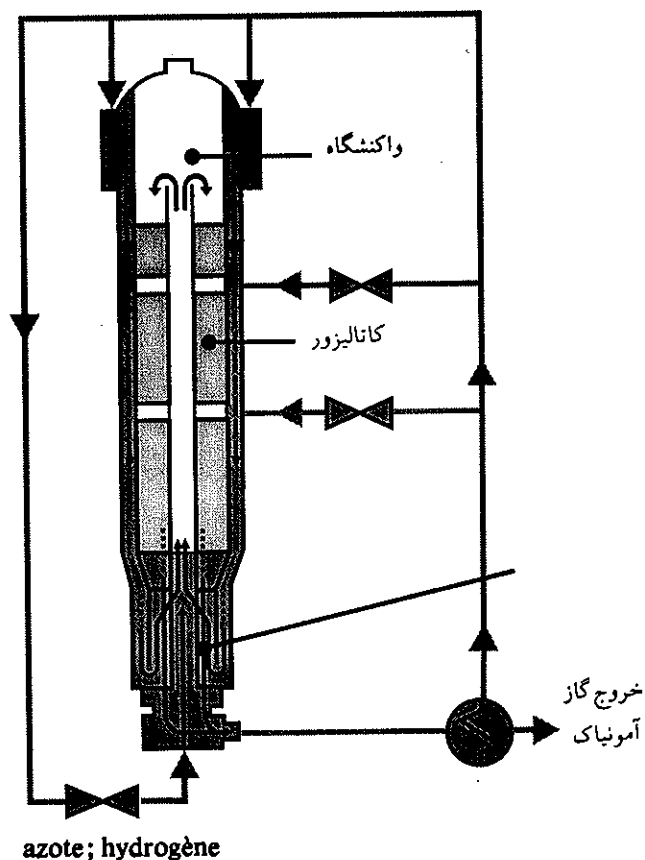
در مورد واکنشهایی که در آنها تغییرات حجم رخ می‌دهد، افزایش فشار و یا کاهش حجم واکنش را در جهتی پیش می‌برد که منجر به کم شدن حجم گردد. در مثال فوق دو مول NO_2 تبدیل به یک مول N_2O_4 می‌شود، لذا افزایش فشار و یا نقصان حجم سبب پیشرفت واکنش به سمت تشکیل N_2O_4 خواهد شد. و یا در مورد واکنش:



سه مول هیدروژن و یک مول ازت تبدیل به دو مول آمونیاک می‌شود، حال اگر فشار وارد بر سیستم را اضافه کنیم، دستگاه در جهتی پیش می‌رود که با افزایش فشار مخالفت کند، لذا تشکیل آمونیاک تشدید می‌شود شکل (۶-۸) چگونگی سنتز آمونیاک را در یک واحد صنعتی نمایش می‌دهد. باید یادآور شد، در مورد واکنشهایی که در آنها تغییر حجمی رخ نمی‌دهد تغییرات فشار یا حجم هیچگونه تغییری در تعادل دستگاه ایجاد نخواهد کرد، مثلاً برای واکنش زیر تغییر حجم تعادل دستگاه را به هم نمی‌زند.



یک واحد صنعتی سنتز آمونیاک



در مورد واکنشهایی که در آنها تغییرات حجم رخ می‌دهد، افزایش فشار و یا کاهش حجم واکنش را در جهتی پیش می‌برد که منجر به کم شدن حجم گردد.

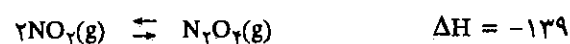
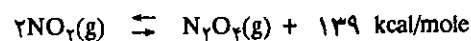
شکل (۸-۶) برج سنتز آمونیاک. گاز هیدروژن و ازت به نسبت ۳ و ۱ تحت فشار زیاد وارد واکنشگاه شده و در حضور کاتالیزور در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد آمونیاک تولید می‌نمایند. آمونیاک برای تهیه کود مصنوعی مصرف فراوان دارد.

اگر حجم دستگاه را به نصف تقلیل دهیم، غلظت هریک از اجزاء دو برابر می‌شود و در نتیجه تغییری در ثابت تعادل داده نخواهد شد.

$$\frac{[ایزوتان] \times ۱}{[پروتان نرمال] \times ۱} = K$$

۲. تأثیر دما Temperature effects

معمولاً ثابت تعادل یک واکنش تابع دما می‌باشد، بنابراین اگر دمای یک سیستم که در حال تعادل است عوض شود، باید واکنشی انجام پذیرد که طی آن سیستم به حالت تعادل جدیدی برسد. آزمایش نشان می‌دهد که اگر واکنشی گرمازا exothermic باشد (یعنی ΔH منفی است) ثابت تعادل در اثر افزایش دما کاهش خواهد یافت.

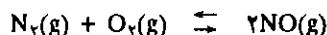


$$K_{293^{\circ}K} = ۸/۸$$

ولی

$$K_{۲۷۳^{\circ}K} = ۷۶$$

و یا درمورد واکنش:



$$\Delta H = 43/5 \text{ kcal/mole}$$

بنابراین اصل لوشاتلیه می‌توان پیش‌بینی کرد که افزایش دما تشکیل نیتروژن منواکسید را تشدید می‌کند، زیرا واکنش تشکیل NO واکنشی است گرماگیر بنحوی که ثابت تعادل در اثر تغییر دما به مقدار زیادی تغییر می‌نماید.

$$K_{2000^\circ\text{C}} = 4/1 \times 10^{-4}$$

$$K_{2500^\circ\text{C}} = 36/10^{-4}$$

در واکنش بخصوصی که ΔH آن صفر است تغییرات دما تغییری در تعادل نمی‌دهد، درمورد اینگونه واکنشها می‌گوییم که ثابت تعادل مستقل از دما می‌باشد.

ت تعادل در محلولهای غیر ایده‌آل

Equilibria in nonideal solutions

در آغاز این فصل یادآورد شدیم که رابطه:

$$\frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} = K$$

برای محلولهای ایده‌آل و یا گازهای کامل قابل قبول است. درمورد واکنشهای گازی در فشارهای زیاد و یا برای محلولهای واقعاً غیرایده‌آل ثابت تعادل که برحسب فشار و یا غلظت بیان شده است، حقیقتاً ثابت تعادل نخواهد بود. درمورد این حالت غیرایده‌آل، معمولاً از عاملی به نام فعالیت استفاده می‌شود. فعالیت یک ماده را می‌توان به صورت غلظت مؤثر بیان نمود. در اینگونه موارد می‌توان ثابت تعادل را به صورت زیر نوشت:

$$\frac{\{\text{C}\}^c \{\text{D}\}^d}{\{\text{A}\}^a \{\text{B}\}^b} = K$$

علامت $\{A\}$ نمایش دهنده فعالیت جسم و یا عنصر A می‌باشد. بدین ترتیب اصطلاح ثابت تعادل بیان شده برحسب فعالیت، شکل ساده‌ای پیدا نموده و در این حالت در دمای ثابت مقدار ثابتی است. چگونه فعالیت یک ماده را می‌توان محاسبه نمود؟

برای یک گاز کامل فعالیت گاز از نظر عددی برابر است با فشار گاز برحسب اتمسفر، ولی درمورد یک گاز حقیقی فعالیت گاز را می‌توان به کمک رابطه حالت تجربی (رابطه واندروالس) محاسبه نمود، ولی متأسفانه محاسبه فعالیت به کمک رابطه ذکر شده مسأله پیچیده‌ای است و از حوصله این کتاب خارج بوده و فقط کافی است یادآور شویم که در دمای عادی و فشار جو اگر فعالیت را برابر با فشار گاز برحسب اتمسفر در نظر بگیریم، معمولاً اشتباه حاصل از این عمل کمتر از یک درصد (۰/۰۱) خواهد شد.

برای الکترولیتها در محلولهای خیلی رقیق فعالیت نزدیک به غلظت مولی یا مولال خواهد بود، با وجود این برای محلولهایی که غلظت آنها ۰/۱ M می‌باشد، اختلاف فعالیت و غلظت بنا بر طبیعت و بار یونها بین ۱۰ تا ۵۰ درصد خواهد بود.

به کمک اندازه‌گیری نزول نقطه انجماد محلول، می‌توان فعالیت محلول را محاسبه نمود.

اگر محلول ایده‌آل باشد نزول نقطه انجماد مستقیماً متناسب با مولالیتة مجموع جسم حل شده است.

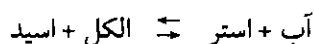
$$\Delta T = K_f m$$

محلولهای خیلی رقیق از این قانون تبعیت می‌کنند ولی معادلات محلولهای غلیظ‌تر به‌طور قابل ملاحظه‌ای متفاوت از قانون فوق خواهد بود. با مقایسه نقطه انجماد یک محلول غیرایده‌آل با محلول ایده‌آل از جسم حل شده می‌توان فعالیت جسم حل شده را محاسبه نمود.

ث) محاسبه به کمک ثابت تعادل

Calculations with the equilibrium constant

۱. محاسبه غلظت در حالت تعادل (فاز مایع): رابطه بین غلظت مواد اولیه و فراورده واکنش که در رابطه اثر غلظت وجود دارد اجازه می‌دهد وضعیت سیستم را در حال تعادل بررسی کنیم. به عنوان مثال، واکنش استری شدن را در نظر می‌گیریم.



فرض کنیم که مخلوط اولیه متشکل از یک مول اسید و یک مول الکل است. در آغاز الکل و اسید بر روی هم اثر گذاشته و تولید آب و استر می‌کنند، ولی بتدریج که از غلظت اسید و الکل کاسته می‌گردد، سرعت واکنش نیز کم می‌شود، در عوض آب و استر بر روی هم اثر گذاشته و تولید الکل و اسید می‌نمایند شکل (۷-۸). و بالاخره بعد از مدت زمان لازم واکنش به حال تعادل می‌رسد و در این حال ثابت تعادل عبارتست از:

$$K = \frac{[\text{آب}][\text{استر}]}{[\text{الکل}][\text{اسید}]} = 4$$

K_c را ثابت اثر غلظت واکنش تعادلی در فاز مایع گویند. اگر مقدار اسید و الکل که در واکنش شرکت کرده‌اند برابر با α باشد ($\alpha < 1$)، می‌توان گفت α مول اسید و α مول الکل از بین رفته است یعنی، به اندازه $(1 - \alpha)$ مول از هر کدام باقی مانده و نیز به اندازه α مول آب و α مول استر به وجود آمده است. بنابراین رابطه به صورت زیر نوشته می‌شود:

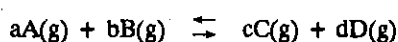
$$K_c = \frac{\alpha \times \alpha}{(1 - \alpha)(1 - \alpha)} = 4$$

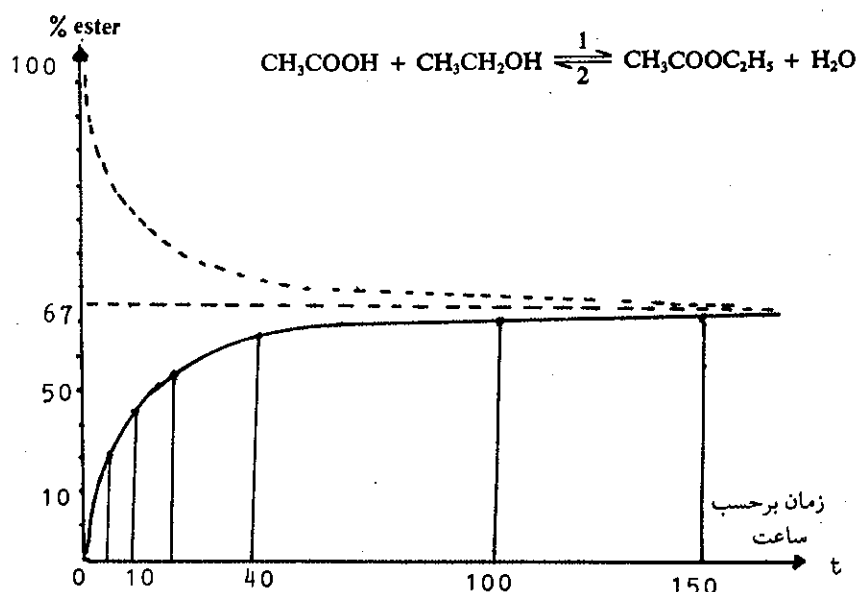
$$\frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)^2} = 4$$

$$\frac{\alpha}{1 - \alpha} = 2$$

و بالاخره α برابر با $\frac{2}{3}$ است، یعنی در حال تعادل $\frac{2}{3}$ مول استر و $\frac{2}{3}$ مول آب به وجود آمده و نیز $\frac{1}{3}$ مول الکل و $\frac{1}{3}$ مول اسید باقی مانده است.

۲. واکنش در فاز گازی: یک واکنش تعادلی در فاز گازی را به صورت زیر در نظر بگیرید.





شکل (۸-۷) نمودار تغییرات غلظت در سیستم تعادلی استری شدن در محور طولها زمان بر حسب ساعت و در محور عرضها درصد استر حاصل واکنش در ۱۰۰ ساعت به تعادل خود نزدیک می‌شود.

در حال تعادل ثابت اثر فشار عبارتست از:

$$K_p = \frac{(P_c)^c \times (P_d)^d}{(P_a)^a \times (P_b)^b}$$

K_p را ثابت تعادل در فاز گازی گویند. با وجود این می‌توان K_p را به K_c ثابت اثر غلظت مربوط نمود. اگر $[i]$ غلظت جسم i و فشار جزئی آن P_i باشد، رابطه غلظت و فشار جزئی به صورت زیر محاسبه می‌شود.

$$[i] = \frac{n_i}{V} = \frac{P_i}{RT} \rightarrow P_i = [i]RT$$

که در آن n_i تعداد مولهای جسم i و V حجم گاز است بنابراین:

$$K_p = \frac{\{[C]RT\}^c \{[D]RT\}^d}{\{[A]RT\}^a \{[B]RT\}^b}$$

$$K_p = \frac{[C]^c \times [D]^d (RT)^{(c+d)}}{[A]^a \times [B]^b (RT)^{(a+b)}}$$

$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} (RT)^{(c+d) - (a+b)}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

که در رابطه فوق Δn عبارتست از تفاوت بین مولکولهای شرکت کننده در دو طرف واکنش:

$$\Delta n = c + d - (a + b)$$

اگر در واکنش گازی بخصوص، تعداد مولهایی که از بین می‌روند برابر با تعداد مولهایی که به وجود می‌آیند باشد، یعنی:

$$\Delta n = c + d - (a + b) = 0$$

$$K_p = K_c$$

بنابراین:

$$K_p = \frac{P_{H_2} \times P_{I_2}}{(P_{HI})^2} = K_c = \frac{[H_2] \times [I_2]}{[HI]^2}$$

$$K_c = \frac{10 \times 10}{(100 - 20)^2} = \frac{100}{6400}$$

$$K = \frac{1}{64}$$

فرض سوم: از تجزیه HI به مقدار مساوی H_2 و I_2 به وجود می‌آیند.

$$P_{H_2} = P_{I_2} = \frac{P_{HI}}{2}$$

از طرف دیگر ۲۰ درصد HI تجزیه شده است، پس فشار آن در این حالت برابر است با:

$$P_{HI} = 0.8 P_{NH_3}$$

$$K_p = P_{HI} \times P_{NH_3} = 0.2 \times 25 \quad \text{ثابت}$$

به جای P_{HI} مقدارش را در رابطه فوق می‌گذاریم:

$$0.2 \times 25 = 0.8 P_{NH_3} \times P_{NH_3}$$

$$(P_{NH_3})^2 = \frac{0.2 \times 25}{0.8}$$

$$P_{NH_3} = \sqrt{\frac{0.2 \times 25}{0.8}} = 0.502$$

$$P_{NH_3} = 0.502$$

$$P_{HI} = 0.8 \times 0.502 = 0.4016$$

$$P_{I_2} = \frac{0.4016}{2} = 0.2008$$

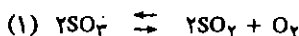
$$P_{H_2} = \frac{0.4016}{2} = 0.2008$$

$$P_t = P_{NH_3} + P_{HI} + P_{H_2} + P_{I_2}$$

$$P_t = 0.502 + 0.4016 + 0.2008 + 0.2008 = 1.3052 \text{ atm}$$

$$P_t = 1.3052 \text{ atm}$$

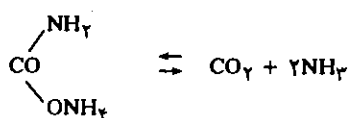
تمرین (۸-۳) در ۷۷۷ درجه سانتیگراد ثابت اثر غلظت برای واکنش زیر:



برابر با $K_{c1} = 0.0354$ است.

۱. بعد K_{c1} ، بعد و مقدار K_{p1} را حساب کنید.

تمرین (۸-۱) در یک ظرف سر بسته خالی از هوا مقداری آمونیم کربامات را در 20°C وارد می‌نماییم، موقعی که دستگاه به حال تعادل رسیده فشار داخلی برابر با ۶/۶ سانتیمتر جیوه می‌شود، مقدار K_p را حساب کنید.



$$K_p = P_{\text{CO}_2} \times (P_{\text{NH}_3})^2$$

$$P_{\text{CO}_2} + P_{\text{NH}_3} = P_t$$

$$P_{\text{NH}_3} = \frac{2}{3} P_t$$

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{1}{3} P_t$$

$$K_p = (P_{\text{NH}_3})^2 \times P_{\text{CO}_2} = \left(\frac{2}{3} P_t\right)^2 \times \frac{P_t}{3} = \frac{4 P_t^3}{27}$$

$$K_p = \frac{4(6/6)^3}{27} = 42/6$$

تمرین (۸-۲) واکنش تعادلی $\text{NH}_4\text{I(s)} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{(g)} + \text{HI(g)}$ با دانستن اینکه NH_4I جامد است و به سهولت به حالت تعادل می‌رسد. در 380°C تعصید نمی‌شود، فشار مجموعه برابر با ۶۸۴ میلی‌متر جیوه است.

۱. ثابت K_p را بر حسب P° (آتمسفر) حساب کنید.

۲. در حالت تعادل و در دمای 380°C درجه فقط ۲۰٪ هیدریدیک اسید تجزیه می‌شود مقدار K_c و K_p را برای واکنش تجزیه هیدریدیک اسید حساب کنید.

۳. فشار کلی دستگاه را محاسبه نمایید.

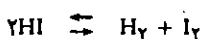
$$K_p = P_{\text{NH}_3} \times P_{\text{HI}}$$

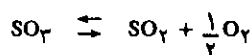
$$P_{\text{NH}_3} = P_{\text{HI}} = \frac{684}{2} \text{ mmHg}$$

$$P_{\text{HI}} = \frac{684}{2 \times 760} = \frac{0.9}{2} = 0.45 \text{ atm}$$

$$K_p = (0.45)^2 = 0.2025 \text{ (atm)}^2$$

فرض دوم:





$$K_{p2} = P_{\text{SO}_2} \times (P_{\text{O}_2})^{1/2} \times (P_{\text{SO}_2})^{-1}$$

بعد K_{p2} بر حسب جذر فشار جو است، یعنی $\sqrt{\text{atm}}$ و چون K_{p2} تمام اجزایش جذر K_{p1} می باشد لذا:

$$K_{p2} = \sqrt{0.29 \text{ atm}} \quad \text{لذا:} \quad K_{p2} = \sqrt{K_{p1}}$$

و نیز:

$$K_{c2} = \sqrt{0.00354} \text{ (مولکول گرم در لیتر)} \quad \text{لذا:} \quad K_{c2} = \sqrt{K_{c1}}$$



$$K_{p2} = (P_{\text{SO}_3})^2 \times (P_{\text{O}_2})^{-1} (P_{\text{SO}_2})^{-2} \quad K_{p2} = (\text{atm})^{-1}$$

و نیز چون K_{p2} تمام اجزایش عکس K_{p1} است لذا:

$$K_{p2} = \frac{1}{K_{p1}}$$

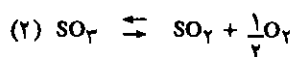
$$K_{p2} = \frac{1}{0.29} (\text{atm})^{-1}$$

$$K_{c2} = [\text{SO}_3]^2 [\text{O}_2]^{-1} [\text{SO}_2]^{-2}$$

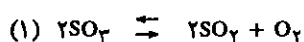
$$K_{c2} = \frac{1}{\text{mole.gr/liters}} = (\text{mole.gr/liters})^{-1}$$

$$K_{c2} = \frac{1}{K_{c1}} = \frac{1}{0.00354} (\text{mole.gr/liters})^{-1}$$

۲. بعد و مقدار K_{c2} ، K_{p2} ، K_{c1} را برای واکنشهای زیر محاسبه نمایید.



حل (۱)



$$K_{c1} = \frac{[\text{SO}_2]^2 \times [\text{O}_2]}{[\text{SO}_2]^2}$$

لذا بعد K_{c1} بر حسب مولکول گرم در لیتر است زیرا از نظر بعد $[\text{SO}_2]^2$ و $[\text{SO}_2]^2$ که مربع مولکول گرم در لیتر هستند با یکدیگر حذف می شوند و $[\text{O}_2]$ بر حسب مولکول در لیتر باقی می ماند و از آنجا می گوئیم K_{c1} بر حسب مولکول گرم در لیتر است. به همان دلیل بعد K_{p1} بر حسب اتمسفر فشار خواهد بود.

$$K_{p1} = (P_{\text{SO}_3})^2 \times P_{\text{O}_2} \times (P_{\text{SO}_2})^{-2}$$

$$K_{p1} = K_{c1} (RT)^{\Delta n}$$

$$K_{p1} = K_{c1} (RT)^{2+1-2}$$

$$K_{p1} = K_{c1} \times RT$$

$$K_{p1} = 0.00354 \times 0.0821 (273 + 727) \text{ atm}$$

$$K_{p1} = 0.29 \text{ atm}$$

ج) ثابت تعادل و فشار جزئی

ثابتهای تعادل واکنشهای گازی معمولاً نسبت به فشار جزئی مواد شرکت کننده در فعل و انفعالات بیان می شود، مثلاً در مورد واکنش تجزیه: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ در ۲۵ درجه، فشار جزئی هرکدام بر حسب اتمسفر و ثابت تعادل نیز $K_p = 0.14$ اتمسفر می باشد.

$$K_p = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = 0.14$$

$$P_t = P_{\text{NO}_2} + P_{\text{N}_2\text{O}_4}$$

اگر فرض کنیم در آغاز غلظت N_2O_4 یک مول بوده، در حالت تعادل غلظت آن برابر با $(1-f)$ خواهد بود. بنابراین f مقداری است که تجزیه شده و می توان دو برابر آن را غلظت NO_2 دانست، زیرا هر مول N_2O_4 که تجزیه می شود دو مول NO_2 تولید می نماید، و چون f مول N_2O_4 تجزیه شده لذا $2f$ مول NO_2 خواهیم داشت، بنابراین کسر مولی N_2O_4 در حالت تعادل عبارتست از:

$$X_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1-f}{1+f} \quad \frac{\text{تعداد مولهای } \text{N}_2\text{O}_4 \text{ در حال تعادل}}{\text{تعداد کل مولها در حال تعادل}}$$

و کسر مولی NO_2 در حالت تعادل عبارتست از:

$$X_{\text{NO}_2} = \frac{2f}{1+f} \frac{\text{تعداد مولهای NO}_2 \text{ در حال تعادل}}{\text{تعداد کل مولها در حال تعادل}}$$

بنا به قانون دالتون (فصل چهارم صفات گازها) می توان فشار جزیی NO_2 و یا N_2O_4 را برحسب فشار مجموع بیان کرد.
بنابراین:

$$P_A = P_t \left(\frac{n_A}{\sum_i n_i} \right) \rightarrow P_{\text{NO}_2} = X_{\text{NO}_2} \times P_t = \frac{2f}{1+f} P_t$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = X_{\text{N}_2\text{O}_4} \times P_t = \frac{1-f}{1+f} P_t$$

$$K_p = \frac{\left[\frac{2f}{1+f} P_t \right]^2}{\left[\frac{(1-f)}{1+f} P_t \right]} = \frac{\frac{4f^2}{(1+f)^2} P_t^2}{\left(\frac{1-f}{1+f} \right) P_t}$$

$$K_p = \frac{4f^2}{(1-f^2)} P_t \quad (8-6)$$

این یک اصطلاح عمومی است، برای مطالعه حالت تعادل بر حسب فشار مجموع سیستم (مواد اولیه و فرآورده‌ها)، f عبارتست از کسری از N_2O_4 اولیه که تجزیه شده است. در اینجا باید یادآور شد، K_p ثابتی است که منحصرأ تابع دما می باشد، بنابراین در اثر تغییر فشار مجموع، f باید تغییر کند، به نحوی که در هر حال در دمای ثابت K_p ثابت بماند. به عنوان مثال اگر حجم سیستم را زیاد کنیم مقدار P_t نزول خواهد کرد. ولی آیا f زیاد می شود یا کم؟ بنابر اصل لوشاتلیه باید انتظار داشت که مقدار بیشتری از N_2O_4 تجزیه شود بنابراین در اثر نزول P_t ارزش f زیاد می شود و این چیزی است که از رابطه (8-6) نتیجه می شود. باید به خاطر داشت که f همیشه کوچکتر از واحد است. به نحوی که می توان فرض نمود:

$$f^2 < 1 \quad 1-f^2 \approx 1$$

بنابراین می توان نوشت:

$$K_p = \frac{4f^2 P_t}{1-f^2} \approx 4f^2 P_t$$

تساوی اخیر نشان می دهد که با نزول P_t ارزش f زیاد خواهد شد، به نحوی که همیشه حاصلضرب $4f^2 P_t$ ثابت بماند و این خود یک دلیل نظری برای اثبات اصل لوشاتلیه است.

تمرین (8-4) فشار مجموع NO_2 و N_2O_4 در حال تعادل برابر با ۱/۵ جو است، چه کسری از N_2O_4 در ۲۵ درجه سانتیگراد تبدیل به NO_2 شده است؟
تمرین (8-5) اگر حجم سیستم فوق را به نحوی زیاد کنیم که فشار مجموع برابر یک جو شود، چه کسری از N_2O_4 تجزیه شده است؟

$$0.14 = \frac{4f^2}{1-f^2} \times 1 \quad f^2 = 0.023 \quad f = 0.15$$

$$K_p = \frac{4f^2 P_t}{1-f^2} \quad 0.14 = \frac{4f^2}{1-f^2} \times 1/5$$

تمرین (8-6) اگر در حال تعادل فشار NO_2 برابر با ۰/۲۳ جو باشد فشار N_2O_4 چقدر است؟

$$f^2 = 0.023 \quad f = 0.15$$

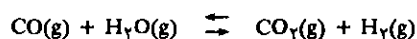
$$\alpha = 0/8$$

$$K_c = \frac{\alpha/6/5}{\frac{(1-\alpha)}{6/5} \times \frac{(x-\alpha)}{6/5}} = 13$$

$$\frac{0/8}{(1-0/8)(x-0/8)} = 2$$

$$x = 2/8 \quad \text{تعداد مولهای CO لازم}$$

تمرین (۸-۸) در یک ظرف سر بسته به گنجایش ۵ لیتر، مقدار ۰/۴ مول CO و ۰/۲ مول بخار آب $H_2O(g)$ وجود دارد. در ۲۲۷ درجه سانتیگراد، واکنش:



به حال تعادل می‌رسد. ثابت اثر غلظت برای واکنش فوق برابر ۱۶۹ می‌باشد. مطلوبست محاسبه:

الف - غلظت هریک از اجزاء در حال تعادل.

ب - فشار جزئی هرکدام در حال تعادل.

ج - فشار کلی دستگاه.

حل: به فرض اینکه در حال تعادل، α مول از هریک از مواد اولیه به فراورده تبدیل شده باشد، داریم:

$$K = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$$

$$169 = \frac{\left(\frac{\alpha}{5}\right) \left(\frac{\alpha}{5}\right)}{\left[\frac{(0/4-\alpha)}{5}\right] \left[\frac{(0/2-\alpha)}{5}\right]}$$

$$168\alpha^2 - 101/4\alpha + 13/52 = 0$$

برای α دو جواب بدست می‌آید که جواب مثبت و کوچکتر از ۰/۲ آن قابل قبول است.

$$\alpha = 0/1988 \text{ mole}$$

$$[CO_2] = [H_2] = \frac{0/1988}{5} = 0/3976 \text{ mole/lit}$$

$$[CO] = \frac{0/4 - 0/1988}{5} = 0/4024 \text{ mole/lit}$$

$$[H_2O] = \frac{0/2 - 0/1988}{5} = 0/0024 \text{ mole/lit}$$

برای محاسبه فشار تعادلی هریک از اجزاء، از رابطه گازهای کامل ($PV = nRT$) استفاده می‌کنیم که در آن n/V غلظت هر جزء برحسب مول در لیتر است.

$$P = \frac{n}{V}RT$$

$$P_{CO_2} = P_{H_2} = \frac{0/1988}{5} \times 0/82 \times (227 + 273)$$

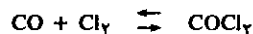
$$P_{CO_2} = P_{H_2} = 1/63016 \text{ atm}$$

$$P_{H_2O} = \frac{0/2 - 0/1988}{5} \times 0/82 \times (227 + 273)$$

$$K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = 0/14 \text{ atm}$$

$$P_{N_2O_4} = \frac{(0/23)^2}{0/14} = 0/38 \text{ atm}$$

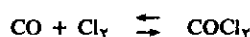
تمرین (۸-۷) در ظرفی به گنجایش ۶/۵ لیتر که در آن یک مول اکسید دو کربن و یک مول کلر وارد نموده‌ایم، واکنش تعادلی زیر انجام می‌شود:



ثابت اثر غلظت برای تهیه کربونیل کلرید برابر $K_c = 13$ می‌باشد. اولاً غلظت کربن مونوکسید، کلر و کربونیل کلرید را در حال تعادل حساب کنید.

ثانیاً اثبات کنید که راندمان تهیه کربونیل کلرید ۱۰۰٪ نیست. ثالثاً ثابت کنید که چگونه می‌توان به راندمان ۸۰٪ رسید.

$$R = \frac{\text{تعداد مولهای } COCl_2 \text{ تشکیل شده}}{\text{هر مول } CO_2 \text{ و یا } CO \text{ اولیه}} \times 100$$



$$1-\alpha \quad 1-\alpha \quad \alpha$$

$$K_c = \frac{[COCl_2]}{[CO][Cl_2]}$$

$$\frac{\alpha/6/5}{\frac{(1-\alpha)}{6/5} \times \frac{(1-\alpha)}{6/5}} = 13$$

$$\frac{6/5\alpha}{(1-\alpha)^2} = 13$$

$$2\alpha^2 - 5\alpha + 2 = 0$$

α دو جواب دارد، جواب کوچکتر از یک آن قابل قبول است.

$$\alpha = \frac{1}{4} \text{ و } \frac{2}{5}$$

$$[CO] = 1 - \alpha = 1 - \frac{1}{4} = \frac{3}{4} \text{ mole}$$

$$[Cl_2] = 1 - \alpha = 1 - \frac{1}{4} = \frac{3}{4} \text{ mole}$$

$$[COCl_2] = \alpha = \frac{1}{4} \text{ mole}$$

ثانیاً:

$$R = \frac{1}{4} \times 100 = 25\%$$

$$R = \frac{\alpha}{1} = 0/8$$

بنابراین ثابت می‌شود که راندمان تهیه کربونیل کلرید ۱۰۰٪ نمی‌باشد. ثالثاً: با ثابت نگهداشتن غلظت Cl_2 ، تعداد مولهای CO لازم را برای رسیدن به راندمان ۸۰٪ بدست می‌آوریم:

۶۹۹ درجه مطلق ثابت تعادل واکنش فوق برابر $K_c = ۵۵/۳$ می باشد.

تمرین (۸-۱۴) ازت و هیدروژن مطابق واکنش زیر باهم ترکیب شده و در ۲۲۷°C تولید آمونیاک می کنند.



در ظرفی به حجم ۵ لیتر $۰/۶$ مول هیدروژن و $۰/۱$ مول ازت وارد نموده ایم:

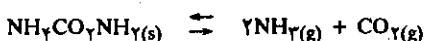
A - ثابت اثر غلظت را حساب کنید.

B - غلظت هریک از اجزاء را در حالت تعادل حساب کنید.

C - فشار مجموع سیستم را حساب کنید.

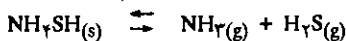
$$R = ۰/۰۸۲ \quad \frac{\text{جو در لیتر}}{\text{مول درجه}}$$

تمرین (۸-۱۵) آمونیم کربامات جامد در ظرف سر بسته به صورت زیر تفکیک می شود:



در ۲۵°C فشار مجموع برابر با $۰/۱۱۶$ اتمسفر است، ثابت تعادل واکنش فوق چیست؟ اگر گاز CO_2 به مقدار $۰/۱$ اتمسفر به سیستم اضافه نماییم، فشار نهایی CO_2 و NH_3 را حساب کنید.

تمرین (۸-۱۶) واکنش:



در ۲۲۳°C در ظرفی سر بسته به حجم ۵ لیتر به حال تعادل می رسد، در این حالت فشار درونی ظرف برابر با $۰/۸$ اتمسفر است.

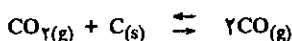
a - ثابت اثر فشار و غلظت را برای واکنش فوق حساب کنید.

b - وزن NH_3 و H_2S بوجود آمده را حساب کنید.

$$R = ۰/۰۸۲ \quad \frac{\text{جو در لیتر}}{\text{مول درجه}}$$

تمرین (۸-۱۷) ثابت اثر فشار برای واکنش تعادلی گازی $۲\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ برابر با $K_p = ۲$ است، در حال تعادل چه کسری از A تبدیل به B شده است؟ می دانیم فشار مجموع در حال تعادل برابر با $۰/۳۲۱۵$ جو است.

تمرین (۸-۱۸) در ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد فشار مجموع واکنش زیر برابر با ۳۰ جو می باشد.



۱. ثابت تعادل را حساب کنید.

۲. در حال تعادل ۱۷ درصد گاز CO_2 باقی مانده است، اگر فشار

مجموع ۴۰ جو باشد، در حال تعادل چند درصد CO_2 باقی خواهد ماند؟

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = ۰/۰۰۹۸۴ \text{ atm}$$

$$P_{\text{CO}} = \frac{۰/۴ - ۰/۱۹۸۸}{۵} \times ۰/۰۸۲ \times (۲۲۷ + ۲۲۳)$$

$$P_{\text{CO}} = ۱/۶۴۹۸۶ \text{ atm}$$

$$P_{\text{total}} = \sum p_i = P_{\text{CO}} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{CO}_2} = ۱/۶۴۹۸۶ + ۰/۰۰۹۸۴ + ۱/۶۳۰۱۶ + ۱/۶۳۰۱۶$$

$$P_{\text{total}} = ۴/۹۲ \text{ atm}$$

تمرین (۸-۹) در ظرفی که محتوی آمونیاک به فشار $۰/۵$ اتمسفر است قدری NH_4SH جامد قرار دادیم، فشار آمونیاک و هیدروژن سولفید در حال تعادل چیست؟ می دانیم ثابت اثر فشار برابر با $K_p = ۰/۱۱$ است. تمرین (۸-۱۰) ازت و هیدروژن مطابق واکنش زیر باهم ترکیب شده و تولید آمونیاک می کنند.



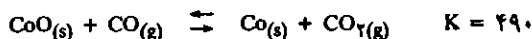
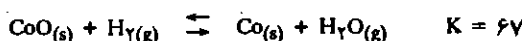
اگر مخلوط سه گاز در حال تعادل باشند تغییرات مقدار NH_3 را به ازاء:

۱. افزایش دما،

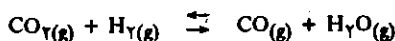
۲. افزایش فشار،

۳. افزایش H_2 مجدد، مشخص نمایید.

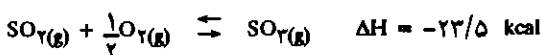
تمرین (۸-۱۱) ثابت تعادل واکنشهای زیر در ۸۲۳ درجه مطلق اندازه گیری شده است.



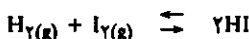
با استفاده از مشخصات فوق ثابت تعادل واکنش زیر را در ۸۲۳ درجه حساب کنید.



تمرین (۸-۱۲) چهار شرط بیان کنید که به کمک آن بتوان در یک ظرف سر بسته غلظت SO_3 را اضافه نمود.



تمرین (۸-۱۳) هیدروژن و ید مطابق واکنش زیر باهم ترکیب شده و تولید یدیدریک اسید می کنند.

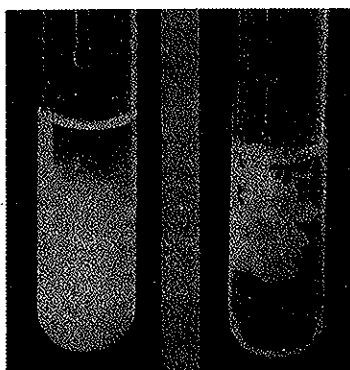


اگر در بالنی به گنجایش یک لیتر یک مول H_2 و یک مول I_2 وارد کنیم در حال تعادل وزن HI تشکیل شده چقدر است، می دانیم که در

۸-۲ تعادلات یونی در محلولها

الف) نمکهای کم محلول Sparingly soluble salts

برای پیدا کردن غلظت یونهای حاصله از یک نمک کم محلول، مجبور به استفاده از اصول واکنشهای تعادلی می‌باشیم، به عنوان مثال انحلال نقره کلرید را در آب در نظر بگیرید.



افزایش چند قطره نیترات نقره در آب آشامیدنی سبب ظاهر شدن رسوب سفید نقره کلرید می‌شود.

موقعی که در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد جسم جامد خالص (نقره کلرید) و محلول به حال تعادل می‌رسند، مشاهده می‌شود که فقط $1/67 \times 10^{-5}$ مول نقره کلرید در هر لیتر آب حل شده است، با وجود آنکه غلظت نقره کلرید حل شده در آب بسیار ناچیز و به نظر قابل اغماض می‌آید، با وجود این در اغلب آزمایشها همین مقدار کم هم مهم بوده، و نمی‌توان از وجود آن چشم‌پوشی نمود. بنابراین، مجبوریم که روابط کمی برای محاسبه قابلیت انحلال چنین اجسامی به دست آوریم.

بنابه روش عمومی بیان شده در مورد ثابت تعادل، برای واکنش (۸-۱) می‌توان نوشت:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl(s)}]}$$

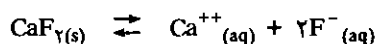
همانطور که قبلاً گفته شد، غلظت یک جامد خالص در جامد خالص مقدار

ثابتی بوده به نحوی که می‌توان نوشت:

$$K_{sp} \cong K[\text{AgCl(s)}]$$

$$K_{sp} \cong [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

بنابراین با وارد کردن غلظت ثابت جامد خالص در ثابت تعادل، ثابت جدیدی به دست می‌آید که آن را حاصلضرب انحلالی نامند. به عنوان مثال حاصلضرب انحلالی سه ترکیب مختلف زیر به ترتیب عبارتند از:



$$K_{sp} = [\text{Ca}^{++}][\text{F}^-]^2$$



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{--}]$$



$$K_{sp} = [\text{La}^{3+}][\text{OH}^-]^3$$

همانطور که مشاهده می‌شود، غلظت ثابت یک جسم جامد در ثابت تعادل وارد شده و به صورت K_{sp} نشان داده می‌شود. جدول (۸-۱) حاصلضرب انحلالی چند ترکیب کم محلول را نشان می‌دهد.

آنیون	ترکیب	K_{sp}	آنیون	ترکیب	K_{sp}
فلوئوریدها	MgF ₂	7.3×10^{-9}	هیدروکسیدها	Mg(OH) ₂	7.1×10^{-12}
	CaF ₂	1.7×10^{-10}		Ca(OH) ₂	6.5×10^{-6}
	BaF ₂	1.7×10^{-6}		Fe(OH) ₂	2×10^{-15}
	PbF ₂	3.2×10^{-8}		Fe(OH) ₃	1.1×10^{-36}
کلریدها	AgCl	1.7×10^{-10}	سولفاتها	Al(OH) ₃	2×10^{-33}
	PbCl ₂	1.6×10^{-5}		Sn(OH) ₂	5×10^{-26}
	Hg ₂ Cl ₂	2×10^{-18}		Mn(OH) ₂	1.2×10^{-11}
	AuCl ₃	3.2×10^{-23}		Ni(OH) ₂	1.6×10^{-16}
برومیدها	AgBr	5×10^{-13}	کروماتها	Cu(OH) ₂	4.8×10^{-20}
	PbBr ₂	2.1×10^{-6}		Zn(OH) ₂	4.5×10^{-19}
یدیدها	AgI	8.5×10^{-17}		CaSO ₄	2×10^{-4}
	PbI ₂	1.4×10^{-8}		SrSO ₄	3.2×10^{-7}
کربناتها	MgCO ₃	3.5×10^{-8}	آنیونهای دیگر	BaSO ₄	1.5×10^{-9}
	CaCO ₃	9×10^{-9}		PbSO ₄	6.3×10^{-7}
	SrCO ₃	9.3×10^{-10}		Ag ₂ SO ₄	1.5×10^{-5}
	BaCO ₃	8.9×10^{-9}		CaCrO ₄	1.0×10^{-4}
	PbCO ₃	7.4×10^{-14}		BaCrO ₄	2.4×10^{-10}
Oxalates	CaC ₂ O ₄	2.3×10^{-9}		Ag ₂ CrO ₄	1.9×10^{-12}
	MgC ₂ O ₄	8.6×10^{-5}		PbCrO ₄	1.8×10^{-14}
	BaC ₂ O ₄	1.2×10^{-7}		AgC ₂ H ₃ O ₂	2.3×10^{-5}
	FeC ₂ O ₄	2.1×10^{-7}		AgCN	1.6×10^{-14}
	PbC ₂ O ₄	2.7×10^{-11}		Pb(IO ₃) ₂	2.6×10^{-13}

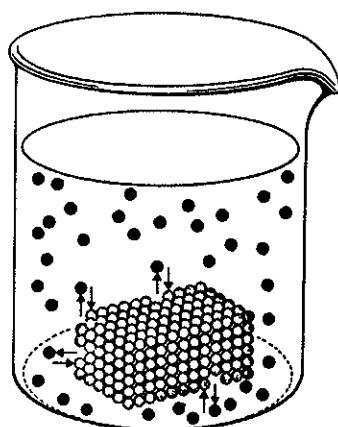
جدول (۸-۱) حاصلضرب انحلالی چند ترکیب.

کاربرد ثابت تعادل، برای تعیین قابلیت انحلال الکترولیتها معمولاً در مورد نمکهای کم محلول می باشد، زیرا الکترولیتهای محلول به مقدار زیاد در آب حل می شوند و لذا از نظر مقدار به سهولت می توان به کمک ترازو وزن جسم حل شده را اندازه گرفت. از طرف دیگر محلول غلیظ اینگونه نمکها محلول ایده آلی نیست، ولی در مورد نمکهای کم محلول اولاً مقدار جسم حل شده بسیار ناچیز بوده و اغلب اندازه گیری مقدار آن دشوار است. ثانیاً در مسایل شیمی تجزیه اغلب از اختلاف قابلیت انحلال دو جسم کم محلول استفاده می کنند، لذا در این دو مورد ثابت تعادل اهمیت بسیار زیادی دارد.

ثابت تعادل اجسام کم محلول غالباً بسیار کوچک و اندازه گیری آن احتیاج به وسایل یا روشهای بسیار دقیقی دارد، مثلاً در مورد نقره کلرید حاصلضرب انحلالی آن را به کمک پیلهای الکتروشیمی اندازه می گیرند. در فصل نهم روش اندازه گیری حاصلضرب انحلالی نقره کلرید مطالعه خواهد شد و عملاً ثابت می شود که حاصلضرب انحلالی نقره کلرید در آب برابر است با:

$$[Ag^+][Cl^-] = K_{sp} = 2/8 \times 10^{-10} \quad (8-2)$$

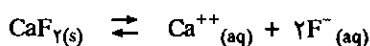
(در این رابطه غلظت برحسب مول برلیتر بیان شده است) حال می خواهیم ببینیم چگونه قابلیت انحلال نقره کلرید را در آب خالص اندازه می گیرند. واکنش (۸-۱) نشان می دهد که به ازای هر مولکول نقره کلرید حل شده در آب، یک یون نقره و یک یون کلر حاصل می شود، یعنی در آب خالص: $[Ag^+] = [Cl^-]$ بنابراین:



تبادل دینامیکی بین رسوب و محلول
اشباع شده. تعداد یونهایی که از بلور
جدا شده و به فاز محلول وارد
می شوند برابر با تعداد یونهایی است
که از محلول داخل شبکه بلورین
می شوند. در واقع بلورهای معیوب از
بین رفته و بلورهای بهتر تشکیل
می گردد.

$$[Ag^+][Cl^-] = [Ag^+]^2 = 2/8 \times 10^{-10}$$

و از آنجا $[Ag^+] = 1/7 \times 10^{-5}$ مولار، در نتیجه می توان این مقدار را برابر با غلظت نقره کلرید حل شده دانست، زیرا بر طبق رابطه (۸-۱) اگر به اندازه ϵ مول از نقره کلرید حل شود، مقدار یون نقره به وجود آمده نیز برابر با ϵ است و از آنجا $1/7 \times 10^{-5}$ مول در لیتر را قابلیت انحلال نقره کلرید در آب خالص می نامند. محاسبه قابلیت انحلال CaF_2 نیز در آب خالص با دانستن حاصلضرب انحلالی اش کار ساده ای می باشد.



$$[Ca^{++}][F^-]^2 = K_{sp} = 1/7 \times 10^{-10}$$

نمک CaF_2 تنها منبع تولید یونهای Ca^{++} و F^- در آب خالص می باشد. رابطه شیمیایی تفکیک این نمک نشان می دهد که به ازای هر مول CaF_2 که در آب حل می شود، یک یون Ca^{++} و دو یون F^- به وجود می آید. بنابراین اگر قدری کلسیم فلوئورید در آب اضافه کنیم، در حال تعادل غلظت یونهای F^- دو برابر غلظت یونهای Ca^{++} خواهد بود، یعنی:

$$[F^-] = 2[Ca^{++}] \text{ در آب خالص}$$

$$[Ca^{++}][F^-]^2 = [Ca^{++}](2[Ca^{++}])^2 = 1/7 \times 10^{-10}$$

$$4[Ca^{++}]^3 = 1/7 \times 10^{-10}$$

$$[Ca^{++}] = 3/5 \times 10^{-4} M$$

و چون هر یون Ca^{++} حاصل شده در آب به ازای تجزیه هر مولکول CaF_2 است، لذا قابلیت انحلال کلسیم فلوئورید در آب خالص برابر با $3/5 \times 10^{-4}$ مول در لیتر می باشد. در اینجا این سؤال مطرح می رود که چرا غلظت یکی از یونها دو برابر شده و به توان ۲ می رسد. شکل ثابت تعادل است که این شرط را الزامی می نماید و نیز از رابطه شیمیایی می توان فهمید که الزاماً به ازای هر مولکول کلسیم فلوئورید که در آب حل می شود یک یون کلسیم و دو یون F^- به وجود می آید و لذا در رابطه ثابت تعادل ضرایب توان قرار می گیرند و نیز چون به ازای غلظت F^- غلظت Ca^{++} را قرار می دهیم، لذا به صورت $[2Ca^{++}]^2$ خواهد بود.

برای دریافتن اهمیت حاصلضرب انحلالی جالب است که قابلیت انحلال نقره کلرید را در محلولی از نقره نیترات به غلظت $0/1 M$ (مولار) محاسبه کنیم: در آب خالص مقداری نقره کلرید حل کنید، به نحوی که محلول اشباع شده ای به وجود آید و مقداری از نقره کلرید هم در ته ظرف رسوب کند، در این حالت محلول در حال تعادل است و غلظت یونهای نقره و کلر در داخل محلول مقدار ثابتی است، سپس بر روی این محلول نقره نیترات اضافه کنید تا غلظت نقره نیترات برابر با $0/1$ مولار شود. نقره نیترات به خوبی در آب حل می شود:



افزایش نقره نیترات سبب بالا بردن غلظت یونهای Ag^+ در محلول می شود و در واقع مخالفتی است که با سیستم تعادلی انحلال نقره کلرید شده است.



بنابر اصل لوشاتلیه، واکنش تعادلی با این افزایش غلظت مخالفت می‌کند، در نتیجه واکنش تعادلی از راست به چپ تغییر محل می‌دهد تا این مخالفت را برطرف کند، بنابراین AgCl رسوب خواهد کرد و در نتیجه قابلیت انحلال نقره کلرید در محلول 0.1 مولار نقره نیترات خیلی کمتر از قابلیت انحلال آن در آب خالص است. برای اثبات این حقیقت و محاسبه قابلیت انحلال نقره کلرید در محلول نقره نیترات به‌طور کمی، باید غلظت یونهای کلر موجود در محلول AgNO_3 0.1 مولار و اشباع شده از نقره کلرید را اندازه گرفت. برای محاسبه غلظت یونهای کلر می‌توان از رابطه حاصلضرب انحلالی استفاده کرد (به شرط اینکه غلظت یونهای نقره مشخص باشد).

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_{sp}}{[\text{Ag}^+]}$$

برای غلظت یونهای نقره می‌توان چنین نوشت:

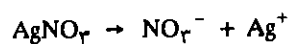
$$[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}^+] \text{ حاصل از نقره نیترات}$$

دومین قسمت طرف راست تساوی فوق محدود است به مقدار $1/7 \times 10^{-5}$ مولار در لیتر. یعنی غلظت یونهای نقره در محلول اشباع شده از AgCl در آب خالص، زیرا همانطور که قبلاً محاسبه شد:

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+]^2 = 2/8 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+] = 1/7 \times 10^{-5}$$

و حال آنکه قسمت اول طرف راست تساوی فوق یعنی غلظت Ag^+ حاصل از نقره نیترات برابر با 0.1 مول است، زیرا نقره نیترات کاملاً تفکیک می‌شود. بنابراین می‌توان نوشت:



$$[\text{Ag}^+] \cong 0.1 + 1/7 \times 10^{-5}$$

در نتیجه با صرفنظر کردن از مقدار $1/7 \times 10^{-5}$ در مقابل 0.1 می‌توان نوشت:

$$[\text{Ag}^+] \cong 0.1 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_{sp}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{2/8 \times 10^{-10}}{0.1}$$

$$[\text{Cl}^-] = 2/8 \times 10^{-9} \text{ M}$$

این مقدار عبارتست از تعداد مولهای نقره کلرید حل شده در یک لیتر محلول، و در نتیجه همانطور که مشاهده می‌شود قابلیت انحلال نقره کلرید در محلول نیترات نقره 0.1 M به مقدار زیاد کاهش یافته است. از طرف دیگر تقریبی که در محاسبه فوق در نظر گرفته شد، به مراتب کوچکتر از مقدار $1/7 \times 10^{-5}$ است، زیرا عدد فوق که مشخص‌کننده غلظت یونهای نقره حاصل از نقره کلرید است، مربوط به حالتی است که نقره کلرید را در آب خالص حل

الزاماً به ازای هر مولکول کلسیم فلوئورید که در آب حل می‌شود یک یون کلسیم و دو یون F^- به وجود می‌آید و لذا در رابطه ثابت تعادل ضرایب توان قرار می‌گیرند.

کرده باشیم، و الا در محلول نقره نیترات، غلظت یونهای نقره حاصل از نقره کلرید در حدود $2/8 \times 10^{-9}$ مول در لیتر است و لذا جا داشت که از آن در مقابل $0/1$ صرفنظر کنیم.

برای آنکه مطالب فوق روشنتر شود مثالی دیگر را در نظر می گیریم. قابلیت انحلال CaF_2 را ابتدا در محلول $0/1$ مولار $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ و سپس در محلول $0/1$ مولار NaF محاسبه کنید. ۱. انحلال CaF_2 در محلول $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: در این حالت غیر ممکن است بتوان گفت که قابلیت انحلال کلسیم فلوئورید برابر با غلظت Ca^{++} است، زیرا قسمت اعظم Ca^{++} حاصل از انحلال کلسیم نیترات است نه از CaF_2 ، باوجود این باید در نظر داشت که در محلول منحصرأ CaF_2 منبع تولید یونهای F^- است، بنابراین قابلیت انحلال کلسیم فلوئورید عبارتست از:

$$\text{CaF}_2 \text{ قابلیت انحلال} = \frac{1}{4} [\text{F}^-]$$

مسأله پیدا کردن غلظت یونهای فلوئورید $[\text{F}^-]$ در حال تعادل است و اگر غلظت یونهای کلسیم را در محلول بشناسیم، می توان نوشت:

$$[\text{Ca}^{++}] [\text{F}^-]^2 = K_{sp}$$

$$[\text{F}^-] = \left(\frac{K_{sp}}{[\text{Ca}^{++}]} \right)^{1/2}$$

برای محاسبه غلظت یونهای کلسیم می توان نوشت:

$$[\text{Ca}^{++}] = [\text{Ca}^{++}] \text{ نیترات} + [\text{Ca}^{++}] \text{ حاصل از کلسیم نیترات}$$

در آغاز این فصل مشاهده شد که غلظت یونهای کلسیم حاصل از CaF_2 حل شده در آب خالص عبارت است از $3/5 \times 10^{-4} \text{ M}$. بنابه اصل لوشاتلیه، می دانیم که در محلول حاوی کلسیم نیترات $0/1$ مولار، قابلیت انحلال کلسیم فلوئورید کمتر شده و بنابراین غلظت یونهای کلسیم حاصل از CaF_2 به مراتب کمتر از مقدار $3/5 \times 10^{-4} \text{ M}$ است، بنابراین می توان به سهولت از غلظت یونهای کلسیم حاصله از CaF_2 در مقابل $0/1$ (غلظت یونهای کلسیم حاصل از نیترات) صرفنظر کرد.

$$[\text{Ca}^{++}] = 0/1 + \epsilon \quad \epsilon < 3/5 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Ca}^{++}] \cong 0/1$$

$$[\text{F}^-] = \left(\frac{K_{sp}}{[\text{Ca}^{++}]} \right)^{1/2} = \left(\frac{1/7 \times 10^{-10}}{0/1} \right)^{1/2} = 4/1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

و چون قابلیت انحلال کلسیم فلوئورید برابر با $\frac{1}{4} [\text{F}^-]$ است، لذا:

$$\text{CaF}_2 \text{ قابلیت انحلال کلسیم فلوئورید} = \frac{1}{4} [\text{F}^-] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

نتیجه اینکه قابلیت انحلال CaF_2 در محلول حاوی کلسیم نیترات به مقدار بسیار زیاد نقصان یافته و نیز تقریبی که در مورد صرفنظر کردن ϵ در مقابل $0/1$ نموده بودیم به جا بوده است، زیرا که $\epsilon = 2 \times 10^{-5}$ می باشد.

۲. حال قابلیت انحلال CaF_2 را در محلول $0/1 \text{ M NaF}$ حساب می کنیم، در این حالت قابلیت انحلال CaF_2 را می توان برابر با غلظت $[\text{Ca}^{++}]$ موجود در محلول در نظر گرفت، زیرا منبع تولید یونهای Ca^{++} منحصرأ کلسیم فلوئورید می باشد.

عیناً شبیه حالت قبل باید غلظت یونهای F^- حاصله از دو منبع مختلف را اندازه گرفت.

حاصل از کلسیم فلوئورید $[F^-] +$ حاصل از سدیم فلوئورید $[F^-] = [F^-]$

$$[F^-] = 0.1 + \epsilon \quad \epsilon < \sqrt{1 \times 10^{-4}}$$

از ϵ در مقابل 0.1 صرفنظر نموده لذا:

$$[F^-] \approx 0.1$$

به کمک رابطه ثابت تعادل می توان نوشت:

$$[Ca^{++}] = \frac{K_{sp}}{[F^-]^2} = \frac{1/V \times 10^{-10}}{(0.1)^2} = 1/V \times 10^{-8} M$$

بنابراین قابلیت انحلال CaF_2 در محلول $0.1 M$ NaF عبارتست از $1/V \times 10^{-8} M$ و باز در اینجا مقدار $\epsilon = 1/V \times 10^{-8} M$ واقعاً در مقابل 0.1 بسیار ناچیز بوده و جایز بود که از آن صرفنظر کنیم.

این مثالها نشان دادند که چگونه می توان به کمک حاصلضرب انحلالی، قابلیت انحلال یک نمک را در محلول یکی از یونهاش محاسبه نمود.

ب) رسوب دادن انتخابی Selective Precipitation

در عملیات تجزیه شیمیایی، مخصوصاً در محاسبات کیفی و یا کمی، اغلب لازم است که از اختلاف قابلیت انحلال دو نمک استفاده نموده و منحصرأ یکی از دو نمک را رسوب داده به نحوی که نمک دیگر در محلول باقی بماند. در اینجا نیز محاسبه به کمک حاصلضرب انحلالی انجام می گیرد و این محاسبات به ما نشان می دهند که این روش تا چه اندازه دقیق می باشد، برای روشن شدن مطلب مثالهای زیر را در نظر می گیریم:

مثال اول: محلولی است متشکل از $[Cl^-] = 0.1 M$ و $[CrO_4^{--}] = 0.01 M$

با افزایش محلولی از $AgNO_3$ می خواهیم یونهای کلر را به صورت $AgCl$ رسوب داده و یونهای CrO_4^{--} را در محلول باقی بگذاریم. بنابر حاصلضرب انحلالی داریم:

$$[Ag^+][Cl^-] = 2/8 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^+]^2 [CrO_4^{--}] = 1/9 \times 10^{-12}$$

$AgCl$ و Ag_2CrO_4 نمکهای کم محلول می باشند. موقعی که یون نقره (Ag^+) به محلول شامل Cl^- و CrO_4^{--} اضافه می کنیم چه اتفاق می افتد؟

برای جواب کافی است که مفهوم حاصلضرب انحلالی را بخوبی درک کرده باشیم. حاصلضرب انحلالی عبارتست از عددی که منحصرأ تابع دما بوده و حاصلضرب غلظت یونها در محلول هرگز نمی تواند از آن بیشتر شود. اگر حاصلضرب $[Ag^+][Cl^-]$ بیشتر از $2/8 \times 10^{-10}$ باشد، سیستم در حال تعادل نبوده و $AgCl$ باید رسوب نماید. از طرف دیگر حاصلضرب $[Ag^+][Cl^-]$ ممکن است کمتر از مقدار $2/8 \times 10^{-10}$ باشد و این در حالتی است که مقدار کلرید حل شده کمتر از $1/V \times 10^{-5} M$ است.

بنابراین در ضمن افزایش Ag^+ بر روی محلولی از Cl^- ، رسوب $AgCl$ زمانی ظاهر می شود که حاصلضرب $[Ag^+][Cl^-] = K_{sp}$ باشد. در مثال حاضر، $AgCl$ موقعی رسوب

حاصلضرب انحلالی عبارتست از عددی که منحصرأ تابع دما بوده و حاصلضرب غلظت یونها در محلول هرگز نمی تواند از آن بیشتر شود.

خواهد کرد که غلظت یونهای نقره به صورت زیر باشد:

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp}}{[Cl^-]} = \frac{2/8 \times 10^{-10}}{0/1} = 2/8 \times 10^{-9} M$$

و با دلایلی مشابه به این نتیجه می‌رسیم که Ag_2CrO_4 موقعی رسوب می‌کند که غلظت یون

$$[Ag^+]^2 = \frac{K_{sp}}{[CrO_4^{2-}]} = \frac{1/9 \times 10^{-12}}{0/01}$$

نقره برابر با:

$$[Ag^+] = 1/4 \times 10^{-5} M \text{ باشد.}$$

حال می‌خواهیم ببینیم که با افزایش یون نقره به مخلوط $0/1 M$ Cl^- و $0/1 M$ CrO_4^{2-} چه اتفاق می‌افتد. قبل از اینکه غلظت یونهای نقره به $2/8 \times 10^{-9} M$ نرسد رسوبی تشکیل نخواهد شد. موقعی که غلظت یونهای نقره به مقدار فوق رسید، $AgCl$ شروع به رسوب کردن می‌کند و به تدریج افزایش یونهای نقره سبب رسوب بیشتر $AgCl$ خواهد شد، ولی Ag_2CrO_4 رسوب نخواهد کرد زیرا باید غلظت یونهای نقره برابر با $1/4 \times 10^{-5} M$ باشد. موقعی Ag_2CrO_4 رسوب خواهد کرد که غلظت یونهای کلر در محلول برابر با:

$$[Cl^-] = \frac{K_{sp}}{[Ag^+]} = \frac{2/8 \times 10^{-10}}{1/4 \times 10^{-5}}$$

$$[Cl^-] = 2 \times 10^{-5} M$$

باشد. بنابراین، نتیجه می‌گیریم که نقره کرمات زمانی رسوب می‌نماید که عملاً یونهای کلر به‌طور کامل رسوب کرده‌اند، این است که نقره کرمات به عنوان معرف در عمل تیتراسیون یون کلر به کمک یونهای نقره به کار برده می‌شود، زیرا رنگ یون کرمات در محلول آبی زرد روشن و حال آنکه رسوب کرمات نقره قرمز تیره می‌باشد و همانطور که محاسبه شد موقعی نقره کرمات رسوب می‌کند که عملاً یون کلر در محلول وجود ندارد، لذا با پیدایش رسوب آجری رنگ متوجه می‌شویم که عمل تیتراسیون خاتمه یافته است. به عنوان مثال دیگر برای کاربرد رسوب دادن انتخابی در شیمی تجزیه، جدا کردن Zn^{++} و Fe^{++} را به وسیله عمل رسوب دادن به کمک سولفید بیان می‌نماییم.

مثال دوم: حاصلضرب انحلالی برای روی سولفید و آهن سولفید به ترتیب عبارتست از:

$$[Zn^{++}][S^{--}] = 4/5 \times 10^{-22}$$

$$[Fe^{++}][S^{--}] = 1 \times 10^{-19}$$

مشاهده می‌شود که ZnS به مراتب کم محلول‌تر از FeS است، بنابراین در محلولی که شامل یونهای Fe^{++} و Zn^{++} به غلظت $0/1$ مولار می‌باشد، می‌توان ZnS را به‌طور کمی رسوب داده به نحوی که Fe^{++} آزادانه در محلول باقی بماند. برای اجتناب از رسوب دادن FeS و بنابر حاصلضرب انحلالی FeS می‌توان محاسبه کرد که غلظت یونهای S^{--} باید کمتر از مقدار زیر باشد:

$$[S^{--}][Fe^{++}] = K_{sp} = 1 \times 10^{-18}$$

$$[S^{--}] = \frac{K_{sp}}{[Fe^{++}]} = \frac{1 \times 10^{-18}}{0/1} = 10^{-18} M$$

با توجه به ارزش K_{sp} در مثال اول و دوم. در مثال اول نمک محلول‌تر یعنی $(AgCl)$ رسوب می‌کند نه (Ag_2CrO_4) و در مثال دوم برعکس نمک کم محلول‌تر یعنی (ZnS) رسوب می‌کند نه (FeS) . چرا؟ آیا دلیل آنرا فهمیدید؟

بنابراین لحظه‌ای که غلظت یونهای S^{2-} برابر با 10^{-18} مولار است، آهن سولفید رسوب خواهد کرد. برای اینکه آهن رسوب نکند و برای اطمینان بیشتر باید سعی کرد که غلظت یونهای S^{2-} بیشتر از 10^{-19} مولار نباشد، در این غلظت عمل رسوب‌گیری روی سولفید کامل می‌باشد و با یک محاسبه ساده می‌توان پی برد که در این لحظه غلظت یونهای Zn^{++} باقی‌مانده در محلول بسیار ناچیز و برابر با:

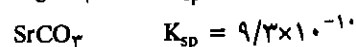
$$[Zn^{++}] = \frac{K_{sp}}{[S^{2-}]} = \frac{4/5 \times 10^{-22}}{1 \times 10^{-19}} = 4/5 \times 10^{-5} M$$

یعنی $4/5 \times 10^{-5}$ مولار است، در نتیجه به این ترتیب می‌توان عمل جدا کردن این دو یون را به خوبی و با دقتی بسیار زیاد انجام داد.

پ) رسوب دادن انتخابی با کنترل PH محلول

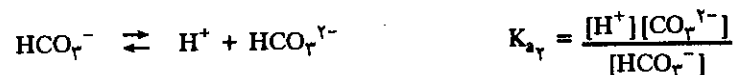
Selectively precipitating by the control of PH

با کنترل PH محلول می‌توان برخی از یونها را به صورت کمی رسوب داده و برخی دیگر را در محلول نگه داشت. به عنوان مثال برای جدا کردن فلزاتی از کربنات آنها مثلاً کربنات فلزات قلیایی خاکی نظیر منیزیم و استرانسیم که حاصلضرب انحلالی آنها در آب عبارتست از:



در مورد محلول این دو ترکیب در آب می‌توان نمک کم محلولتر یعنی کربنات استرانسیم ($SrCO_3$) را به نحو انتخابی با کنترل غلظت CO_3^{2-} (که برای این کار مجبور به کنترل غلظت H^+ یا PH هستیم) در محلول رسوب داد.

واکنشهای تفکیک اسید فرضی $H_2CO_3^*$ به صورت تعادلی است:



K_{a1} و K_{a2} به ترتیب ثابت تفکیک این دو اسید می‌باشد که ارزش آنها به ترتیب عبارتست از: $K_{a1} = 4/3 \times 10^{-7}$ و $K_{a2} = 5/6 \times 10^{-11}$ اگر دو واکنش فوق را با هم جمع جبری کنیم واکنش مجموع عبارتست از:



برطبق اصل لوشاتلیه اگر غلظت یون H^+ در محلول اضافه شود واکنشهای فوق از راست به

۱. اسید کربنیک به صورت $H_2CO_3^*$ را اسید فرضی گوئیم چون به صورت آزاد وجود ندارد و آنرا فقط در محلولها و آنهم به فرمول $(CO_2 + H_2O)$ می‌توان شناخت. کاربرد آن در معادلات شیمیایی اشکالی ایجاد نمی‌کند زیرا:



چپ پیش خواهند رفت و نیز همانطور که در همین فصل (۸-۱) گفته شد، اگر دو واکنش تعادلی را باهم جمع کنیم ثابت تعادل واکنش مجموع برابر حاصلضرب ثابت تعادل هریک از واکنشها خواهد بود.

$$K_a = K_{a_1} \times K_{a_2} \quad \text{از آنجا:}$$

$$K_a = (4/3 \times 10^{-7}) \times (5/6 \times 10^{-11})$$

$$K_a = 2/4 \times 10^{-17} \quad (2)$$

حال می‌خواهیم ببینیم در محلولی متشکل از ۰/۱ M یونهای Mg^{2+} و ۰/۱ M یونهای Sr^{2+} (مثلاً املاح کلرید یا نیترات آنها) در چه غلظتی از یونهای H^+ یا PH می‌توان این یونها را از هم جدا نمود. البته با فرض اینکه غلظت H_2CO_3 یا بهتر بگوییم غلظت CO_2 در محلول از ۰/۰۵ مولار تجاوز نکند.

حاصلضرب انحلالی (K_{sp}) منیزیم و استرانسیم کربنات عبارتست از:

$$K_{sp} = [Mg^{2+}] [CO_3^{2-}] = 3/5 \times 10^{-8}$$

$$K_{sp} = [Sr^{2+}] [CO_3^{2-}] = 9/3 \times 10^{-10}$$

همانطور که از اعداد فوق نتیجه می‌شود، منیزیم کربنات محلولتر از استرانسیم کربنات است. موقعی که غلظت یون کربنات در محلول برابر با:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_{sp}}{[Mg^{2+}]} = \frac{3/5 \times 10^{-8}}{0/1} = 3/5 \times 10^{-7} \text{ M}$$

اولین ذره رسوب منیزیم کربنات ظاهر خواهد شد. پس تا زمانی که غلظت یون کربنات در محلول به $3/5 \times 10^{-7}$ مولار نرسیده است منیزیم رسوب نخواهد کرد. بنابراین نباید بگذاریم که غلظت یون کربنات در محلول به این مقدار برسد. اولین ذره رسوب استرانسیم کربنات موقعی ظاهر می‌شود که غلظت یون کربنات در محلول برابر با:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_{sp}}{[Sr^{2+}]} = \frac{9/3 \times 10^{-10}}{0/1}$$

$$[CO_3^{2-}] = 9/3 \times 10^{-9}$$

پس غلظت یون کربنات در محلول باید از این مقدار بیشتر باشد تا یونهای استرانسیم رسوب کنند.

حال می‌خواهیم بدانیم غلظت $[H^+]$ در محلول به ازاء غلظت یونهای کربنات موقع ظهور اولین ذره منیزیم و یا استرانسیم کربنات چه مقدار است. بنابه رابطه (۱):

$$[H^+]^2 = \frac{K_a \times [H_2CO_3]}{[CO_3^{2-}]}$$

و چون فرض کردیم که غلظت $[H_2CO_3]$ در محلول از ۰/۰۵ مولار نباید تجاوز کند و بنابه رابطه ۲ ارزش K_a را شناختیم، لذا غلظت $[H^+]$ در محلول در موقع ظهور اولین ذره رسوب

$$[H^+]^2 = \frac{2/4 \times 10^{-7} \times 0.5}{3/5 \times 10^{-7}} = 3/4 \times 10^{-12}$$

منیزیم کربنات عبارتست از:

$$[H^+] = 1/9 \times 10^{-6} M$$

و با توجه به اینکه PH عبارتست از $-\log H^+$ (در قسمت ۳-۸ مفصلتر در این باره صحبت خواهیم کرد) لذا در موقع ظهور اولین ذره رسوب منیزیم کربنات PH محلول عبارتست از:

$$PH = -\log[H^+] = -\log 1/9 \times 10^{-6}$$

$$PH = 5.72$$

از طرف دیگر محاسبه غلظت H^+ یا PH محلول در موقع ظهور اولین ذره رسوب استرانسیم کربنات عبارتست از:

$$[H^+]^2 = \frac{2/4 \times 10^{-17} \times 0.5}{9/3 \times 10^{-9}} = 1/3 \times 10^{-10}$$

$$[H^+] = 1/1 \times 10^{-5} M$$

$$PH = -\log [H^+] = -\log 1/1 \times 10^{-5}$$

$$PH = 4.96$$

بنابراین اگر PH محلول را بین ۴/۹۶ و کمتر از ۵/۷۲ ثابت نگه داریم فقط یونهای استرانسیم (Sr^{2+}) به صورت کربنات رسوب خواهند کرد و حال آنکه یونهای منیزیم (Mg^{2+}) در محلول باقی خواهند ماند.

$$K_{sp} = [Ba^{++}] [F^-]^2$$

$$K_{sp} = [Ba^{++}] (2[Ba^{++}])^2 = 4[Ba^{++}]^3 = 4(7/6 \times 10^{-3})^3$$

$$K_{sp} = 1/75 \times 10^{-6}$$

$$[F^-] = 2[Ba^{++}] = 2 \times 7/6 \times 10^{-3} = 1/52 \times 10^{-2} M$$

تمرین (۸-۲۱) محلول اشباع شده لانتان یدات $La(IO_3)_3$ در آب خالص در دست است. غلظت یونهای یدات $2/07 \times 10^{-3}$ مول در لیتر در $25^\circ C$ درجه سانتیگراد می باشد. غلظت یونهای La^{+3} چقدر است؟ حاصلضرب انحلالی لانتان یدات چیست؟



حل:

$$[IO_3^-] = 3[La^{+3}]$$

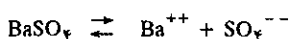
$$[La^{+3}] = \frac{1}{3}[IO_3^-] = \frac{1}{3} \times 2/07 \times 10^{-3}$$

$$[La^{+3}] = 6/9 \times 10^{-4} M$$

$$K_{sp} = [La^{+3}][IO_3^-]^3$$

$$K_{sp} = (6/9 \times 10^{-4}) (2/07 \times 10^{-3})^3$$

تمرین (۸-۱۹) به کمک اندازه گیری رسانایی الکتریکی باریوم سولفات، قابلیت انحلال این نمک برابر با $1/03 \times 10^{-3}$ مول در لیتر در $25^\circ C$ درجه سانتیگراد به دست آمده است. حاصلضرب انحلالی این نمک چقدر است؟



حل:

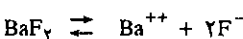
$$[Ba^{++}] = [SO_4^{--}] = \text{قابلیت انحلال سولفات باریوم}$$

$$[Ba^{++}] = [SO_4^{--}] = 1/03 \times 10^{-3} M$$

$$K_{sp} = [Ba^{++}][SO_4^{--}] = [Ba^{++}]^2 = (1/03 \times 10^{-3})^2$$

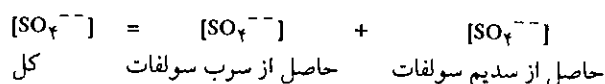
$$K_{sp} = 1/06 \times 10^{-6}$$

تمرین (۸-۲۰) مقداری باریوم فلوئورید را در آب خالص حل نموده تا محلول اشباعی حاصل گردد. در $25^\circ C$ درجه سانتیگراد، غلظت یونهای باریوم برابر با $7/6 \times 10^{-3}$ مول در لیتر است، حاصلضرب انحلالی این نمک و همچنین غلظت یونهای فلوئورید را در این محلول حساب کنید:



حل:

$$[F^-] = 2[Ba^{++}]$$



$$[\text{Pb}^{++}] = \frac{K_{sp}}{[\text{SO}_4^{--}] + 0.1}$$

همانطوری که دیدیم، غلظت یون Pb^{++} حاصل از سرب سولفات در آب خالص برابر $1/34 \times 10^{-4}$ مول در لیتر بود ولیکن غلظت یون Pb^{++} در محلول 0.1 M سدیم سولفات که یون مشترک با یون سولفات دارد، به مراتب کمتر از مقدار فوق بوده و لذا می توان از غلظت یون سولفات حاصل از سرب سولفات در مقابل 0.1 صرف نظر نماییم، در نتیجه داریم:

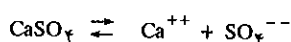
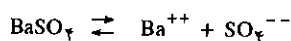
$$[\text{Pb}^{++}] = \frac{1/8 \times 10^{-8}}{[\text{SO}_4^{--}] + 0.1}$$

$$[\text{Pb}^{++}] \times 0.1 = 1/8 \times 10^{-8}$$

$$[\text{Pb}^{++}] = 1/8 \times 10^{-7} \text{ M}$$

قابلیت انحلال سرب سولفات در محلول 0.1 M سدیم سولفات

تمرین (۸-۲۳) به محلولی شامل 0.1 مول در لیتر یون Ca^{++} و 0.1 مول در لیتر یون Ba^{++} به تدریج سدیم سولفات جامد اضافه می نماییم، حاصل ضرب انحلالی CaSO_4 و BaSO_4 به ترتیب عبارتست از $2/4 \times 10^{-5}$ و $1/1 \times 10^{-10}$ ، غلظت یونهای سولفات در لحظه تشکیل اولین ذره رسوب چیست و این رسوب کدامست؟ غلظت یونهای باریم را در موقعی که اولین ذره CaSO_4 تشکیل می شود حساب کنید. آیا ممکن است Ca^{++} و Ba^{++} را به کمک روش رسوب دادن انتخابی از هم جدا کرد؟



$$K_{sp} = [\text{Ba}^{++}][\text{SO}_4^{--}] = 1/1 \times 10^{-10}$$

$$[\text{SO}_4^{--}] = \frac{K_{sp}}{[\text{Ba}^{++}]} = \frac{1/1 \times 10^{-10}}{0.1} = 1/1 \times 10^{-9} \text{ M}$$

غلظت یون سولفات در لحظه تشکیل اولین ذره رسوب باریم سولفات $1/1 \times 10^{-9}$ مولار است.

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{++}][\text{SO}_4^{--}] = 2/4 \times 10^{-5}$$

$$[\text{SO}_4^{--}] = \frac{K_{sp}}{[\text{Ca}^{++}]} = \frac{2/4 \times 10^{-5}}{0.1} = 2/4 \times 10^{-4} \text{ M}$$

غلظت یون سولفات در لحظه تشکیل اولین ذره رسوب کلسیم سولفات $2/4 \times 10^{-4}$ مولار است.

غلظت یون سولفات در لحظه تشکیل اولین ذره رسوب $1/1 \times 10^{-9} \text{ M}$ و این رسوب باریم سولفات می باشد.

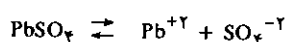
$$K_{sp} = 6/12 \times 10^{-12}$$

تمرین (۸-۲۲) حاصل ضرب انحلالی سرب سولفات برابر با $1/8 \times 10^{-8}$ می باشد. قابلیت انحلال سرب سولفات را در محلولهای زیر حساب کنید.

۱- در آب خالص

۲- در محلول سرب نیترات به غلظت 0.1 مول در لیتر

۳- در محلول سدیم سولفات به غلظت 0.1 مول در لیتر



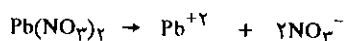
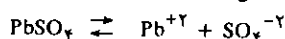
$$[\text{Pb}^{++}] = [\text{SO}_4^{--}] = \text{قابلیت انحلال سرب سولفات در آب خالص}$$

$$K_{sp} = [\text{Pb}^{++}][\text{SO}_4^{--}] = [\text{Pb}^{++}]^2$$

$$[\text{Pb}^{++}] = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1/8 \times 10^{-8}}$$

$$[\text{Pb}^{++}] = 1/34 \times 10^{-4} \text{ M}$$

قابلیت انحلال سرب سولفات در آب خالص



$$0.1 \text{ M} \quad 0.1 \text{ M} \quad 2 \times 0.1 \text{ M}$$

$$[\text{Pb}^{++}] = [\text{Pb}^{++}] + [\text{Pb}^{++}]$$

حاصل از سرب نیترات حاصل از سرب سولفات کل

$$K_{sp} = [\text{Pb}^{++}][\text{SO}_4^{--}]$$

$$[\text{SO}_4^{--}] = \frac{K_{sp}}{[\text{Pb}^{++}] + 0.1}$$



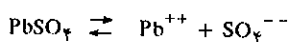
حاصل از سرب نیترات حاصل از سرب سولفات

غلظت یون Pb^{++} حاصل از سرب سولفات در آب خالص برابر با $\sqrt{K_{sp}}$ یعنی $1/34 \times 10^{-4} \text{ M}$ می باشد. ولیکن غلظت یون Pb^{++} در محلول 0.1 M سرب نیترات که یون مشترک با Pb^{++} دارد، به مراتب کمتر از مقدار فوق بوده و لذا می توان از غلظت یون سرب حاصل از سرب سولفات در مقابل 0.1 صرف نظر نماییم، در نتیجه داریم:

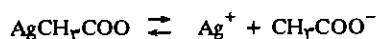
$$[\text{SO}_4^{--}] \times 0.1 = 1/8 \times 10^{-8}$$

$$[\text{SO}_4^{--}] = 1/8 \times 10^{-7} \text{ M}$$

قابلیت انحلال سرب سولفات در محلول 0.1 M سرب نیترات



$$0.1 \text{ M} \quad 2 \times 0.1 \text{ M} \quad 0.1 \text{ M}$$



$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

استات حاصل از نقره استات + استات حاصل از سدیم استات = کل

غلظت استات حاصل از نقره استات برابر است با:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{Ag}^+]$$

پس از قراردادن مقادیر مربوطه در معادله اخیر داریم:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.609 \times 10^{-2} + [\text{Ag}^+]$$

و از طرفی در مورد نقره استات داریم:

$$[\text{Ag}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-] = K_{sp}$$

در این معادله مقادیر مربوطه را قرار داده:

$$[\text{Ag}^+] (0.609 \times 10^{-2} + [\text{Ag}^+]) = 2 \times 10^{-3}$$

$$[\text{Ag}^+]^2 + 0.609 \times 10^{-2} [\text{Ag}^+] - 2 \times 10^{-3} = 0$$

نتیجه یک معادله درجه دوم است که دو جواب برای $[\text{Ag}^+]$ به دست می‌دهد که، جواب مثبت آن را قبول می‌نماییم لذا:

$$[\text{Ag}^+] = 0.275 \times 10^{-2} \text{ mole/lit}$$

غلظت Ag^+ باقی‌مانده در محلول

تمرین (۸-۲۶) برای شروع رسوب کبالت هیدراکسید دو ظرفیتی از محلول کبالت سولفات دو ظرفیتی که شامل یک میلی‌گرم در لیتر یون Co^{++} می‌باشد، چه غلظتی از OH^- لازم است؟

$$K_{sp}\text{Co}(\text{OH})_2 = 2 \times 10^{-16}$$

تمرین (۸-۲۷) در یک آزمایش رسوب BaSO_4 با ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر شسته شده و در آزمایش دیگر رسوب BaSO_4 با ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول H_2SO_4 به غلظت ۰/۱ M شستشو داده شده، مقدار BaSO_4 را که در هر آزمایش حل می‌شود محاسبه کنید (به فرض اینکه محلول شستشو در هر دو حالت اشباع شده از BaSO_4 است).

$$K_{sp}\text{BaSO}_4 = 1/0.8 \times 10^{-10}$$

تمرین (۸-۲۸) به ۲۰۰ میلی‌لیتر محلولی که متشکل از ۰/۲ مول در لیتر یون CrO_4^{--} و ۰/۱ مول در لیتر یون SO_4^{--} است، به تدریج استرانسیم کلرید جامد اضافه می‌نماییم.

(A) در چه غلظتی از Sr^{++} اولین ذره رسوب استرانسیم کرمات تشکیل می‌شود.

(B) در چه غلظتی از Sr^{++} اولین ذره رسوب استرانسیم سولفات تشکیل خواهد شد.

$$K_{sp}\text{SrCrO}_4 = 3/6 \times 10^{-5}$$

(C) اولین ذره رسوب کدام است.

$$K_{sp}\text{SrSO}_4 = 3/2 \times 10^{-7}$$

$$K_{sp} = [\text{Ba}^{++}] [\text{SO}_4^{--}] = 1/1 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ba}^{++}] = \frac{K_{sp}}{[\text{SO}_4^{--}]} = \frac{1/1 \times 10^{-10}}{2/4 \times 10^{-4}} = 4/5 \times 10^{-7} \text{ M}$$

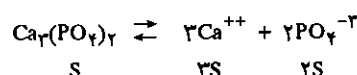
غلظت یون باریم در لحظه تشکیل اولین ذره رسوب کلسیم سولفات $4/5 \times 10^{-7}$ مولار است.

چون غلظت اولیه یون باریم ۰/۱ M و در ابتدای تشکیل اولین ذره رسوب کلسیم سولفات برابر $4/5 \times 10^{-7} \text{ M}$ گشته است، لذا می‌توان گفت تمام یونهای باریم رسوب نموده و می‌توان مخلوط یونهای Ba^{++} و Ca^{++} را به کمک روش رسوب انتخابی از همدیگر جدا نمود.

تمرین (۸-۲۴) حاصلضرب انحلالی نمکهای کم محلول زیر را که قابلیت انحلال آنها برحسب گرم در لیتر داده شده است، حساب کنید. جرم کلسیم فسفات ۳۱۲ و جرم منیزیم فلوئورید ۶۲ است.

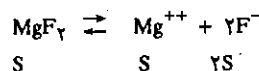
$$S_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 2/5 \times 10^{-2} \text{ g/lit}$$

$$S_{\text{MgF}_2} = 8/7 \times 10^{-2} \text{ g/lit}$$



$$K_{sp} = [\text{Ca}^{++}]^3 [\text{PO}_4^{--}]^2 = (3S)^3 (2S)^2 = 10.8(S)^5$$

$$K_{sp} = 10.8 \times \left(\frac{2/5 \times 10^{-2}}{312} \right)^5 = 3/56 \times 10^{-22} \text{ (mole/lit)}^5$$



$$K_{sp} = [\text{Mg}^{++}] \times [\text{F}^-]^2 = (S)(2S)^2 = 4(S)^3$$

$$K_{sp} = 4 \times \left(\frac{8/7 \times 10^{-2}}{62} \right)^3 = 7/88 \times 10^{-12} \text{ mole}^3/\text{lit}^3$$

تمرین (۸-۲۵) اگر ۰/۰۵ گرم NaCH_3COO را به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول اشباع شده نقره استات اضافه کنیم، غلظت Ag^+ که در محلول باقی می‌ماند چیست؟

$$K_{sp}\text{AgCH}_3\text{COO} = 2 \times 10^{-2}$$

$$\text{Na} = 23 \quad \text{C} = 12 \quad \text{O} = 16 \quad \text{H} = 1$$

$$n = \frac{W}{M} = \frac{0.05}{82} \text{ میلی لیتر ۱۰۰ سدیم استات در ۱۰۰ میلی لیتر}$$

$$\frac{0.05}{82} \times \frac{1000}{100} = 0.609 \times 10^{-2}$$

مولاریته یا تعداد مولهای سدیم استات در لیتر



$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.609 \times 10^{-2}$$

غلظت استات حاصل از سدیم استات

۳-۸ تعادلات یونی کمپلکس‌ها

Complex ion Equilibria

مقدمه: در فصل هفتم کمپلکس‌های هیدراته را شناختیم، یونهای نظیر Cu^{2+} ، CO^{2+} ، Fe^{2+} و یا Ag^+ می‌توانند با ترکیباتی نظیر آمونیاک یا یونهای سیانید (CN^-) و یا یون تیوسولفات $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ کمپلکسهایی شبیه آنچه با آب تشکیل می‌دادند ایجاد کنند. و دیدیم که افزایش آمونیاک بر روی کمپلکس هیدراته $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ کمپلکس آبی تیره کاملاً مشخص $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ را به وجود می‌آورد و نیز همین عمل به کمک افزایش یونهای سیانید مثلاً افزودن محلولی از پتاسیم سیانید بر روی محلول مس سولفات منجر به تولید کمپلکس مس تترا سیانید $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ می‌شود. یونهای نقره نیز با یونهای سیانید و یا مولکولهای آمونیاک یا یون تیوسولفات کمپلکسهایی می‌دهد، منتهی عدد کوردیناسیون یا تعداد لیکاندها کمتر است.

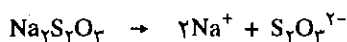
چون مطالعه تعادلات یونی در محلولهای آبی را با تعادل یونی نقره کلرید شروع کردیم، در اینجا نیز این بخش را با تعادل یونهای کمپلکس نقره آغاز می‌کنیم. همانطور که دیدیم افزایش یون کلر به محلولی از نقره نیترات رسوب سفید رنگ نقره کلرید را ایجاد می‌کند.



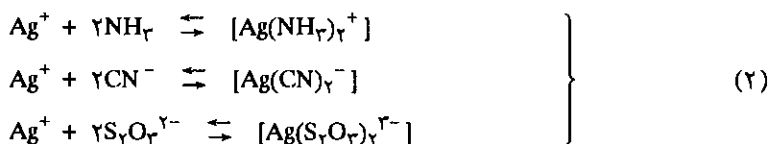
اگر به این محلول قبل یا بعد از افزایش یونهای کلر، آمونیاک (NH_3) یا یونهای سیانید (CN^-) مثلاً پتاسیم سیانید:



و یا محلولی از سدیم تیوسولفات ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$):



اضافه کنیم، رسوب سفید رنگ نقره کلرید یا ظاهر نمی‌شود و یا اگر وجود دارد بعد از افزایش یونهای فوق از بین می‌رود. وجود مولکول NH_3 و یا یونهای CN^- و یا $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ در محلول تعادل (۱) را به هم زده و تعادل جذبی با به وجود آوردن کمپلکسی با یونهای نقره تشکیل می‌دهند.



یونهای داخل کرشه را یونهای کمپلکس گویند. Ag در مرکز و NH_3 یا CN^- و یا $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ را لیکاند نامند. در واقع تشکیل کمپلکس مانع انجام واکنش (۱) از چپ به راست شده است (اگر لیکاندها قبلاً در محلول وجود داشته‌اند). و یا اگر لیکاندها بعداً اضافه شده‌اند طبق اصل لوشاتلیه با درگیر کردن یونهای نقره در کمپلکس واکنش را از راست به چپ تا انحلال کامل رسوب نقره کلرید پیش می‌برند.

تشکیل کمپلکس‌های فوق مانند تمام واکنشهای تعادلی، دارای ثابت تعادلی است که آنرا ثابت تشکیل K_{form} (Formation Constant) و یا ثابت پایداری (Stability Constant) گویند. ثابت واکنش معکوس و یا تجزیه کمپلکس را ثابت ناپایداری K_{inst} (Instability Constant) گویند که نسبت عکس با ثابت تشکیل دارد $K_{form} = \frac{1}{K_{inst}}$.

در جدول (۸-۲) ثابت پایداری و ثابت ناپایداری چند یون کمپلکس داده شده است. همانطور که از این جدول نتیجه می‌شود ثابتهای تشکیل K_{form} این کمپلکس‌ها اعداد بی‌نهایت بزرگی از 10^7 تا 10^{41} است که کوچکترین آنها همین کمپلکس یون نقره با آمونیاک است که معادل با $1/7 \times 10^7$ است. مفهوم ثابت تعادل را قبلاً شناختید و تعجب‌آور نخواهد بود اگر بگوییم در کمپلکس اخیر نسبت فراورده $[Ag(NH_3)_2]^+$ به ماده اولیه یعنی $[Ag^+][NH_3]^2$ در لحظه تعادل 17 میلیون مرتبه بیشتر است.

Complex Ion	K_{inst}	K_{form}
AlF_6^{3-}	1.5×10^{-20}	6.7×10^{19}
$Cd(CN)_4^{2-}$	1.3×10^{-17}	7.7×10^{16}
$Co(NH_3)_6^{2+}$	1.3×10^{-5}	7.7×10^4
$Co(NH_3)_6^{3+}$	2.0×10^{-34}	5.0×10^{33}
$Cu(NH_3)_4^{2+}$	2.1×10^{-13}	4.8×10^{12}
$Cu(CN)_2^-$	1.0×10^{-16}	1.0×10^{16}
$Fe(CN)_6^{4-}$	1.0×10^{-35}	1.0×10^{35}
$Fe(CN)_6^{3-}$	1.1×10^{-42}	9.1×10^{41}
$Ni(NH_3)_6^{2+}$	1.1×10^{-8}	9.1×10^7
$Ni(NH_3)_6^{2+}$	2.0×10^{-9}	5.0×10^8
$Ag(NH_3)_2^+$	6.0×10^{-8}	1.7×10^7
$Ag(CN)_2^-$	1.9×10^{-19}	5.3×10^{18}
$Zn(OH)_4^{2-}$	3.6×10^{-16}	2.8×10^{15}

جدول (۸-۲) ثابت ناپایداری K_{inst} و ثابت تشکیل K_{form} در $25^\circ C$ درجه سانتیگراد برای چند کمپلکس

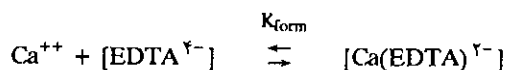
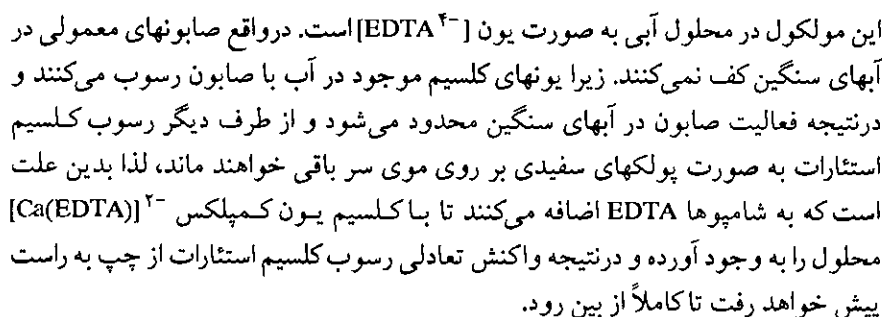
الف) یونهای کمپلکس و قابلیت انحلال:

Complex ions and solubility

همانطور که دیدیم افزایش آمونیاک بر روی محلول اشباع شده نقره کلرید باعث انحلال رسوب شده و محلول بی‌رنگی باقی می‌ماند. مکانیسم انحلال را شرح دادیم و متوجه شدیم به علت درگیر شدن اتمهای نقره در کمپلکس و در نتیجه کم شدن غلظت نقره در محلول که سرانجام منجر به تفکیک کامل رسوب نقره کلرید می‌شود. و این بدان علت است که یون نقره آزاد در کمپلکس وجود ندارد، مجموعه نقره و مولکولهای آمونیاک یون واحدی را تشکیل داده‌اند که به صورت یون کمپلکس $[Ag(NH_3)_2]^+$ مشخص می‌شود. خاصیت کمپلکس شونده کاتیونها و آنیونها در صنعت شیمی و در شیمی تجزیه موارد استعمال فراوان دارد. که در اینجا سه مورد آنرا بیان می‌کنیم.

۱) افزایش E.D.T.A در شامپوها:

E.D.T.A عبارتست از اتیلن دی‌آمین تترااستیک اسید، به فرمول:



و با توجه به اینکه $K_{sp} \gg K_{form}$ است بنابراین رسوب کلسیم صابون تشکیل نمی شود.

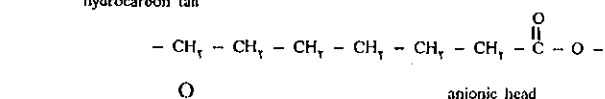
معلومات عمومی

صابون و شوینده‌ها

شوینده‌های سنتزی مشابه املاح اسیدهای چرب صابون، در صنعت تهیه کرده‌اند که به صورت پودرهای مختلف در بازار عرضه می‌شود. اختلاف این شوینده‌ها با صابون اینست که آنها را به‌طور سنتزی از موادی دیگر غیر چربی حیوانی ساخته‌اند. به عنوان مثال یک نمونه از آنها نمک سدیم الکیل بنزن سولفونات

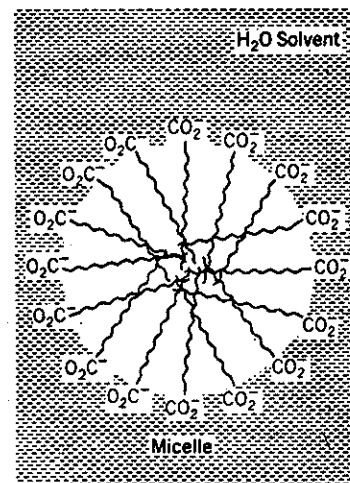
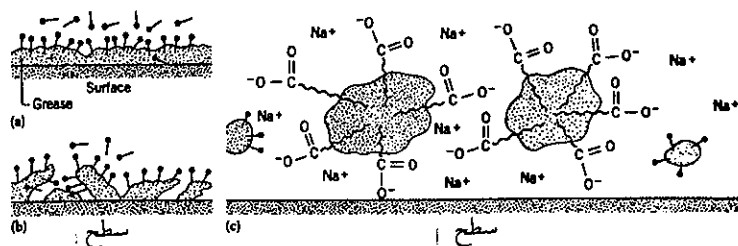
$$\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$$

hydrocarbon tail



سر این مولکول آنیون کربوکسیلات ($(\text{anionic head})-(\text{C}=\text{O})^-$) است که آب دوست (Hydrophilic) و محلول در آبست و دنباله مولکول (hydrocarbon tail) زنجیر طولی هیدروکربور ($\text{C}_{17}\text{H}_{34}$) است که مشابه سایر هیدروکربورهای که از نفت یا مواد دیگر به دست می‌آیند غیرمحلول در آبست. از اینرو آنرا آب گریز (Hydrophobic) گویند. ملح سدیم این آنیون را به عنوان صابون می‌شناسیم. اگر سختی آب زیاد باشد کلسیم استنارات تشکیل می‌شود که غیرمحلول در آب و

کلسیم دارد، کف می‌کند و سختی آب مانع عمل شویندگی آن نمی‌باشد.



شکل (۱) تشکیل میسل Micelle

شکل (۲) عمل کرد صابون بر روی چربی‌های چسبیده به سطح پوست دست یا بر روی پارچه.

(a) دنباله هیدروکربور آنیون استنارات چربی را در خود حل می‌کند. (b) لکه چربی به تدریج شکسته و به قطعات بسیار ریزی شبیه سرسجاق تقسیم می‌شود. (c) تکه‌های بسیار ریز چربی که به کمک صابون به صورت کلوئیدی درآمده‌اند معلق در حلال قرار می‌گیرند و دنباله‌های هیدروکربوری اسید چرب در آنها ادغام می‌گردد و مجموعه‌ای با بار مشابه به صورت معلق در محلول تشکیل می‌دهند. در اطراف این مجموعه که بار منفی دارد کاتیونهای هیدراته $\text{Na}^+(\text{aq})$ نیز وجود دارند.

است که ساختار مولکولی آن به (Sodium Alkylbenzene Sulfonates)

صورت زیر است:

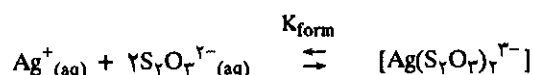
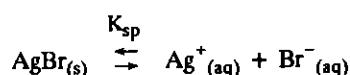


مزیت این شوینده اینست که حتی در آب سنگین که املاح منیزیم و

(۲) کاربرد کمپلکس‌ها در عکاسی

کاربرد دیگر پدیده کمپلکس شونده‌ی یونهای نقره در عکاسی است:

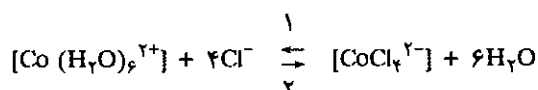
فیلم عکاسی تشکیل شده از ورقه شفاف از سلولز استات که بر روی آن امولسیون نازک و حساس از نقره برومید در ژلاتین غیر محلول در آب ثبت کرده‌اند. نقره برومید غیر محلول در آب است ولی موقعی که این فیلم نور می‌بیند، دانه‌های بلور نور دیده نقره برومید حساس می‌شوند و به سادگی به کمک فعل و انفعالات شیمیایی که در عکاسی ظهور نامیده می‌شود می‌توان آنها را احیا کرده و مبدل به نقره فلزی نمود. معمولاً از هیدروکینون یا پارادی فنل (Paradiphenol) به فرمول $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ به عنوان احیاءکننده در حضور سدیم سولفیت به عنوان محلول ظهور یا Revelateur استفاده می‌شود. (سدیم سولفیت Na_2SO_3 مانع از اکسید شدن مجدد نقره می‌شود). بعد از ظهور ذرات بلور نقره برومیدهایی که نور ندیده‌اند را باید از شبکه ژلاتینی فیلم جدا نمود. این عمل را در عکاسی تثبیت یا Fixage گویند که به کمک موادی به نام ثبات که محتوی سدیم تیوسولفات یا هیپوسولفیت ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) است (در حضور سدیم سولفیت برای جلوگیری از اکسید شدن اتمهای نقره فلزی موجود در ژلاتین) استفاده می‌کنند. سدیم تیوسولفات با یونهای نقره کمپلکسی به صورت زیر در محیط آب تشکیل می‌دهد:



به دلیل بزرگ بودن ثابت تعادل ($K_{\text{form}} = 2/8 \times 10^{13}$) تمام یونهای نقره به صورت کمپلکس در می آیند و کلیه بلورهایی که نور ندیده اند از صفحه فیلم جدا شده و در محلول ثبات وارد می شوند و فقط در روی صفحه فیلم اتمهای نقره فلزی سیاه رنگ که حاصل از احیاء نقره برومیداند باقی می مانند.

۳) مرکب نامرئی

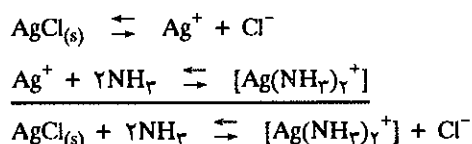
مثالی دیگر از کاربرد کمپلکس های یونی مرکب نامرئی است که به کمک کمپلکس هیدراته کبالت انجام می گیرد. اگر بر روی کاغذ به کمک محلول کبالت کلرید CoCl_2 مطلبی را بنویسیم. بعد از خشک شدن ظاهری مرکب چیزی بر روی کاغذ دیده نمی شود. (در واقع مرکب کاملاً خشک نشده و مولکولهای آب کمپلکس هیدراته کبالت را تشکیل داده اند که بی رنگ است). اگر کاغذ را به آرامی گرم کنیم مولکولهای هیدراته آب از بین رفته و کمپلکس $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ که آبی رنگ است ظاهر می شود. اگر کاغذ سرد شود بعد از مدتی به علت جذب مولکولهای آب موجود در جو دوباره نوشته روی کاغذ محو می شود. واکنش این پدیده به صورت زیر است:



حرارت سبب انتقال واکنش تعادلی از چپ به راست (۱) می شود و کمپلکس $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ که آبی رنگ است ظاهر می شود. رطوبت موجود در هوا بعد از مدتی واکنش را از راست به چپ (۲) می برد و در نتیجه رنگ آبی کمپلکس محو می گردد.

ب) محاسبه به کمک ثابت تشکیل کمپلکس K_{form}

پدیده تشکیل کمپلکس را می توان به کمک ثابت تشکیل K_{form} و حاصلضرب انحلالی کاتیون و یا آنیون کمپلکس دهنده به طور کمی محاسبه نمود. مثلاً در مورد نقره کلرید و کمپلکس نقره با آمونیاک می توان نوشت:

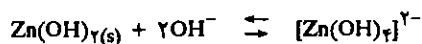


$$K_c = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2}$$

همانطور که قبلاً گفته شد ثابت واکنش مجموع عبارتست از حاصلضرب ثابت واکنشهای فرعی:

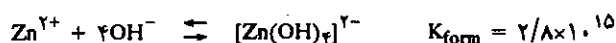
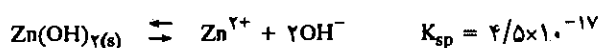
$$K_c = K_{\text{sp}} \times K_{\text{form}} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2}$$

با دانستن K_{form} و K_{sp} و تعیین مقدار دقیق آمونیاک مصرف شده در محلول می توان غلظت یونهای نقره یا Cl^- را اندازه گرفت.



چند مول NaOH در آب باید حل کرد تا ۰/۱ مول روی هیدروکسید را در خود حل کند.

حل: با توجه به جدولهای (۸-۱) و (۸-۲) داریم:



حاصل جمع جبری دو واکنش فوق عبارتست از:



$$K_c = \frac{[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}}{[\text{OH}^-]^2} = K_{sp} \cdot K_{form} \quad (1)$$

$$K_c = (4/5 \times 10^{-17})(2/8 \times 10^{15}) = 0/13$$

همانگونه که در فرض تمرین گفته شد منظور حل کردن ۰/۱ مول روی هیدروکسید است، بنابراین حتماً باید ۰/۱ مول کمپلکس $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$ تشکیل شود. با قرار دادن در معادله (۱)

$$\frac{0/1}{[\text{OH}^-]^2} = 0/13 \Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{0/1}{0/13}} = 0/88 \text{ M}$$

غلظت OH^- آزاد در محلول در لحظه تعادل ۰/۸۸ مول است و چون هر مولکول کمپلکس $0/4 = 4 \times 0/1$ مول OH^- دارد که از آن ۰/۲ مول متعلق به Zn(OH)_2 اولیه است، لذا تعداد مولهای سود لازم برای حل کردن ۰/۱ مول روی هیدروکسید برابر است با:

$$0/88 + 0/2 = 1/02 \text{ mole}$$

تمرین (۸-۲۹) تعیین قابلیت انحلال AgCl در محلول ۱ مولار آمونیاک در ۲۵ درجه سانتیگراد. حاصلضرب انحلالی نقره کلرید $1/7 \times 10^{-10}$ و $K_{sp} = 1/7 \times 10^{-7}$ و ثابت تشکیل کمپلکس نقره آمونیاکی $K_{form} = 1/7 \times 10^{-7}$ است.

$$K_c = K_{sp} \times K_{form} = 1/7 \times 10^{-10} \times 1/7 \times 10^{-7}$$

حل:

$$K_c = 2/9 \times 10^{-17}$$

اگر X تعداد مولهای AgCl حل شده به وسیله تشکیل کمپلکس در هر لیتر محلول باشد، غلظت هریک از ترکیبات یا یونها را می توان برحسب X به صورت جدول زیر نوشت:

مولاریته در لحظه تعادل	تعویض مواد	غلظت در آغاز	مواد اولیه و فرآورده
$1-2X$	$-2X$	۱	NH_3
X	$+X$	۰	$[\text{Ag(NH}_3)_2]^+$
X	$+X$	۰	Cl^-

قبل از اینکه AgCl حل شود کمپلکس نقره آمونیاکی و Cl^- عملاً وجود ندارند، زیرا غلظت Cl^- و Ag^+ حاصل نقره کلرید با توجه به حاصلضرب انحلالی آنها عملاً صفر است ولی بعد از افزایش آمونیاک و رسیدن به حالت تعادل غلظت آنها X است که در معادله ثابت تعادل قرار می دهیم:

$$K_c = \frac{X \cdot X}{(1-2X)^2} = 2/9 \times 10^{-17}$$

ریشه دوم طرفین این معادله برابر است با:

$$\frac{X}{1-2X} = 5/4 \times 10^{-9} \Rightarrow X = 0/49$$

تمرین (۸-۳۰) روی هیدروکسید آمفوتر است و در اسیدها و بازها حل می شود و انحلال آن در محیط قلیایی به صورت زیر است:

پ) نامگذاری کمپلکس ها Naming Complex

اتم مرکزی C کمپلکس که غالباً کاتیون فلزی است، هسته کمپلکس نامیده می شود. اتمهایی که هسته مرکزی را احاطه کرده اند (L) کوئوردیناسیون یا لیگاند نامیده می شوند. تعداد آنها اندیس یا عدد کوئوردیناسیون (Coordination - number) نامیده می شود که به (P) نمایش می دهند. به عنوان مثال برای کمپلکسی به شکل $[\text{C(L)}_p(\text{L}')_q]^{p+}$ که P و P' تعداد لیگاندهای L و L' را مشخص می کنند و q بار مجموع یون کمپلکس است که حاصل جمع جبری بارهای یون مرکزی و لیگاندهای آنیونی یا کاتیونی است. در لیگاندهای خنثی نظیر H_2O و NH_3 باریون کمپلکس همان بار کاتیون مرکزی C می باشد.

مثال: $[\text{Al(OH)}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ بار یون کمپلکسه تترا هیدروکسید آلومینات (III) عبارتست از:

$$q = +3 + 4(-1) + 2(0) = 1$$

غالباً درجه اکسایش فلز را به وسیله اعداد رومی نمایش می دهند مثلاً (III) برای آلومینیم که مربوط به کاتیون Al^{3+} است.

آنیونهای کمپلکس دهنده غالباً با کلمه ate ختم می شوند. مثلاً در مورد آلومینیم آلومینیات (III).

کاتیون کمپلکس دهنده و مولکولهای خنثی پایان کلمه بخصوصی ندارند. لیکاندهای آنیونی و یا کاتیونی غالباً پایان کلمه O دارند. در جدول (۸-۳) نام لیکاندهای آنیونی و نحوه قرائت آنها به لاتین داده شده است.

F^- فلوئورو fluoro	OH $^-$ هیدروکسیدو hyroxo	SO_4^{2-} سولفاتو Sulfato
Cl^- کلرو chloro	NH_2^- آمیدو amido	$S_2O_3^{2-}$ تیوسولفاتو thiosulfato
Br^- برم bromo	NH^- ایمیدو imido	CO_3^{2-} کربناتو carbonato
I^- یدو iodo	O^{2-} اکسو oxo	$C_2O_4^{2-}$ گزالاتو oxalato
H^- هیدرو hydro	O_2^{2-} پراکسو peroxxo	جدول (۸-۳) اسامی لیکاندهای آنیونی
CN^- سیانو cyano	NO_2^- نیترو nitro	
SCN^- تیوسیاناتو thiocyanato	NO_3^- نیتراتو nitato	

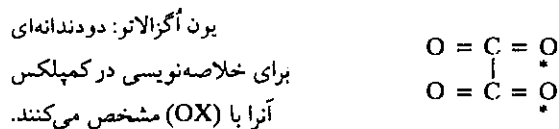
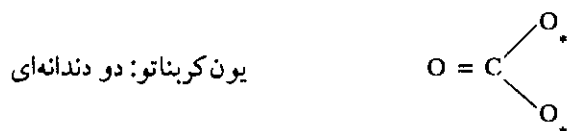
لیکاندهای خنثی بجز چند استثناء با نام اصلی خود خوانده می شوند:

H_2O آکو (aquo) NH_3 آمینو (amino)

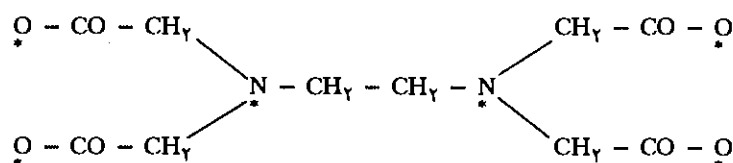
Co نیتروزیل (Nitrosyl) کربونیل (carbonyl)

پیش کلمه های (mono) (دی دی) (تری تری) (tetra) (هگزا hexa) و (اوکتا Octa) و ... برای تعیین تعداد لیگاندها به کار برده می شوند.

موقعی که لیگاند دو وضعیت کوئوردیناسیون متفاوت دارد دو دندانه ای (Bidentate) یا سه دندانه ای (tridentate) و یا چند دندانه ای (Polydentate) نامیده می شود. علامت ستاره * مشخص کننده محل کوئوردیناسیون است. مثلاً:



یک نوع شش دندانه ای مشهور، یون E.D.T.A است که قبلاً درباره کمپلکس کلسیم آن صحبت شد و برای خلاصه نویسی آنرا با (EDTA) در کمپلکس مشخص می کنند.

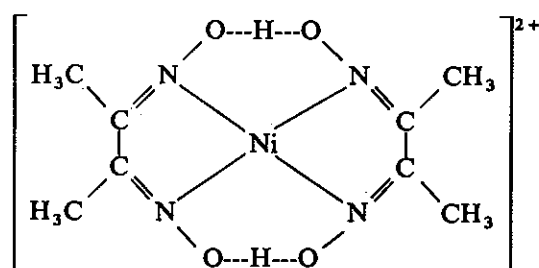


کشف کمپلکس E.D.T.A به وسیله شوارزنباخ Schwarzenbach در سال ۱۹۴۵ انقلابی در شیمی تجزیه ایجاد کرد.

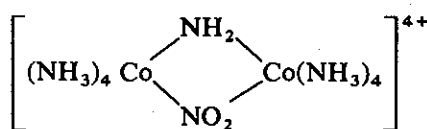
می توان به وسیله EDTA در محیط قلیایی بدون رسوب دادن هیدروکسیدهای قلیایی خاکی حتی به $\text{PH} = ۱۳$ رسید. هیدروکسید لاتانیدها (خاکهای نادر) با افزایش مواد واکنش پذیر مناسب رسوب داده می شوند. حتی عناصر یک گروه مشخص را به خوبی می توان از یکدیگر جدا نمود. یک نوع دودنده ای که در شیمی تجزیه بسیار به کار برده می شود. اتیلن دی آمین است به فرمول $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ برای خلاصه نویسی آنرا به (en) در کمپلکس ها می نویسند.

مثالهایی در مورد چگونگی بیان نام کمپلکس ها

- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ یون هگزا سیانو فرات (III)
 $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ یون کلرو پنتا آمینو پلاتین (IV)
 $[\text{Co}(\text{CN})(\text{CO})_4(\text{NO})]^-$ یون سیانو دی کربنیل نیتروزیل کبالت (II)
 کاتیون هسته ای (پلی نوکلتر) بی (دی متیل گلی اکسیمات) نیکل (II)



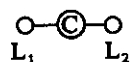
این یون رنگ سرخ تیره دارد و معرف نیکل است. و بالاخره کاتیون چهار ظرفیتی تترا آمین کبالت (III).



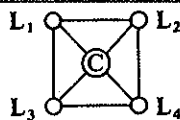
ت) ایزومری در کمپلکس ها Isomerism Among Complexes

ایزومری مشتق از وضعیت فضایی کمپلکس ها است و غالباً تابع عدد کوئوردیناسیون (C.N) اتم مرکزی است. کمپلکس هایی با اعداد کوئوردیناسیون متغیر بین ۲ تا ۸ شناخته شده اند. فلزات واسطه معمولاً کوئوردیناسیونهای ۲، ۴، ۶ دارند.

۱. کوئوردیناسیون ۲ مانند $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ خطی است $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ ، $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ در ظرفیت (I) خطی.

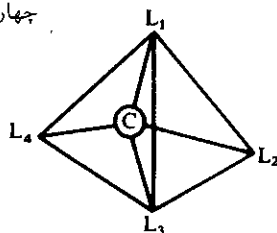


۲. کوئوردیناسیون ۴ چهارگوش مربعی مسطح مانند: $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ، $[\text{ICl}_4]^-$ ، $[\text{BrF}_4]^-$ ، $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ، $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$



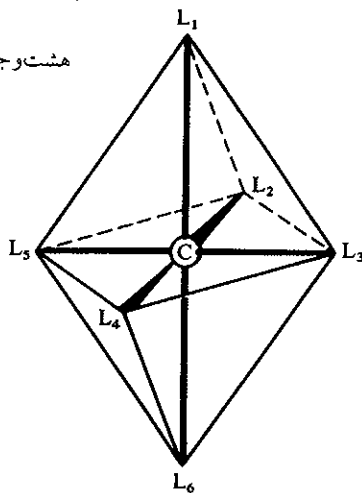
۳. کوئوردیناسیون ۴ با شکل چهاروجهی tétraedre مثال: $[Zn(CN)_4]^{2-}$ ، $[AlCl_4]^-$ ، $[ZnCl_4]^{2-}$ ، $[BF_4]^-$. غالب این کمپلکس‌ها عناصر غیر واسطه هستند. چند استثناء در مورد عناصر واسطه وجود دارد. مانند $[Ni(CO)_4]$ ، $[FeCl_4]^-$ ، $[Co(NCS)_4]^{2-}$

چهاروجهی



۴. کوئوردیناسیون ۶ به صورت هشت وجهی منظم Octaedre مثال: $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ، $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$ ، $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ ، $[Fe(CN)_6]^{2-}$ ، $[PtCl_6]^{2-}$

هشت وجهی



شکل (۸-۸) کوئوردیناسیون هشت وجهی منظم

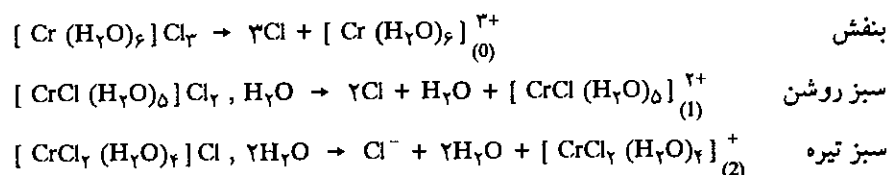
اگر به جدول (۱۱-۳) فصل سوم مراجعه کنید، خواهید دید که انواع و اقسام ۴ حالت فوق در آن گنجانده شده و ساختار هیبریدشدگی کمپلکس‌های ذکر شده در فوق در آن جدول مشاهده می‌شود و نیز متوجه می‌شوید که از نقطه نظر شکل فضایی بین ترکیبات $FeCl_4^-$ یا SO_4^{2-} و NH_4^+ در اصل اختلافی در ساختار چهار وجهی آنها وجود ندارد. منتهی اینها را یون کمپلکس‌دهنده نام گذاشته‌اند و بنابراین می‌توان آنرا عمومیت داده و در مورد ترکیبات چند اتمی نظیر AsO_4^{3-} ، PO_4^{3-} ، ClO_4^- ، SO_4^{2-} ، SiO_4^{4-} ساختار چهار وجهی مشابهی را مجسم نمود.

وجود ایزومری در یونهای کمپلکس‌دهنده نشان می‌دهد که قرار گرفتن لیکاندها در اطراف اتم مرکزی C به وسیله پیوندهای شیمیایی کاملاً مشخص درست شده است. نظریه هیبریدشدن که در فصل سوم مطالعه کردیم به خصوص در جدول (۱۱-۳) متوجه می‌شویم

که مشخصات فضایی آنها مطابقت کامل با ساختار فضایی و پیوند هیبرید شده به خصوص بین اوربیتالهای اتمی d و p دارد. بنابراین انواع و اقسام ایزومری را می توان برحسب قرارگرفتن پیوندها در یونهای کمپلکس دهنده تشخیص داد.

(a) ایزومری آبپوشی (هیدراسیون)

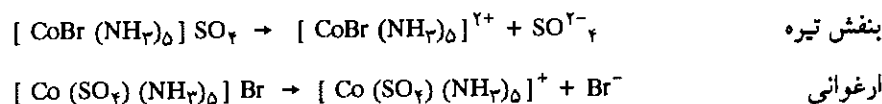
وضعیت قرارگرفتن لیکاندهای آنیونی در مولکول یون آبدار (هیدراته)، این نوع ایزومری را به وجود می آورند. بهترین نمودار این ایزومری رنگهای مشخص کننده مولکول یون هیدراته گرم (Cr) در ظرفیت (III) است. $\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ ، مولکول آبدار گرم است که برحسب نوع تهیه آن رنگهای متفاوتی دارد، یکی بنفش و دو نوع دیگر سبز روشن و سبز تیره می باشند. اثر یونهای نقره بر روی این ترکیب هیدراته نشان می دهد که شکل بنفش رنگ آن دارای سه اتم کلر قابل یون شدن و حال آنکه شکل سبز روشن آن دو اتم و بالاخره شکل سبز تیره یک اتم کلر قابل یون شدن دارند.



(b) ایزومری یونش

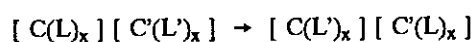
این نوع ایزومری تقریباً مشابه ایزومری آبپوشی است فقط گروههای تشکیل دهنده متفاوت از هم هستند.

مثلاً در مورد کمپلکس کبالت $\text{Co}(\text{Br})(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_5$ یک ایزومر بنفش تیره رنگ دارد که با باریم کلرید رسوب سفید باریم سولفات می دهد. نوع دیگر ارغوانی رنگ است که با نقره نیترات رسوب زرد رنگ نقره برومید می دهد ولی با باریم کلرید هرگز رسوب نمی دهد. بنابراین ایزومر نوع اول یون SO_4^{2-} قابل یون شدن و نوع دوم Br^- قابل یون شدن دارد که واکنش یونش آنها را می توان چنین نوشت:

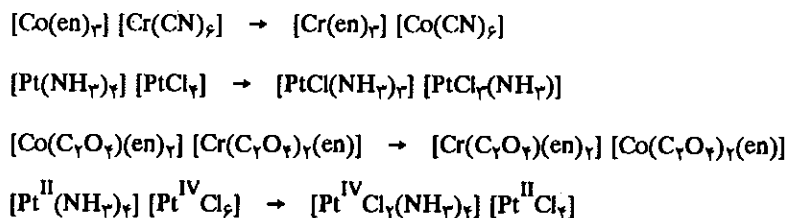


(c) ایزومری کوئوردیناسیون

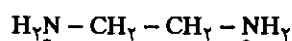
در این نوع ایزومری تغییرات هم مربوط به آنیون و هم در مورد کاتیون اتفاق می افتد. ایزومری در واقع بین لیکاندهای اتم مرکزی پیش می آید. مثال عمومی به صورت زیر است:



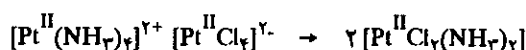
مثال خصوصی بخصوص در مورد ترکیبات پلاتین در ظرفیت های II و IV و کبالت (Co) و کرم (Cr) عبارتند از:



همانطور که قبلاً گفته شد (en) مختصر اتیلن دی آمین به فرمول:



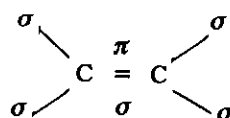
ایزومری پلی مرشدن مربوط به شکل‌های پلی مر شده کمپلکس است. مثال:
فرمول اول دی مر فرمول دوم است.



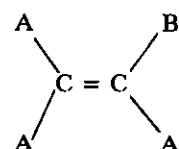
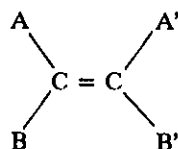
(d) ایزومری فضایی Stereoisomerism

در شیمی آلی با انواع مختلف این نوع ایزومری برخورد می‌کنیم. به عنوان مثال ترکیبات

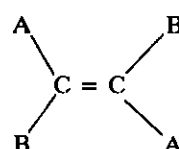
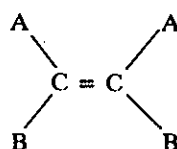
آلسن Alcene



اتصال کربن به کربن با یک پیوند π و یک پیوند σ سطح اوربیتال را تشکیل می‌دهند. در فصل سوم هیبرید شدن مولکول اتیلن را مطالعه نمودیم. وضعیت فضایی این مولکول را به کمک اتم‌ها و یا رادیکال‌های A و B و A' و B' با توجه به تقارن به وجود آمده در بین دو کربن به وسیله پیوند π که محور $\text{C} = \text{C}$ را تشکیل می‌دهد می‌توان چنین نوشت:



چنین ساختاری غیر قابل انطباق است ولی اگر A و A' یکسان و B و B' نیز یکسان باشند می‌توان نوشت:

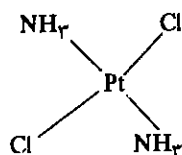
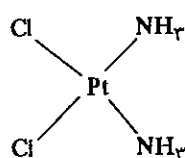


ایزومری سیس (Cis) (نزدیک بهم)

ایزومری ترانس (trans) (دور از هم)

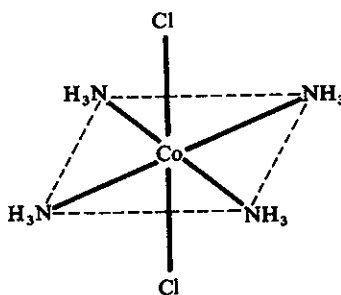
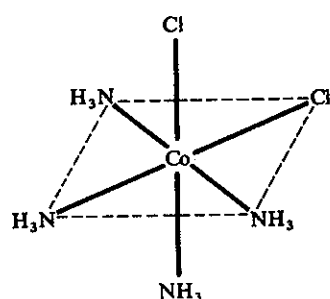
ایزومری سیس (Cis) در حالتی است که دو اتم A نسبت به محور اصلی C = C در یک جهت و نزدیک به هم باشند و حال آنکه در ایزومری ترانس (trans) هرکدام از آنها در جهت مخالف و دور از هم قرار گرفته‌اند.

نمونه این نوع ایزومری در کمپلکس‌های مربع مسطح و هشت وجهی می‌تواند وجود داشته باشد. در کمپلکس‌های چهار وجهی چنین ایزومری وجود ندارد. ساده‌ترین نمونه pt در ظرفیت (II) است.



ایزومری سیس و ترانس در مربع مسطح:

ایزومری هندسی کمپلکس‌های هشت وجهی شبیه مربع مسطح است، فقط کافی است دو لیگاند یکی در بالا و یکی در پایین این مربع مسطح اضافه کنیم. مثال بسیار معمولی ایزومری در هشت وجهی کاتیون دی کلرو تترآمین کبالت (III) $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ است که در شکل (۸-۹) فرمول فضایی آن داده شده است.



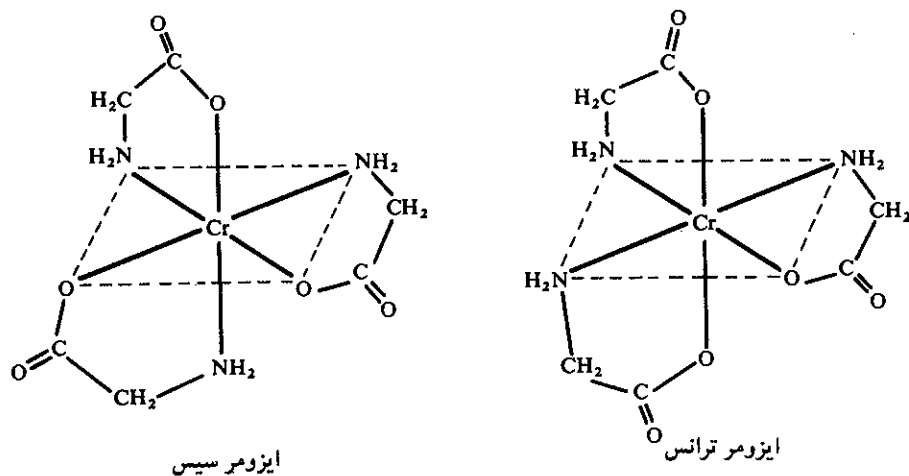
۶-۱ دی کلرو تترآ - آمین کبالت (III) ترانس ۲-۱ دی کلرو تترآ - آمین کبالت (III) سیس

شکل (۸-۹) ایزومری در کمپلکس کبالت شکل سمت چپ سیس (Cis) و بنفش رنگ و شکل سمت راست ترانس (trans) و سبز رنگ است.

و یا در مورد کمپلکس تری گلیسیناتوکرم III $[\text{Cr}(\text{gly})_3]$ وضعیت سیس و ترانس در شکل (۸-۱۰) داده شده است.

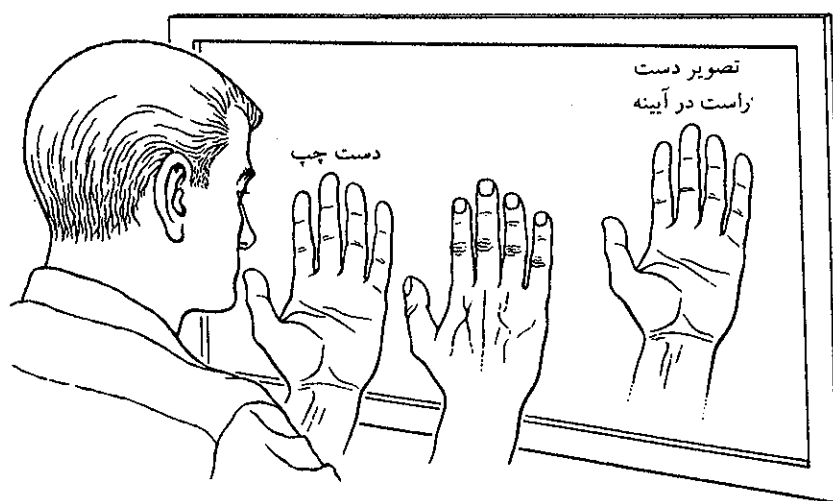
(e) ایزومری نوری Optical isomerism

ایزومری نوری برای کمپلکس‌های چهاروجهی با لیگاندهایی متشکل از بی‌کی‌لیت (Bi-chelate) و غیرمقارن دارند. نیز در کمپلکس‌های هشت وجهی وجود دارند. در

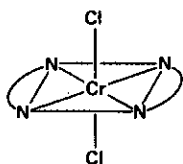


شکل (۸-۱۰) ایزومری در تری گلیسیناتوکرم (III)

کمپلکس‌های مربع مسطح این ایزومری نادرست است. رابطه فضایی ایزومر سیس و ترانس باهم شبیه رابطه بین دست راست و چپ با یکدیگر است که تصویر یکی در آینه مشابه دیگری است.

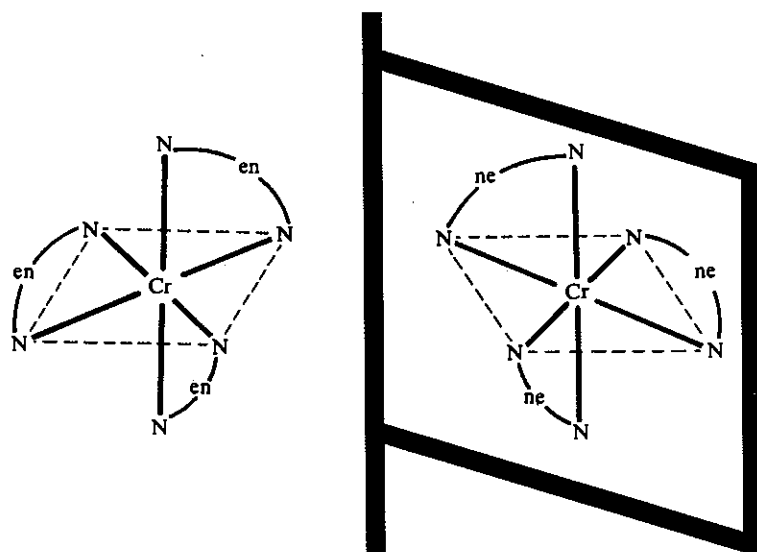


شکل (۸-۱۱) تصویر دست راست در آینه که مشابه وضعیت دست چپ است.



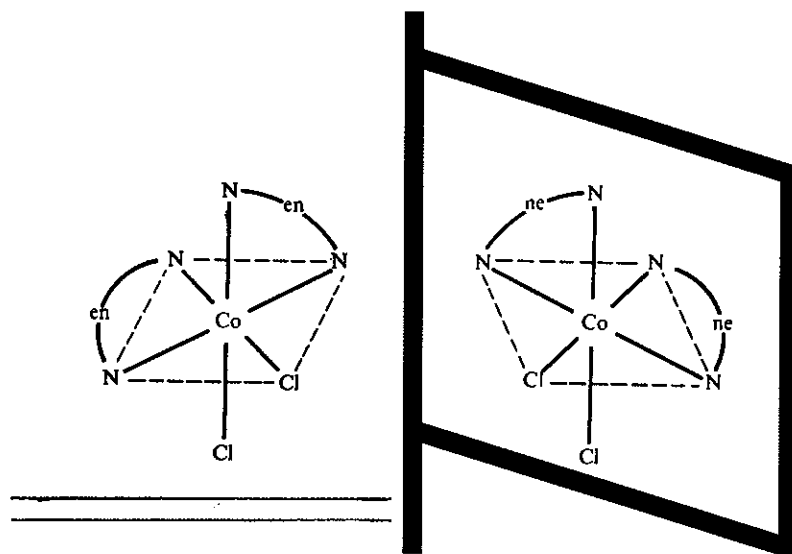
ایزومری ترانس کمپلکس کرم ایزومری نوری ندارد.

بهترین مثال در مورد ایزومری نوری نوع سیس کمپلکس $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ است. مولکولها و یا یونهای کمپلکسی که دو آرایش فضایی آنها نسبت به هم مشابه رابطه تصویری بین دست راست و دست چپ است کایرال (Chiral که از کلمه یونانی یعنی دست گرفته شده است) نامیده می‌شوند. یک مثال جالب از کایرال کمپلکس‌ها، کمپلکس کبالت به صورت $[\text{Co}(\text{en})_3]^+$ است که رابطه تصویر آینه‌ای آن که آنتی مر (Antimeres) نامیده می‌شود

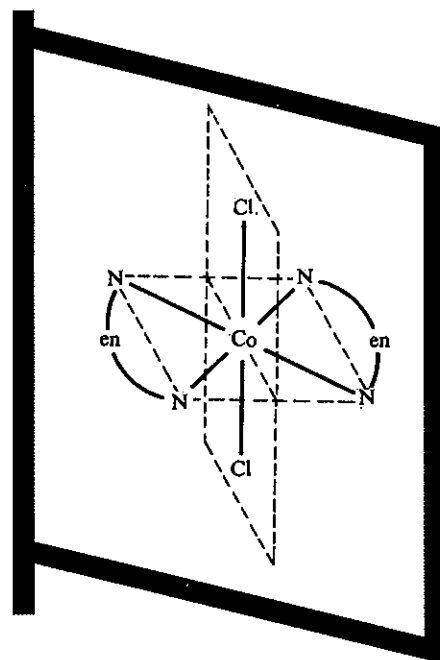
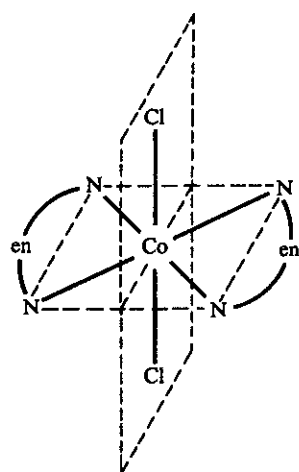


شکل (۸-۱۲) تصویر کمپلکس $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ در آینه در این مولکول $\text{N} \xrightarrow{\text{en}} \text{N}$ خلاصه نویسی مولکول دودندانه‌ای اتیلن دی آمین است. نوع ترانس ایزومری نوری ندارد.

در مورد ایزومر سیس در شکل (۸-۱۳) و همچنین شکلی فضایی ایزومر ترانس آن که کایرال نیست و تصویر آن در آینه با خود مولکول یکی است در شکل (۸-۱۴) داده شده است.



شکل (۸-۱۳) شکل آنی‌مر کمپلکس کبالت که تصویر آن در آینه مشابه تصویر دست در آینه است. بنابراین این مولکول دو ایزومر نوری دارد.



شکل (۸-۱۴) تصویر کمپلکس ایزومر ترانس کبالت در آینه بدون تغییر است، بنابراین ایزومر نوری ندارد.

۸-۴ تعادلات اسید و بازی

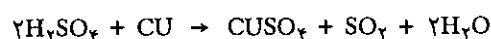
الف) اسید و باز Acids and Bases

در بین انواع مختلف واکنشهای تعادلی، واکنشهای تعادلی اسید و بازی شاید از همه مهمتر باشد. قبل از شروع به بحث ریاضی در مورد تعادلهای اسید و بازی، به مطالعه نامگذاری و دسته‌بندی اسیدها می‌پردازیم.

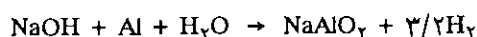
تاریخچه History

کاربرد عبارتهای اسید Acid و باز Base (قبلاً قلیایی Alkali) برای مشخص کردن یک دسته از مواد در طی قرن‌ها بدون در نظر گرفتن نظریه‌های شیمیایی، متداول بود و دسته‌بندی ترکیبات به نام اسید یا باز منحصرأ مربوط به خواص مشترک ظاهری این دسته از مواد بوده است.

موادی که محلولهای رقیقشان ترش مزه بوده و کاغذ آغشته به تورنسل را قرمز می‌کردند اسید نامیده شدند، (کلمه اسید ریشه‌اش از لغات لاتین acidus به معنای ترش است)، که بر قلیاییها اثر نموده و تولید نمک می‌کند. اسیدها همچنین با فلزات ترکیب شده و هیدروژن تولید می‌نمایند. (کلمه قلیایی که از لغات عرب است Alkali و از آن معنی خاکستر نباتات استنباط می‌گردد امروزه به وسیله کلمه بازجانشین شده است). با وجود این در مورد خواص ظاهری فوق استثنای متعددی مشاهده شد، فلزاتی را می‌شناختند که در اثر اسیدها به هیچ وجه هیدروژن متصاعد نمی‌کردند مثلاً:



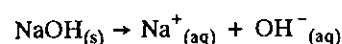
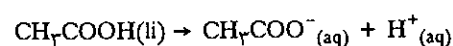
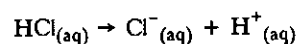
و از طرف دیگر فلزاتی را می‌شناختند که در اثر قلیاهای قوی هیدروژن تولید می‌نمایند.



اولین کوشش برای تفسیر اسیدها توسط Liebig^۱ در سال ۱۸۳۸ انجام گرفت. اسید از نظر لیبیک عبارتست از ترکیبی که در ساختار آن یک یا چند اتم هیدروژن وجود داشته باشد.

ا) نظریه آرنیوس^۲ درباره اسیدها و بازها Theory of acids and bases

با دانستن اینکه اسیدها و بازها در محلولهای آبی الکترولیت هستند و بنا به نظریه الکترولیتها در مورد محلولهایی متشکل از یونها، آرنیوس موادی را که در محلولهای آبی یون H^+ تولید می‌نمایند اسید و موادی را که در محلولهای آبی یون (OH^-) و یک کاتیون تولید می‌کنند باز نام نهاد.



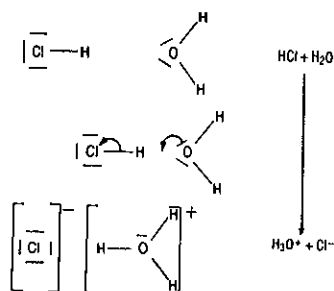
۱. Liebig (1803-1873) آلمان

۲. Arrhenius (1859-1927) سوئد

بنابراین شاخص یک اسید یون (H^+) و نمودار یک باز یون (OH^-) است. این نظریه در عهد خود بسیار جالب و سبب توسعه علم شیمی گردید و نیز باعث پیدایش نظریه کمی تعادل‌های اسید و باز در محلول‌های آبی شد.

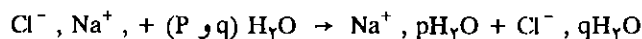
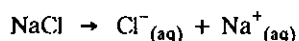
اولین انتقاد به نظریه آرنیوس محدود بودن آن به محیط آبی است و حال آنکه در حلال‌های دیگر غیر از آب واکنش‌های مشابه واکنش اسید و بازها به وقوع می‌پیوندد. دومین انتقاد، مربوط به وجود یون H^+ در محلول آبی است. یون H^+ که عبارتست از پروتون، شعاعی در حدود $10^{-13} \times 1/33$ سانتیمتر دارد، نتیجه اینکه بارش نسبت به حجمش بینهایت زیاد بوده و میدان الکتریکی شدیدی اطراف خود ایجاد می‌نماید، لذا پروتون نمی‌تواند در محلول آبی مستقلاً وجود داشته باشد. باید گفت که پروتون در این حالت بر روی یک مولکول آب اثر گذاشته و به جفت الکترون آزاد مولکول متصل می‌شود و یونی به نام یون هیدرونیم (H_3O^+) تولید می‌نماید. بنابراین پروتون به‌هیچ وجه نمی‌تواند آزادانه در محلول آبی وجود داشته باشد، دلایل تجربی و تئوری دیگر اجازه می‌دهند که حتی این یون اخیر (H_3O^+) را نیز هیدراته یا حل شده بدانیم.

احتمال زیاد می‌رود که سه مولکول آب دیگر به H_3O^+ متصل شده و یونی به صورت $(H_4O_4)^+$ به‌وجود آورد. با توجیه فوق می‌توان واکنش تفکیک یک اسید را در آب به صورت زیر مشخص نمود:



انحلال کلریدریک اسید در آب و چگونگی تشکیل یون هیدرونیم

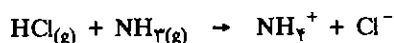
همانطور که قبلاً گفته شد مولکول آب که متشکل از دو اتم هیدروژن و یک اتم اکسیژن می‌باشد، مولکولی است با پیوند کووالانس قطبی، یعنی مرکز ثقل بارهای مثبت و منفی آن برهم منطبق نمی‌باشند، دو اتم هیدروژن قطب مثبت مولکول و اتم اکسیژن قطب منفی مولکول را تشکیل می‌دهد، بنابر فرضیه آرنیوس ماده‌ای که پیوند اتم‌های آن مشخصات یونی داشته باشد طبیعتاً به‌صورت یون وجود دارد و در محلول‌های آبی یونها به‌سوی الکترودهای متفاوت از بار خود می‌روند، مثلاً اگر $NaCl$ را در آب حل نماییم، یونهای Cl^- و Na^+ به‌ترتیب به سمت آند و کاتد می‌روند ولی باید دانست که قطبیت مولکول‌های آب سبب تفکیک مولکول $NaCl$ شده و یونهای حاصل یک میدان الکتریکی اطراف خود به‌وجود آورده و در نتیجه مولکول‌های آب اطراف این یون، خود را در جهت خطوط نیرو در این میدان قرار می‌دهند. مثلاً کاتیون Na^+ یک میدان الکتریکی در اطراف خود به‌وجود می‌آورد و مولکول‌های آب اطراف این کاتیون، قطب منفی خود را به‌سمت خارج این میدان قرار می‌دهند.



یونهای qH_2O ، Cl^- و Na^+ را یونهای هیدراته نامند، باید به‌خاطر داشت که تفسیر اخیر بر عمل تفکیک یونها در محلول آبی، نظریه دانشمند روسی $Kabloukou^1$ (۱۸۹۱) است که سبب بوجود آمدن ایده‌ای جدید درباره طبیعت یونها در محلول‌ها شد. در واقع بنا به عقیده این دانشمند یک مولکول که در حلالی قطبی قرار می‌گیرد، تحت تأثیر مولکول‌های

حلال تفکیک می‌شود، بنابراین جا دارد که ما یون هیدروژن (H^+) را علاوه بر اینکه به صورت H_3O^+ بدانیم به صورت مولکول هیدراته $H_9O_4^+$ قبول کنیم. بدین ترتیب برای تعریف اسید باید گفت اسید ماده‌ای است که قادر به انتقال یک پروتون از یک مولکول به مولکول دیگر می‌باشد.

انتقاد سوم بر نظریه آرنیوس مربوط به بازهاست، زیرا که آرنیوس کلیه خواص بازی یک ماده را مربوط به یون هیدروکسید $(OH)^-$ آن می‌داند. با وجود این می‌دانیم موادی یافت می‌شوند که فاقد یون هیدروکسید بوده و خاصیت بازی دارند. معادله زیر مؤید موضوع گفته شده است.

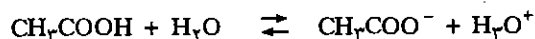


(b) نظریه برنستد و لوری The Lowry - Bronsted concept

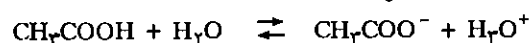
انتقادات وارده به نظریه آرنیوس در سال ۱۹۲۳ منجر به پیدایش نظریه‌ای جامع و عمومی درباره اسید و بازها شد که به نام نظریه $Bronsted^1$ و Lowry معروف است. واکنش تفکیک کلریدریک اسید و آمونیاک را در آب با در نظر گرفتن جفت الکترونهاي آزاد هر مولکول مجسم کنید.



بنابه نظریه آرنیوس دو واکنش فوق کاملاً مستقل از یکدیگرند. HCl یک اسید است زیرا در محلول آبی تولید یون H^+ نموده و NH_3 یک باز است و تولید یون OH^- می‌نماید. ولی نظریه برنستد بر این است که پدیده اصلی در دو حالت فوق یکی است. واکنش (۸-۳) عبارتست از انتقال پروتون مولکول HCl به مولکول H_2O (واکنش اسید) و برعکس واکنش (۸-۴) مربوط به انتقال پروتون از مولکول آب به مولکول NH_3 آمونیاک می‌باشد (واکنش باز)، بنابراین، نظریه برنستد و لوری منجر به تعریف اسید و باز به صورت زیر گردیده: اسید عبارتست از یک ترکیب شیمیایی که قادر است یک پروتون از دست بدهد. و باز عبارتست از یک ترکیب شیمیایی که مایل به جذب یک پروتون می‌باشد. تفکیک استیک اسید را در آب در نظر بگیرید.



استیک اسید که یک پروتون به مولکول آب می‌دهد یک اسید است و مولکول آب که پروتون جذب می‌نماید باز می‌باشد، حال واکنش عکس را در نظر بگیرید. یون هیدروکسید (OH^-) یک پروتون به یون استات می‌دهد، لذا اسید و یون استات که یک پروتون جذب می‌نماید باز می‌باشد. ترکیبات شیمیایی CH_3COOH و CH_3COO^- که اولی یک اسید و دومی یک باز است فقط در یک پروتون با یکدیگر اختلاف دارند. این دو ترکیب را اسید و باز مزدوج یا جفت شده (Conjugate acid-bases) گویند.



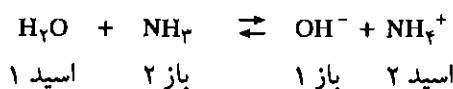
اسید ۲ باز ۱ اسید ۲ باز ۱



برنستد شیمیست دانمارکی که در سال ۱۹۲۳ نظریه اسید و بازی عمومیت یافته‌تری از نظریه آرنیوس پیشنهاد کرد.

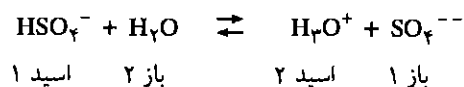


یونیزاسیون آمونیاک در آب نیز یک واکنش اسید و باز می باشد ولی در این حالت آب مانند یک اسید عمل می کند.

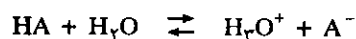


(c) قدرت اسید و باز Strength of acids and bases

بنابر تعریف برنستد و لوری اسید قوی اسیدی است که تمایل بسیار زیاد به انتقال پروتون به مولکول دیگر داشته باشد و نیز یک باز قوی بازی است که تمایل بسیار برای جذب یک پروتون دارد، بنابراین می توان به طور کمی قدرت یک اسید یا باز را اندازه گرفت.



با وجود این مشاهده می شود که درجه تبدیل ماده اولیه به فراورده منحصرأ تابع اسید ۱ برای انتقال پروتون نبوده، بلکه نیز بستگی به تمایل باز ۲ برای جذب پروتون دارد. یعنی نمی توان قدرت سولفوریک اسید را بدون در نظر گرفتن تمایل باز ۲ که آب باشد بررسی نمود، در این حالت آشکار است که باید قدرت اسیدهای مختلف را برای انتقال یک پروتون به یک باز مشخص در نظر گرفته و سنجید. بنابراین تمایل به از دست دادن پروتون اسیدهای مختلف را نسبت به آب در نظر می گیرند و در نتیجه می توان اسیدها را برحسب قدرت آنها دسته بندی نمود، ارزش کمی قدرت یک اسید عبارتست از ثابت تفکیک اسید، یعنی ثابت تعادل واکنش آن اسید با باز:



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

چون معمولاً محلول اسیدها را رقیق در نظر می گیریم، لذا غلظت آب H_2O تقریباً ثابت و لذا

$$K[\text{H}_2\text{O}] = K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

می توان نوشت:

بنابراین قدرت یک اسید به وسیله ثابت تعادل آن، یعنی K_a که مستقل از غلظت است محاسبه می شود. اسیدهای قوی نظیر هیدروکلریک اسید و یا نیتریک اسید در محلولهای رقیق تر از نرمال کاملاً تفکیک می شوند. جدول (۴-۸) قدرت چند اسید ضعیف را نشان می دهد.

PK_a , PK_b , PK

ثابت تعادل واکنشهای تعادلی تغییرات لایتناهی داشته به نحوی که می توان تغییرات آنها را از $-\infty$ تا $+\infty$ دانست. برای اجتناب از به کار بردن اعدادی با توانهای مختلف، اغلب اوقات $-\log K$ به نام PK تعریف می شود. بنابراین:

$$\text{PK} = -\log K = \text{Colg}K = \log \frac{1}{K}$$

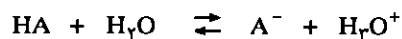
pK_a	K_a	زوج اسید و باز	Nom
0,7	$2,0 \cdot 10^{-1}$	CCl_3COOH/CCl_3COO^-	تری کلرو اتانوئیک اسید
1,25	$5,6 \cdot 10^{-2}$	$H_2C_2O_4/H_2C_2O_4^-$	اکزالیک اسید
1,3	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$CHCl_2COOH/CHCl_2COO^-$	دی کلرو اتانوئیک اسید
1,8	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$H_2SO_3/H_2SO_3^-$ ($SO_2 + H_2O$)	سولفوراسید (گوگرد دی اکسید محلول در آب)
1,9	$1,3 \cdot 10^{-2}$	HSO_4^-/SO_4^{2-}	یون هیدروژن سولفات
2,1	$7,9 \cdot 10^{-3}$	$H_3PO_4/H_2PO_4^-$	اورتوفسفریک اسید
2,9	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$CH_2ClCOOH/CH_2ClCOO^-$	مونوکلرو اتانوئیک اسید
3,75	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$HCOOH/HCOO^-$	متانوئیک اسید
4,3	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$HC_2O_4^-/C_2O_4^{2-}$	هیدروژنواکزالات (یون)
4,6	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$C_6H_5NH_3^+/C_6H_5NH_2$	آنیلینوم (یون)
4,7	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$	بنزوئیک اسید
4,75	$1,8 \cdot 10^{-5}$	CH_3COOH/CH_3COO^-	اتانوئیک اسید
6,4	$4,0 \cdot 10^{-7}$	H_2CO_3/HCO_3^- ($CO_2 + H_2O$)	کربنیک اسید (کربن دی اکسید محلول در آب)
7,0	$1,0 \cdot 10^{-7}$	H_2S/HS^-	سولفیدریک اسید
7,2	$6,3 \cdot 10^{-8}$	HSO_4^-/SO_4^{2-}	هیدروژن سولفات (یون)
7,2	$6,3 \cdot 10^{-8}$	$H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$	دی هیدروژن - اورتوفسفات (یون)
7,5	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$HClO/HClO^-$	هیپوکلرواسید
9,2	$7,9 \cdot 10^{-10}$	HBO_2/BO_2^-	بریک اسید
9,2	$6,3 \cdot 10^{-10}$	NH_4^+/NH_3	آمونیم (یون)
9,3	$5,0 \cdot 10^{-10}$	HCN/CN^-	سیانیدریک اسید
9,8	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$(CH_3)_3NH^+/(CH_3)_3N$	تری متیل آمونیم
9,9	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$C_6H_5OH/C_6H_5O^-$	فنل
10,3	$5,0 \cdot 10^{-11}$	HCO_3^-/CO_3^{2-}	هیدروژنوکربنات (یون)
10,5	$3,2 \cdot 10^{-11}$	$(CH_3 - CH_2)_2NH_2^+/(CH_3 - CH_2)_2NH$	دی اتیل آمونیم (یون)
10,6	$2,7 \cdot 10^{-11}$	$CH_3 - NH_3^+/CH_3NH_2$	متیل آمونیم (یون)
10,7	$1,9 \cdot 10^{-11}$	$(CH_3)_2NH_2^+/(CH_3)_2NH$	دی متیل آمونیم (یون)
10,8	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$CH_3 - CH_2 - NH_3^+/CH_3CH_2 - NH_2$	ایتیل آمونیم (یون)
11	$9,8 \cdot 10^{-12}$	$(CH_3 - CH_2)_3NH^+/(CH_3 - CH_2)_3N$	تری اتیل آمونیم (یون)
12,3	$5,0 \cdot 10^{-13}$	HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}	هیدروژن - اورتوفسفات (یون)
13,0	$1,0 \cdot 10^{-13}$	HS^-/S^{2-}	هیدروژن سولفور (یون)

جدول (۴-۸) نمودار قدرت چند اسید و باز مزدوج آنها. قدرت این اسیدها نسبت عکس با PK_a آنها دارد هر قدر PK_a کوچکتر باشد اسید قوی تر است و برعکس.

و به همین ترتیب، جهت ثابت تفکیک اسیدها و بازها، $\log K_a$ - عبارتست از PK_a اسیدی و $\log K_b$ - عبارتست از PK_b باز.

بالاخره باید یادآور شد که رابطه‌ای بین یک اسید و باز مزدوجش وجود دارد. به عنوان مثال، می‌گوییم هیدروکلریک اسید (HCl) اسیدی است قوی، زیرا میل زیادی به از دست دادن پروتون دارد، ولی برعکس باز مزدوج آن یعنی Cl^- تمایل بسیار کمی برای جذب پروتون دارد، یعنی یک باز ضعیف است. به‌طور کلی اگر یک اسید به فرمول فرضی HA را در نظر بگیریم:

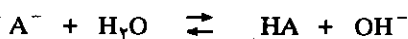
بنابر تعریف برنستد و لوری
اسید قوی اسیدی است که تمایل
بسیار زیاد به انتقال پروتون به
مولکول دیگر داشته باشد و نیز
یک باز قوی بازی است که تمایل
بسیار جهت جذب یک پروتون
دارد، بنابراین می توان به طور
کمی قدرت یک اسید یا باز را
اندازه گرفت.



اسید ۲ باز ۱ اسید ۲

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

K_a ثابت تعادل اسید ۱ است، ولی برعکس در مورد باز ۱ ثابت تعادل عبارتست از:



باز ۲ اسید ۱ اسید ۲ باز ۱

$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \quad \text{ثابت تعادل باز ۱}$$

حاصلضرب این دو ثابت تعادل عبارتست از:

$$K_a \cdot K_b = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \times \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

$$K_a \cdot K_b = [H_3O^+][OH^-] = K_w$$

$$K_a = \frac{C}{K_b} \quad C = \text{مقدار ثابت}$$

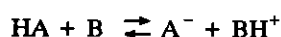
یعنی حاصلضرب ثابت تعادل اسید و باز مزدوجش برابر با ثابت تعادل واکنش تفکیک آب است. نتیجه اینکه قدرت یک اسید و باز مزدوجش در جهت عکس یکدیگر تغییر می نمایند، یعنی اینکه اگر یکی زیاد باشد دیگری کم و بالعکس اگر یکی کم باشد دیگری زیاد خواهد بود.

(d) نظریه لوئیس^۱ The Lewis Concept

نظریه دیگر در مورد تعریف اسید و باز در سال ۱۹۲۳ توسط لوئیس پیشنهاد شد بنابراین نظریه، اسید عبارتست از ماده ای که می تواند قبول الکترون کند و یک باز ماده ای است که می تواند الکترون از دست دهد. بعضی از واکنشهای شیمیایی منجر به تولید نمک می شود، بدون اینکه انتقال پروتون در آن انجام گیرد، مثلاً واکنش:



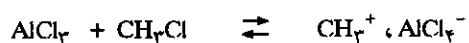
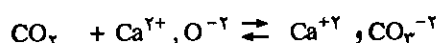
نظریه برنستد و لوری اهمیت زیادی به انتقال پروتون در یک واکنش اسید و بازی می دهد، به نحوی که این نظریه به نام آئین پروتون Cult of the Proton نامیده می شود.
مکانیسم واکنش اسید و باز را به صورت زیر در نظر بگیرید.



باز B: که یک پروتون جذب می کند تا اسید مزدوجش را به وجود آورد اجباراً دارای یک

زوج الکترون آزاد است، تا بتواند با پروتون یک پیوند کووالانسی به وجود آورد. بنابه نظریه لوئیس یک باز ماده‌ای است که در ساختار الکترونی آن یک زوج آزاد و قادر به تولید پیوند کووالانسی، وجود داشته باشد. مثلاً H_2O و H_3N و کلیه آنیونها (Cl^-) و بالاخره CH_3-O-CH_3 و غیره. اسید لوئیس تشکیل شده از ماده‌ای که قادر است بر روی یک باز نصب شود، یعنی اسید لوئیس ماده‌ای است که ساختار الکترونی آن یک جفت الکترون کم دارد، بنابراین اسید لوئیس با باز لوئیس یک پیوند کووالانسی به وجود می‌آورند.

باز + اسید

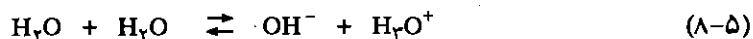


چون باز برنستد و لوری به یک پروتون حاصل از اسید الکترون می‌دهد لذا باز برنستد و لوری با باز لوئیس یکسان است، باوجود این اسید برنستد و لوری حتماً باید یک پروتون قابل انتقال داشته باشد، در صورتی که در تعریف لوئیس این الزام در کار نیست. نظریه لوئیس کمک مهمی به توجیه واکنشهای شیمی آلی می‌نماید، ولی برعکس در شیمی معدنی بخصوص در مباحث شیمی کمی و واکنشهای مواد در محلولهای آبی، اشکالات بسیار زیادی تولید می‌نماید. در این فصل واکنشهایی را بحث می‌کنیم که اغلب در محلولهای آبی انجام گرفته و از نوع واکنشهای اسید و باز است که در آنها انتقال پروتون انجام می‌گیرد، در فصول شیمی توصیفی به مثالهایی برخورد خواهیم نمود که اجباراً نظریه لوئیس جوابگوی تفسیرات نظری واکنشها خواهد بود.

بنابه نظریه لوئیس یک باز ماده‌ای است که در ساختار الکترونی آن یک زوج آزاد و قادر به تولید پیوند کووالانسی، وجود داشته باشد.

ب) تفکیک آب Self - ionization of water

آب خالص به‌طور نامحسوس رسانای جریان برق می‌باشد یعنی به‌طور خیلی جزئی تفکیک می‌شود.



اسید ۲ باز ۱ اسید ۱

غلظت اسید ۲ و باز ۱ باهم برابر است. برطبق قانون اثر غلظت می‌توانیم بنویسیم:

$$\frac{[OH^-][H_3O^+]}{[H_2O]^2} = K$$

مقدار K را می‌توان از راه رسانایی الکتریکی اندازه گرفت و مقدار آن در درجه حرارت‌های مختلف متفاوت است، در ۲۵ درجه سانتیگراد ارزش به‌دست آمده برای K عبارتست از $K = 3/24 \times 10^{-18}$ ، مقدار فوق نشان دهنده ضعیف بودن واکنش است، عملاً مشاهده می‌شود که تعداد مولهای آب تفکیک نشده ثابت و برابر با $55/4 = \frac{997}{18}$ (جرم یک لیتر آب در ۲۵ درجه سانتیگراد ۹۹۷ گرم می‌باشد) مول است. بنابراین حاصلضرب غلظت یونهای H_3O^+ و OH^- برابر است با:

اسید لوئیس ماده‌ای است که می‌تواند بر روی باز لوئیس نصب شود، یعنی ساختار الکترونی آن احتیاج به یک زوج الکترون دارد.

$$[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = K \times [\text{H}_2\text{O}]^2 = K \times (55/4)^2 = 3/24 \times 10^{-18} \times (55/4)^2$$

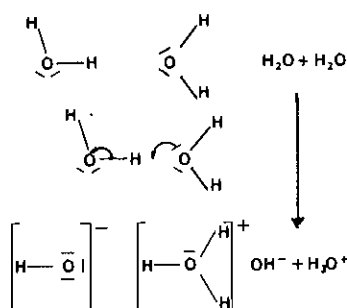
$$[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = K_w = 10^{-14}$$

10^{-14} عبارتست از ثابت تفکیک آب که حاصلضرب یونی آب نامیده می‌شود. همانطور که قبلاً گفته شد ثابت تعادل منحصرأ تابع دما می‌باشد، مثلاً ثابت تفکیک آب برحسب دما متغیر است. جدول زیر ثابت و PK ی آب را بین صفر تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد به دست می‌دهد.

t(°C)	0	10	20	25	45	60	100
$10^{14}K$	0.13	0.32	0.63	1.00	0.32	10	6.3
pK	14.9	14.5	14.2	14.0	13.5	13.0	12.2

بنابراین PH آب نیز بر حسب دما تغییر می‌کند.

t(°C)	0	10	20	25	45	60	100
PH	7.45	7.25	7.10	7.00	6.75	6.50	6.20



چگونگی تفکیک مولکولهای آب. یکی از مولکولها پروتون از دست می‌دهد و دیگری آنرا جذب می‌نماید. بنابراین آب آمفوتر است، گاهی ادهنده پروتون اسید و گاهی گیرنده پروتون باز است.

در محلولهای آبی همیشه حاصلضرب $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ ثابت و منحصرأ تابع دمای محلول است. در آب خالص و در ۲۵ درجه سانتیگراد، غلظت یونهای $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ مول در لیستر است و یا به طور عمومی تر $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = (K_w)^{1/2}$ ، حال به آب خالص ماده‌ای اضافه می‌نماییم که در اثر انحلال آن غلظت یکی از دو یون فوق اضافه شود.

مثلاً انحلال HCl در آب غلظت یون H_3O^+ را افزایش می‌دهد، بنابراین غلظت $[\text{OH}^-]$ طبق قانون لوشاتلیه نقصان خواهد یافت.

همچنین انحلال سود در آب غلظت یون هیدروکسید را زیادتر کرده و برعکس غلظت یونهای H_3O^+ کاهش خواهد یافت. محلولهایی که در آن غلظت $[\text{H}_3\text{O}^+]$ بیشتر از $[\text{OH}^-]$ است، محلول اسید می‌باشند.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-] \quad \text{محلول اسید}$$

و محلولهایی که در آن غلظت $[\text{OH}^-]$ بیشتر از $[\text{H}_3\text{O}^+]$ است، محلول قلیایی (بازی) نامیده می‌شوند.

$$[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{محلول قلیایی}$$

تغییرات غلظت یون هیدرونیوم $[\text{H}_3\text{O}^+]$ برحسب غلظت مواد حل شده در آب بسیار متفاوت بوده و اغلب به صورت اعدادی است با توانهای منفی 10^{-1} و 10^{-5} و 10^{-8} و غیره. نشان دادن تغییرات غلظت به صورت فوق از نظر عملی اشکالاتی ایجاد می‌نماید، لذا به جای به کار بردن اعداد فوق برای معرفی غلظت یون هیدرونیوم، لگاریتم منفی و یا کلگاریتم غلظت H_3O^+ را به نام PH معرفی می‌نمایند. (PH یعنی توان غلظت



پیتر سورنسن شیمیست دانمارکی که برای اولین بار PH یا کلگاریتم غلظت یون H_3O^+ را بیان نمود.

یونهای هیدرونیوم که اولین بار توسط Sorensen^۱ در سال ۱۹۰۹ بیان گردید).

$$PH = -\log [H_3O^+] = \text{colg} [H_3O^+] = \log \frac{1}{[H_3O^+]}$$

برای یونهای $[OH^-]$ نیز همین تعریف را به کار می‌برند به نحوی که:

$$POH = -\log [OH^-] = \text{colg} [OH^-] = \log \frac{1}{[OH^-]}$$

و چون حاصلضرب یونی آب عبارتست از:

$$[H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$\log [H_3O^+] + \log [OH^-] = -14$$

$$-\log [H_3O^+] - \log [OH^-] = 14$$

$$PH + POH = 14$$

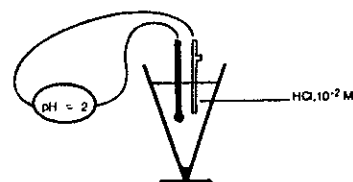
معمولاً در محاسبات با PH سروکار داریم، چون تغییرات PH و POH با رابطه ساده فوق به هم مربوط می‌شوند، اینست که اغلب در شیمی PH یک محلول را بیان می‌کنند، حتی اگر محلول قلیایی هم باشد.

تغییرات PH در جهت عکس تغییرات $[H_3O^+]$ است، یعنی هر قدر PH مقدارش زیاد باشد، غلظت یونهای هیدرونیوم کمتر و غلظت یونهای $[OH^-]$ زیادتر است.

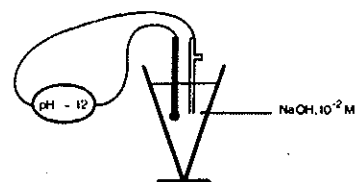
تغییرات یک واحد PH معادل ده واحد غلظت یون هیدرونیوم است، مثلاً اگر $PH = 4$ باشد غلظت H_3O^+ برابر با 10^{-4} مول در لیتر است و اگر $PH = 5$ باشد، غلظت H_3O^+ برابر با 10^{-5} مول در لیتر خواهد بود. برای محلول یک اسید قوی نرمال (مول در لیتر) غلظت $[H_3O^+]$ برابر با یک مول در لیتر و در نتیجه PH آن برابر با صفر است.

برای محلول مول در لیتر سود (باز قوی) غلظت $[H_3O^+]$ برابر با 10^{-14} یعنی $PH=14$ و $POH = 0$ و غلظت یون $[OH^-]$ برابر با مول در لیتر است. PH آب خالص برابر با ۷ یعنی محیط خنثی است، ولی این PH در اثر مقدار خیلی جزئی اسید و یا باز شدیداً تغییر می‌نماید و به این علت خیلی مشکل است که آب خالص خنثی با $PH = 7$ به دست آورد، زیرا با کمترین ذره بخار اسید یا قلیا و یا گاز کربنیک موجود در هوای آزمایشگاه این PH تغییر می‌نماید، در عمل اگر آب خالص بخواهند، برای تهیه آن بایستی دو مرتبه آب را در ظرفهای شیشه‌ای مخصوص تقطیر و بعد جوشانده تا CO_2 آن از بین برود، باوجود این مقداری اسید باقی می‌ماند که PH را در حدود ۶ و ۶/۵ برساند. اگر بخواهند PH ثابتی به دست بیاورند، باید از تامپونها استفاده نمایند. در سطور آینده تئوری محلولهای تامپون بررسی خواهد شد.

شکل (۸-۱۵) تغییرات PH را به ازای غلظتهای مختلف یون هیدرونیوم حاصل از انحلال HCl در آب نمایش می‌دهد. غلظت اسید به صورت $-\log C$ داده شده است و نیز شکل (۸-۱۶) تغییرات PH را به ازای غلظتهای مختلف یون OH^- حاصل از انحلال سود در آب



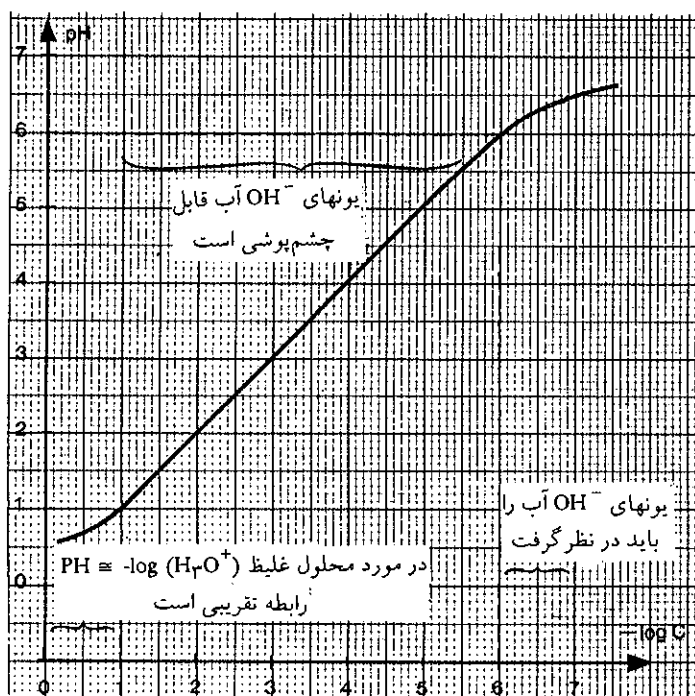
PH محلول ۰/۱ مولار کلریدریک اسید



PH محلول ۰/۱ مولار سود

برحسب $-\log C$ نمایش می‌دهد.

c mol.l ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸
PH	1.1	2	3	4	5	6	6.8	7
- log c	1	2	3	4	5	6	7	8



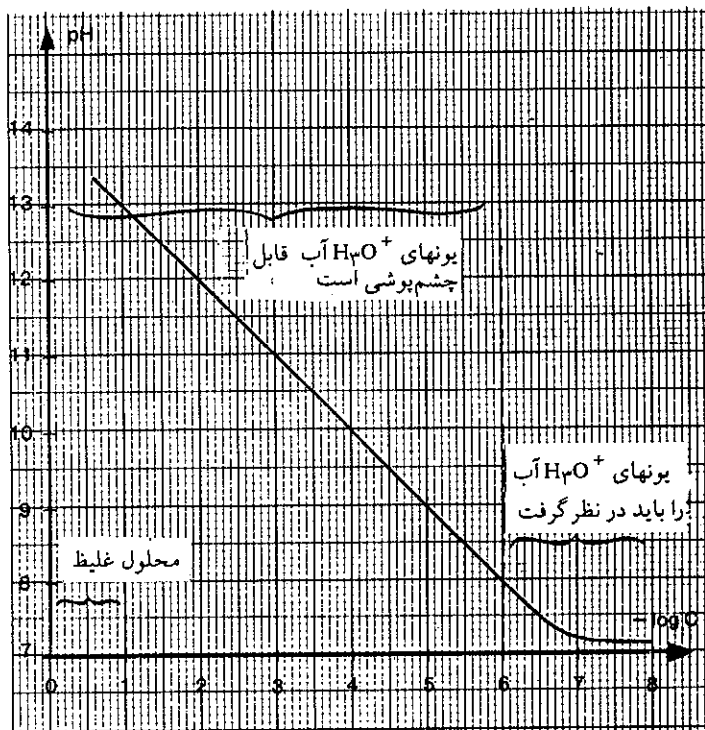
شکل (۸-۱۵) تغییرات PH برحسب $(-\log c)$ هیدروکلریک اسید که در آن C غلظت اسید است. در ناحیه $PH \leq 6$ و $-\log c \leq 6$ غلظت OH^- حاصل از آب قابل صرف نظر و در بالای این مقدار نمی‌توان از غلظت OH^- حاصل از آب چشم پوشی کرد.

تمرین (۸-۳۱) PH محلولهای $3/65$ و $7/3$ ، $14/6$ ، $36/5$ گرم در لیتر هیدروکلریک اسید (اسید قوی) را حساب کنید.
تمرین (۸-۳۲) PH محلولهای 40 ، 32 ، 20 ، 8 گرم در لیتر سدیم هیدروکسید (باز قوی) را حساب کنید.

پ) نمکها

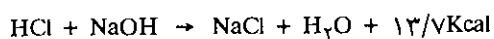
اسید و باز روی هم اثر کرده و تولید نمک و آب می‌نمایند، به اضافه مقداری گرما، که مقدار آن برای اسیدها و بازهای قوی برابر با $13/7$ کیلوکالری بر مول است و گرمای خنثی شدن نام دارد.

c mol.l ⁻¹	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸
PH	13	12	11	10	9	8	7.2	7
14+ log c	13	12	11	10	9	8	7	6

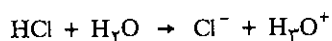


شکل (۸-۱۶) تغییرات PH برحسب $(-\log c)$ سود که در آن C غلظت NaOH حل شده در آب است. در $PH \geq 8$ و $-\log c \leq 6$ غلظت H_3O^+ حاصل از آب قابل صرف نظر بوده و در خارج از این حد نمی توان از غلظت H_3O^+ حاصل از آب چشم پوشی کرد.

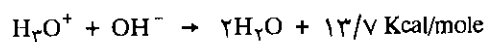
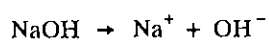
۸) اسید قوی + باز قوی



اگر واکنش فوق را تجزیه کنیم خواهیم داشت:



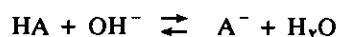
محلول آبی سود شامل یونهای Na^+ و OH^- است:



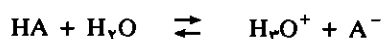
عملاً در موقع خنثی شدن اسیدها و بازها یونهای Na^+ و Cl^- کاری انجام نداده اند و در واکنش دخالتی ندارند.

(b) اسید ضعیف + باز قوی

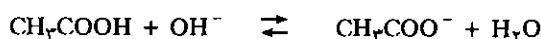
قسمت اعظم محلول آبی اسید ضعیف شامل مولکولهای تفکیک نشده اسید است. اگر فرمول مولکولی اسید را به صورت HA در نظر بگیریم، واکنش مهمی که در محلول بعد از افزایش باز قوی انجام می‌گیرد، واکنش زیر است که البته صد درصد نیست:



واکنش فوق عبارتست از انتقال پروتون اسید به OH^- . باید به خاطر داشت که واکنش دیگری در محلول انجام می‌گیرد که عبارتست از:



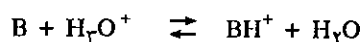
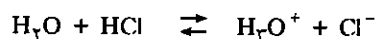
ولی این واکنش از نظر کمیت به مراتب کمتر از واکنش اول در محلول انجام می‌گیرد. مثال، تأثیر استیک اسید بر روی سود:



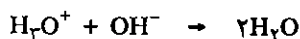
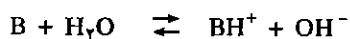
در محلول ۰/۱ مولار واکنش تعادلی به مقدار ۹۹/۹۶ درصد به سمت راست منتقل شده است.

(c) باز ضعیف + اسید قوی

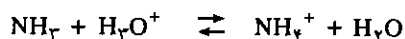
در محلول آبی یک باز ضعیف، قسمت اعظم مولکولهای باز تفکیک نشده می‌باشند. اگر باز را به صورت B نشان دهیم واکنش مهمی که در محلول انجام می‌گیرد، عبارتست از انتقال مستقیم پروتون، یعنی در اثر افزایش یک اسید قوی در محلول ابتدا یونهای هیدرونیوم تشکیل و سپس یونهای هیدرونیوم بر روی باز اثر می‌نمایند.



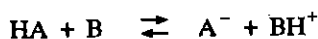
در این حالت نیز می‌توان واکنش اسید و بازی بین آب و باز را در نظر داشت. ولی این واکنش نیز از نظر کمیت ناچیز می‌باشد.



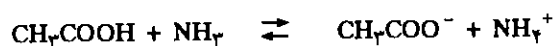
مثال، خنثی نمودن آمونیاک توسط هیدروکلریک اسید. محلول هیدروکلریک اسید منحصراً شامل یونهای Cl^- و H_3O^+ است. واکنش مهمی که در محلول انجام می‌گیرد عبارتست از:

**(d) اسید ضعیف + باز ضعیف**

در این حالت انتقال پروتون بین باز و اسید مستقیماً انجام می‌گیرد.



تبادل به سمت راست منتقل شده ولی نه به اندازه حالت قبل. مثال تأثیر استیک اسید بر روی آمونیاک:



در این حالت در محلول ۰/۱ مولار واکنش به مقدار ۹۹/۴ درصد به سمت راست منتقل شده است.

ت) درجه تفکیک:

C مول از مولکول AB را در آب حل کرده، به نحوی که حجم مجموع برابر با یک لیتر شود. اگر مولکول AB به صورت زیر تفکیک شود، داریم:



در حال تعادل اگر از هر مول به اندازه α مول تفکیک شود، غلظت مولکولهای تفکیک نشده برابر با $C(1-\alpha)$ و غلظت هریک از یونها در محلول برابر با $C\alpha$ است: در شکل (۸-۱۷) مقایسه PH محلول اسید قوی که کاملاً تفکیک می شود (HCl) و اسید ضعیف که کم تفکیک می شود (CH_3CO_2H)، در غلظت مساوی داده شده است.

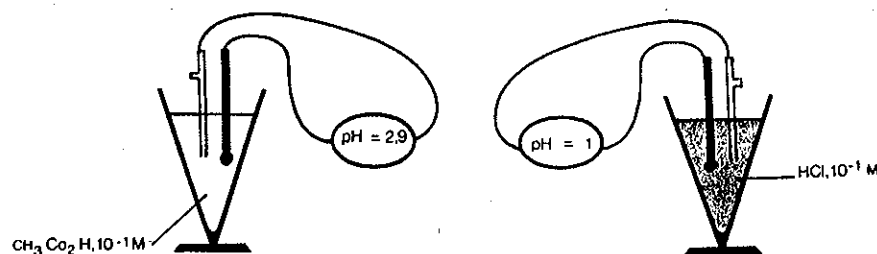


ثابت تعادل واکنش فوق عبارتست از:

$$K = \frac{[A^-][B^+]}{[BA]} = \frac{C^2\alpha^2}{C(1-\alpha)}$$

$$K = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \cong C\alpha^2 \quad (8-6)$$

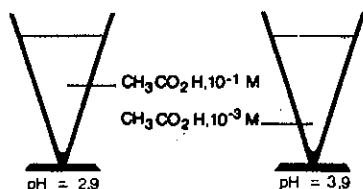
رابطه فوق به نام قانون استوالد^۱ معروف است. α درجه تفکیک یا ضریب تفکیک نامیده می شود. برای الکترولیتی به شکل AB مقدار α با تغییرات غلظت تغییر می نماید، زیرا K در



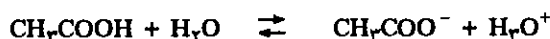
شکل (۸-۱۷) مقایسه PH هیدروکلریک اسید با استیک اسید در غلظت مساوی. PH هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار برابر یک است و PH استیک اسید ۰/۱ مولار برابر با ۲/۹ است.

دمای ثابت مقداری است ثابت. بنابر رابطه (۸-۶) بخوبی مشاهده می شود، که با کم شدن غلظت، α زیاد می شود. α همیشه کوچکتر از یک و یا حداکثر برابر یک است. معمولاً نسبت درصد را در مورد درجه تفکیک به کار می برند و آن را برابر با $\alpha \times 100$ می گیرند، زیرا بدین وسیله یونش مولکول بهتر توجیه شده است، یعنی با بیان % تفکیک، تعداد مولکولهایی که از ۱۰۰ مولکول اولیه تفکیک شده اند مشخص می شود.

مثال، تغییرات α در آب ۲۵ درجه حرارت، برای مولکول استیک اسید:



هرچه محلول رقیق تر باشد درجه تفکیک آن بیشتر است. مقایسه PH در مورد محلول ۰/۱ و ۰/۰۰۱ مولار استیک اسید.



درجه تفکیک اسید	C غلظت CH_3COOH
۰/۰۰۴	۱ M
۰/۰۱۳	۰/۱ M
۰/۰۲۳	۰/۰۱ M
۰/۱۵	۰/۰۰۱ M
۰/۷۵	۰/۰۰۰۱ M

تمرین (۸-۳۳) با به کار بردن یکی از غلظت های فوق و درجه تفکیک کنید. مربوطه ثابت تفکیک استیک اسید را در ۲۵ درجه سانتیگراد حساب

قانون استوالد برای الکترولیتی به فرمول عمومی B_bA_a ، به صورت زیر عمومیت داده می شود:

$$B_bA_a \rightleftharpoons aA^- + bB^+$$

$$K = \frac{[A^-]^a \times [B^+]^b}{[A_aB_b]} = \frac{(aC\alpha)^a \times (bC\alpha)^b}{C(1-\alpha)}$$

$$K = \frac{a^a \times b^b \times C^{(a+b-1)} \times \alpha^{(a+b)}}{1-\alpha}$$

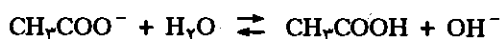
اندازه گیری α

درجه تفکیک را می توان به کمک روشهایی که اجازه می دهند غلظت یونهای تشکیل شده را محاسبه کرد، تعیین می نمایند. همانطور که قبلاً گفته شد، نزول نقطه انجماد یک محلول تابع تعداد ذرات موجود در محلول است. لذا این وسیله ای برای اندازه گیری α است که البته وسیله دقیقی نبوده و محدودیتهایی دارد. روش جالبتر برای اندازه گیری α عبارت از رسانایی محلول است. به کمک روش اخیر می توان با دقت بسیار درجه تفکیک الکترولیتها را اندازه گرفت.

هیدرولیز (Hydrolysis)

هیدرولیز یا آبکافت عبارتست از نوعی واکنش تعادلی اسید و بازی که اغلب به صورت یک پدیده بخصوص مطالعه می شود، و حال آنکه عمل هیدرولیز همان تعادل های اسید و باز است که قبلاً مطالعه کردیم و مطلب تازه ای در آن وجود ندارد. قبلاً گفتیم که یک اسید ضعیف و آنیون مربوطه اش یک جفت اسید و باز مزدوج را تشکیل می دهند و نیز متذکر

شدیم که اگر اسید خیلی ضعیف باشد باز مزدوجش قوی است و برعکس. به عنوان مثال استیک اسید که خفیفاً قوی است باز مزدوجش یعنی یون استات نسبتاً ضعیفتر می باشد و مطابق واکنش زیر پروتون جذب می نماید:



واکنش فوق هیدرولیز یون استات را نشان می دهد و همانطور که قبلاً گفته شد واکنش فوق در واقع عمل یونیزاسیون باز ضعیفی مثل یون استات است. در مورد واکنشهای هیدرولیز می توان چندین حالت را در نظر گرفت و در اینجا ما چند حالت عمومی را بررسی خواهیم کرد.

(a) حالت یک باز ضعیف (محلول نمک اسید ضعیف با باز قوی)

مثال جالبی که در این مورد می توان مطرح کرد، هیدرولیز یون استات حاصله از انحلال سدیم استات در آب است. ثابت هیدرولیز یون استات در آب عبارتست از:

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (8-7)$$

ثابت هیدرولیز معمولاً در جدولهای مربوط به اسیدها و بازها یافت نمی شود و باید آن را محاسبه نمود، محاسبه آن معمولاً ساده می باشد. اگر رابطه (8-7) را در $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ ضرب نماییم خواهیم داشت:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = K_h$$

اگر به جای $[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]$ ثابت تفکیک آب را قرار دهیم:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]K_w}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = K_h$$

ثابت تفکیک استیک اسید برابر است با:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_a$$

بنابراین ثابت هیدرولیز به صورت زیر محاسبه می شود:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{K_a}$$

$$\text{PK}_h = 14 - \text{PK}_a$$

ثابت تفکیک استیک اسید برابر با $K_a = 1/78 \times 10^{-5}$ است.

بنابراین $\text{PK}_a = -\log K_a = -\log 1/78 \times 10^{-5}$ و از آنجا PK_h هیدرولیز به صورت زیر می باشد:

$$\text{PK}_h = 14 - 4/78 = 9/25$$

$$K_h = 5/6 \times 10^{-10} \quad \text{و یا:}$$

حال می خواهیم غلظت یون OH^- حاصله از هیدرولیز یون استات را در محلول یک مول در لیتر سدیم استات محاسبه نماییم:

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{C\alpha \times C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

چون K_b بسیار ضعیف و بنابراین α ناچیز می‌باشد، لذا می‌توان از آن در مقابل یک صرف‌نظر نمود:

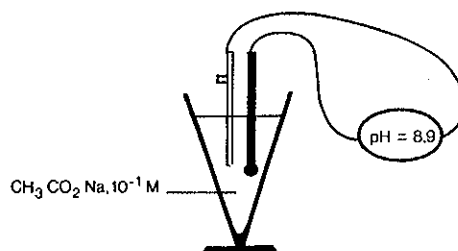
$$K_b = C\alpha^2 \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C}} = \sqrt{\frac{5/6 \times 10^{-10}}{1}} = 2/3 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = C\alpha = 1 \times 2/3 \times 10^{-5} = 2/3 \times 10^{-5}$$

PH محلول در این حالت برابر با:

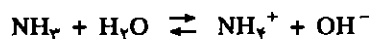
$$\text{PH} = 14 - \text{POH} = 14 + \log 2/3 \times 10^{-5} = 9/362$$

می‌باشد. در محلول ۰/۱ مولار سدیم استات $\text{PH} = 8/9$ است شکل (۸-۱۸).
به کمک محاسبات فوق متوجه می‌شویم که محلول نمک خنثی سدیم استات خاصیت بازی دارد و PH آن برابر با ۹/۳۶۲ است نه ۷ (PH محیط خنثی).

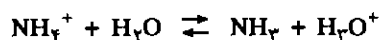


شکل (۸-۱۸) با توجه به ثابت تفکیک سدیم استات و درجه تفکیک آن. PH محلول سدیم استات ۰/۱ مولار برابر با ۸/۹ با محاسبات نظری به دست می‌آید و PH همین محلول به وسیله PH متر نیز عدد ۸/۹ را نشان می‌دهد.

(b) حالت یک اسید ضعیف (محلول نمک باز ضعیف با اسید قوی)
آمونیاک یک باز است و جاذب پروتون می‌باشد.



اسید مزدوجش یون NH_4^+ اسیدی است نسبتاً ضعیف و در آب طبق واکنش زیر هیدرولیز می‌شود:



بنابراین اگر یکی از نمکهای آمونیوم را در آب حل نماییم، ثابت هیدرولیز این نمک در آب به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$K_b = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

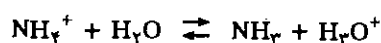
همانطور که قبلاً گفته شد $K_b = \frac{K_w}{K_a}$ و ثابت تفکیک آمونیاک برابر $1/8 \times 10^{-5}$ است لذا:

$$K_b = \frac{10^{-14}}{1/8 \times 10^{-5}} = 5/6 \times 10^{-10}$$

حال محاسبه غلظت یونهای H_3O^+ در محلول یکی از نمکهای آمونیم جالب است، مثلاً محلول ۰/۱ مولار آمونیوم کلرید در آب:



Cl^- بازی است بینهایت ضعیف، بنابراین واکنشی با آب ندارد ولی یون آمونیم هیدرولیز می شود:



$$K_b = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = 5/6 \times 10^{-10}$$

$$K_b = \frac{C\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

چون ثابت تفکیک خیلی کوچک است، لذا α بسیار ناچیز و می توان از آن در مقابل یک صرف نظر نمود، در نتیجه:

$$K_b = C\alpha^2 \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C}} = \sqrt{\frac{5/6 \times 10^{-10}}{0/1}}$$

$$\alpha = \sqrt{5 \times 10^{-5}}$$

یعنی از هریک میلیون یون NH_4^+ فقط ۷۵ یون آن هیدرولیز می شود. غلظت یون H_3O^+ عبارتست از:

$$[H_3O^+] = C\alpha = \sqrt{5 \times 10^{-6}}$$

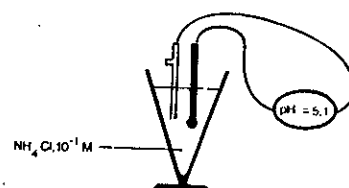
$$PH = -\log [H_3O^+] = -\log \sqrt{5 \times 10^{-6}}$$

$$PH = 5/12$$

به کمک محاسبات فوق متوجه شدیم که نمک خنثی آمونیم کلرید در آب خاصیت اسیدی دارد و در غلظتی برابر با ۰/۱ مولار، می تواند PH را به ۵/۱۲ برساند و نیز غلظت NH_3 حاصله از هیدرولیز NH_4^+ به اندازه ای است که می توان بوی آمونیاک (NH_3) را از چنین محلولی استشمام کرد.

(C) حالت کاتیونهای فلزی (نمک فلزات)

نمکهای بعضی از فلزات نظیر آلومینیوم کلرید، قلع (IV) کلرید، جیوه (II) کلرید آنتیموان (V) کلرید و بالاخره نمکهای فلزات دیگر شبیه Cu و Cr و Ge در محلولهای آبی بشدت هیدراته می باشند. اگر این نمکها را به فرمول کلی MX_n نشان دهیم که در آن M معرف فلز n ظرفیتی و X آنیون یک اسید یک ظرفیتی باشد، در محلولهای آبی به صورت زیر هیدراته می گردند:



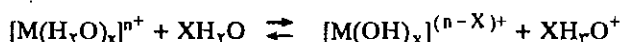
PH محلول ۰/۱ مولار آمونیوم کلرید با محاسبات نظری عدد ۵/۱۲ به دست می آید. PH متر نیز عدد ۵/۱ را به دست می دهد.

معمولاً آنیون اسیدهای قوی خیلی کم هیدرولیز شده و برعکس کاتیون هیدراته نسبتاً شدیدتر هیدرولیز می‌شود. کاتیون هیدراته به وسیله X مولکول آب احاطه شده است که X را عدد کوردینانس گویند.

عمل هیدرولیز در این حالت عبارتست از جابجایی مولکولهای آب به وسیله عامل تی‌دروکسیل (OH^-).



معمولاً هیدرولیز در $\text{PH} = 7$ به بالا انجام می‌گیرد و در اثر هیدرولیز PH محلول نزول خواهد کرد، یعنی قدرت اسیدی زیاد خواهد شد. گاهی ممکن است کلیه مولکولهای آب همراه کاتیون به وسیله عامل تی‌دروکسیل جانشین شود:



آلومینیم در محلولهای آبی معمولاً به صورت یون هیدراته با عدد کوردینانس ۶ یافت می‌شود، یعنی به صورت $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ که عمل هیدرولیز آن به صورت زیر بوده و ثابت هیدرولیز برابر با $K_h = 1/4 \times 10^{-5}$ در 25°C درجه سانتیگراد می‌باشد.



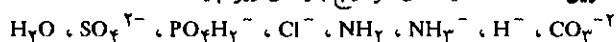
PH محلول ۰/۱ مولار آلومینیم برابر است با:

$$K_h = \frac{[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} = 1/4 \times 10^{-5}$$

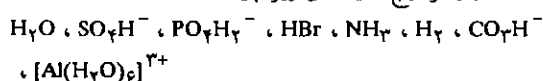
$$\text{PH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log C\alpha = 2/9.$$

یعنی PH محلول ۰/۱ مول در لیتر آلومینیم کلرید تقریباً مشابه محلول استیک اسید ۰/۱ مول در لیتر می‌باشد.

تمرین (۸-۳۴) اسیدهای مزدوج بازهای زیر چیست؟



تمرین (۸-۳۵) باز مزدوج اسیدهای زیر چیست؟



تمرین (۸-۳۶) واکنشهای زیر را مطابق نظریه برنستد و لوری نوشته و موازنه کنید. در ضمن مشخص کنید که جفت اسید و باز مزدوج کدامها هستند و نیز یادآور شوید کدامیک از دو اسید و یا دو باز قویتر می‌باشد.

۱. یونش اسید نیتریک در آب

۲. یونش آمونیاک در آب

۳. تأثیر برمیدریک اسید بر روی یون استات برای ایجاد استیک اسید

۴. یونش آب در سیانیدریک اسید

۵. یونش یون سیانید در آب

۶. هیدرولیز آمونیم سولفات

۷. هیدرولیز نمک آلومینیم

۸. واکنش پتاس با یک نمک آمونیم برای تولید آمونیاک

تمرین (۸-۳۷) PH محلول ۰/۱ مولار پتاسیم سیانید چیست؟ می‌دانیم ثابت تفکیک سیانیدریک اسید برابر $K_a = 4 \times 10^{-11}$ می‌باشد.

ج) محاسبه PH یک محلول آبی

ارزیابی سریع PH محلولها به وسیله کاغذ PH انجام می گیرد. بر روی نوار کاغذی معرفهای رنگی متعددی را ثبت کرده اند. یک قطره از محلول بر روی این نوار کاغذی تغییر رنگی ایجاد می نماید که حدود PH محلول را مشخص می کند. برخی از این کاغذها حتی تا ۰/۱ واحد PH را مشخص می کنند.

تعیین دقیق PH به وسیله PH متر انجام می گیرد. PH متر شامل دو الکترود است که به ولت متری متصل است: الکترود شیشه ای که پتانسیلش تابع PH محلولی است که در آن قرار می گیرد و الکترود دیگر که الکترود مرجع نامیده می شود پتانسیلش مستقل از PH محلول است. اگر این دو الکترود را در محلولی وارد کنیم پیل را تشکیل می دهند (فصل نهم در این باره بیشتر صحبت خواهیم کرد) که نیروی محرکه الکتریکی (F.e.m) آن برابر با اختلاف پتانسیل دو الکترود در مدار باز است (یعنی مداری که در آن پیل مصرفی ندارد).

$$E = [\text{الکترود مرجع} - \text{الکترود شیشه ای}] V$$

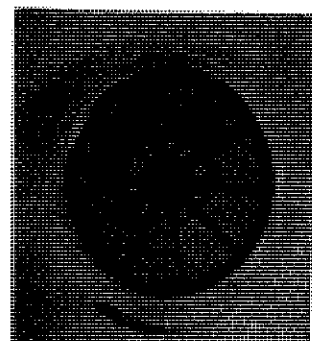
ولت متر امکان تعیین نیروی محرکه الکتریکی این پیل را می دهد (در درون ولت متر مقاومت داخلی بسیار بزرگی وجود دارد که مانع از مصرف جریان می شود). آزمایش نشان می دهد که E تابع PH است.

$$E = (a - b) PH$$

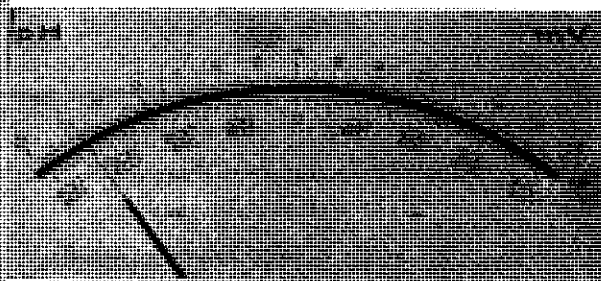
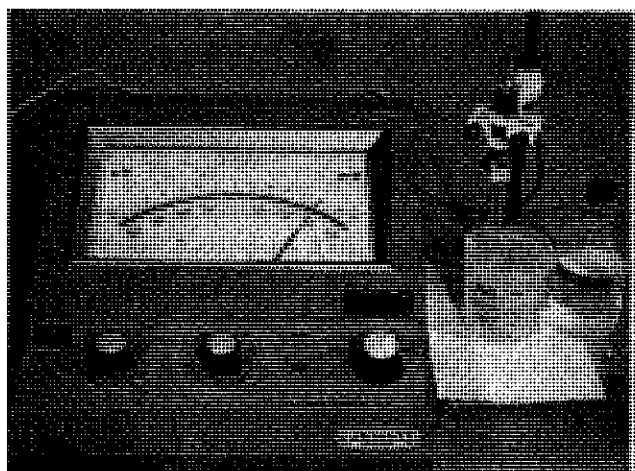
$$\Delta E = (-b) \Delta PH$$

a و b مقادیر ثابتی هستند.

تغییرات غلظت H_2O^+ نیروی محرکه الکتریکی این پیل را تغییر می دهد. اگر صفحه PH متر نمایش داده شده در شکل (۸-۱۹) را نگاه کنید می بینید دو نوع درجه بندی دارد، میلی ولت متر و PH.



کاغذ PH: به کمک کاغذ PH می توان حدود PH محلولها را تشخیص داد.



شکل (۸-۱۹) PH متر و تقسیم بندی صفحه آن بر حسب PH و میلی ولت.

PH محلول اسید قوی: (a)

بر حسب تعریف اسید قوی اسیدی است که در محلولهای آبی تقریباً به طور کامل تفکیک شود. اگر C تعداد اکیوالان گرمهای اسید باشد که در محلول حل شده، چون اسید

کاملاً تفکیک می‌شود، لذا $C = H_3O^+$ بنابراین:

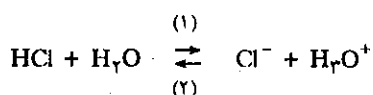
$$PH = -\log C$$

اسیدهای قوی عبارتند از: HCl ، HBr ، HI ، HNO_3 ، $HClO_4$ تفکیک این اسیدها عملاً کامل است.



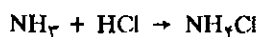
سولفوریک اسید نیز اسید قوی است و دو پروتون می‌تواند به مولکولهای آب بدهد. انتقال پروتون اول به طور کامل انجام می‌گیرد ولی انتقال پروتون دوم به صورت واکنش تعادلی است با $PK_a HSO_4^- = 1/9$.

یادآوری: با وجود آنکه می‌گوییم واکنش تفکیک یک اسید قوی کامل است ولی به هر حال تعداد مختصری از مولکولهای اسید تفکیک نشده در محلول وجود دارند مثلاً واکنش تفکیک هیدروکلریک اسید را در نظر بگیرید:

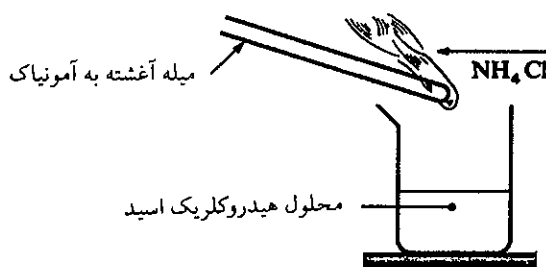


با وجود آنکه انجام این واکنش را از چپ به راست (۱) کامل می‌دانیم ولی به مقدار بینهایت کم واکنش از راست به چپ هم انجام می‌گیرد.

بشر محتوی محلول هیدروکلریک اسید رقیق را گرم کرده و میله شیشه‌ای را که قبلاً در آمونیاک فروبرده‌اید در بالای بشر قرار دهید. دود سفید رنگ آمونیوم کلرید (نوشادر) مشخص کننده واکنش زیر است:



این واکنش که در فاز گازی انجام می‌گیرد دلیلی مشخص بر وجود مولکولهای HCl آزاد در فاز گازی است که از محلول برمی‌خیزد شکل (۸-۲۰)، این مولکولهای گازی از به هم پیوستن H_3O^+ و Cl^- تولید شده‌اند.



شکل (۸-۲۰) اثبات وجود مولکولهای HCl در محلول هیدروکلریک اسید

(b) PH محلول باز قوی:

معمولاً محلول یک باز قوی که از انحلال هیدراکسید فلزی در آب حاصل گشته به اندازه اکیوالان گرمهای هیدراکسید حل شده، یون OH^- در آب آزاد می‌کند. اگر C تعداد اکیوالان گرمهای هیدراکسید حل شده باشد، غلظت یونهای OH^- مستقیماً برابر با C می‌شود، یعنی:

$[OH^-] = C$ و چون:

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w = 10^{-14}$$

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{C}$$

$$PH = 14 + \log C$$

$$C = 2 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-3}$$

تمرین (۸-۳۸) PH محلول 2×10^{-3} مولار باریت چیست؟

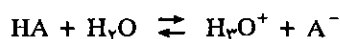
$$PH = 14 + \log 2 \times 10^{-3} = 14 - 3 + 0.3 = 11.3$$

هر مول باریت $Ba(OH)_2$ دو اکیوالان گرم باز OH^- در محلول آزاد

می‌کند، بنابراین:

(c) PH محلول اسیدی که بطور جزئی تفکیک می‌شود

اسیدهای نسبتاً ضعیف در محلولهای غلیظ و یا اسیدهای ضعیف و یا خیلی ضعیف در کلیه غلظتها به طور جزئی تفکیک می‌شوند. اسیدی را به فرمول HA در نظر بگیرید.



اگر C مولاریته اسید و α ضریب تفکیک اسید باشد، قانون اثر غلظت به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

باید دو حالت مختلف را در نظر گرفت:

الف - اسید HA خیلی کم تفکیک می‌شود، یعنی اسیدی است خیلی ضعیف، بنابراین $\alpha \ll 1$ که در این حالت از α در مقابل ۱ صرف نظر می‌نماییم.

$$K_a = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} = C\alpha^2$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} \text{ و } [H_3O^+] = C\alpha = C \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{K_a \cdot C}$$

$$\log [H_3O^+] = \frac{1}{2} \log K_a - \frac{1}{2} \log C$$

و چون $PH = -\log [H_3O^+]$ و $PK_a = -\log K_a$ بنابراین:

$$PH = \frac{1}{2} PK_a - \frac{1}{2} \log C$$

محاسبه PH محلول استیک اسید 0.3 مولار

$$PK_a = 4.75$$

$$PH = \frac{1}{2} PK_a - \frac{1}{2} \log C = \frac{1}{2} \times 4.75 - \frac{1}{2} \log 0.3$$

$$PH = \frac{1}{2} \times 4.75 + \frac{1}{2} \times 0.52 = 2.38 + 0.26 = 2.64$$

ب - اسید HA به مقدار زیادتر تفکیک می‌شود لذا نمی‌توان از α در مقابل ۱ صرف نظر

نمود. در اینجا باید α را به کمک یک معادله درجه دوم محاسبه نمود.

$$K_a = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

PH	پارهای از محلولها
۱-۱/۵	شیره معده
۲/۴	آب لیموترش
۲/۶	کوکاکولا
۲/۷	سرکه
۳/۲	آب پرتقال
۳/۶	آب سیب
۴/۸	ادرار (بول)
۵/۱	آمونیم کلرید ۰/۱ مولار
۶/۵-۷/۶	آب بزاق
۶/۵	شیر
۶/۹	آب معدنی (بهترین)
۷	آب خالص

$$C\alpha + K_a\alpha - K_a = 0$$

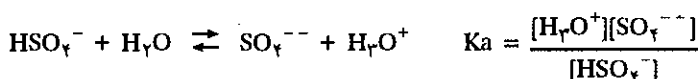
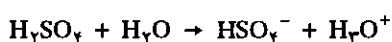
و چون ارزش $0 < \alpha < 1$ است، لذا جواب معادله که متناسب با مقدار فوق می‌باشد انتخاب نموده و بالاخره $[H_3O^+] = C\alpha$ و از آنجا PH را محاسبه می‌نماییم. امکان دارد مستقیماً مقدار $[H_3O^+]/C$ را در معادله به جای α قرار دهیم و در نتیجه $[H_3O^+]$ را حساب کنیم:

$$\frac{[H_3O^+]^2}{C} + \frac{K_a[H_3O^+]}{C} - K_a = 0$$

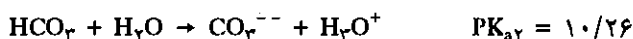
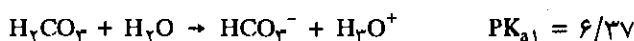
$$[H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] - CK_a = 0$$

(d) پلی اسیدها Polyprotic Acids

اسیدهایی که می‌توانند چند پروتون آزاد سازند پلی اسید یا پلی پروتیک نامیده می‌شوند. به جز سولفوریک اسید که پروتون اول خود را با یک واکنش کامل آزاد می‌سازد بقیه پلی اسیدها پروتون‌های خود را با واکنشهای تعادلی به مولکول آب منتقل می‌کنند.



یا مثلاً کربنیک اسید (اسید فرضی) هر دو پروتون را به سختی از دست می‌دهد

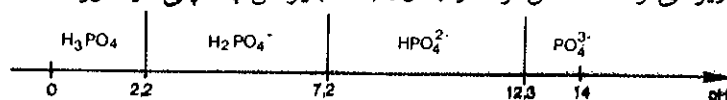


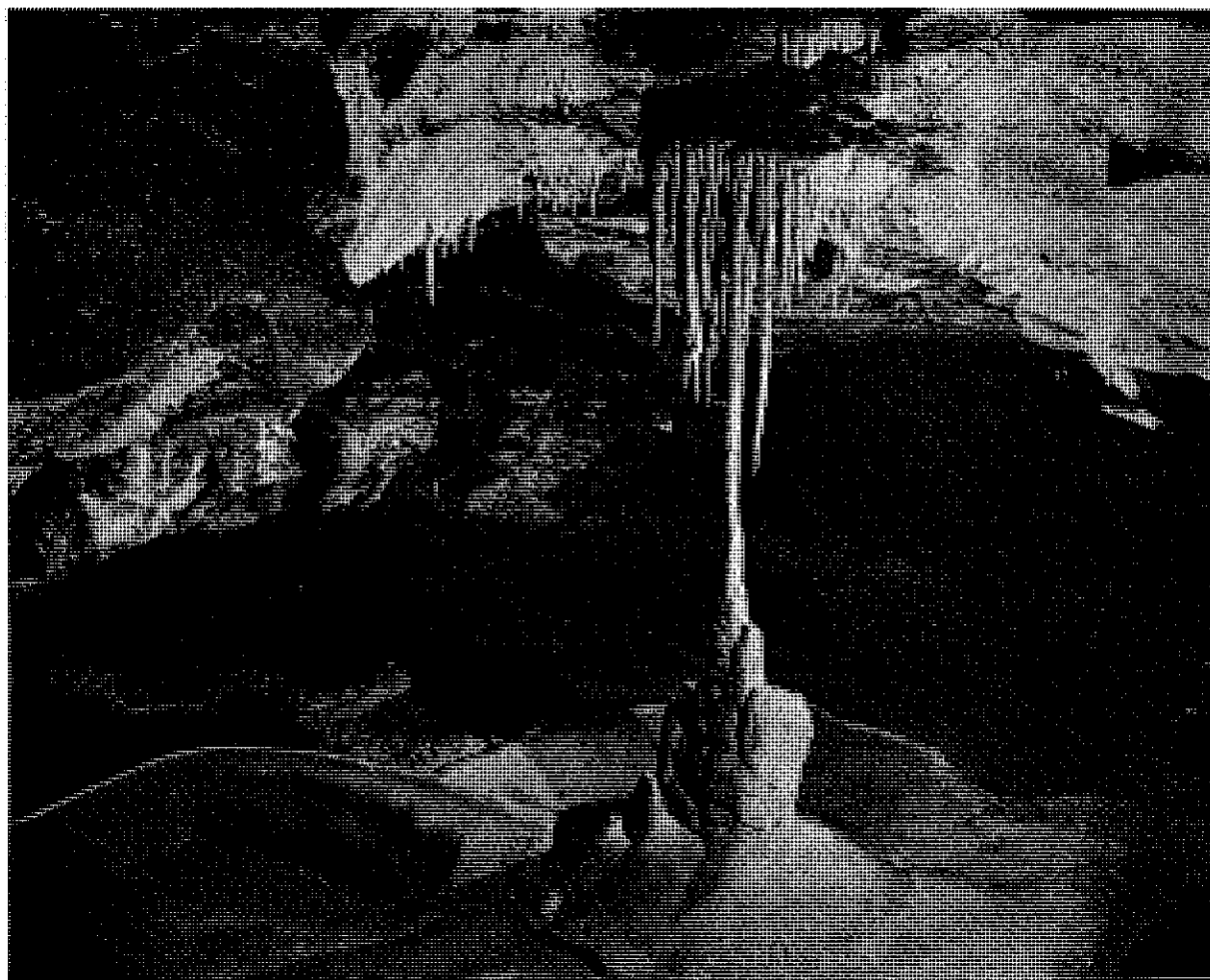
و زوج اخیر در طبیعت نقش جالبی ایفا می‌کند. آبهای زیرزمینی که در آنها به اندازه کافی گاز CO_2 حل شده است همراه با نمکهای محلول زوج اسید و بازی HCO_3^-/CO_3^{--} را به وجود آورده و در داخل غارها در حضور یونهای Ca^{++} و بر طبق اصل لوشاتلیه واکنش تعادلی به علت رسوب کلسیم کربنات از چپ به راست کامل می‌شود.



در تمام دنیا به خصوص در یوگسلاوی و فرانسه غارهای متعددی وجود دارند که در اثر این واکنش نقشهای بسیار جالبی از چکیده و چکنده (Stalactite, Stalagmites) در طی قرون متمادی به وجود آمده است. در ایران در نزدیکی همدان غار علی صدر برجستگیهای جالبی از چکیده و چکنده دارد.

واکنش یونش فسفریک اسید سه مرحله دارد. یونهای مختلف این اسید را برحسب PH به صورت زیر می‌توان مشخص کرد. در جدول (۵-۸) یونش چند پلی اسید آورده شده است.





نموداری از چکیده و چکنده که حاصل از واکنش اسید و بازی زوج $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ است در داخل غاری در جنوب فرانسه.

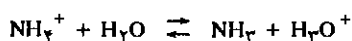
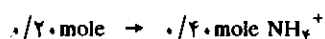
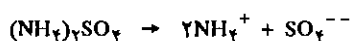
Acide	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4
$CO_2 + H_2O$	6,37	10,32		
$SO_2 + H_2O$	1,89	7,26		
H_2S	7,05	12,92		
H_2Se	3,89	11,00		
$H_2S_2O_3$	0,60	1,72		
$H_2C_2O_4$	1,25	4,29		
H_2CrO_4	- 0,08	6,5		
H_3PO_4	2,16	7,21	12,32	
H_3AsO_4	2,19	6,94	11,6	
H_3PO_3	2,15	6,70		
H_3AsO_3	9,22			
$H_4P_2O_7$	1,52	2,36	6,60	9,25
E.D.T.A.	1,99	2,67	6,16	10,26

جدول (۸-۵) pK_a پی در پی پلی اسیدها در غلظت ۰/۱ تا ۰/۰۱ مولار و در ۲۵ درجه سانتیگراد

آمونیم NH_4^+ اسید مزدوج بازی NH_3 است و یا اسیدهای دیگر از این قبیل، در مورد اینگونه اسیدها چون اغلب آنها ثابت تفکیک کوچک و یا pK_a بزرگی دارند، لذا می توان از فرمولی که در حالت الف حاصل شده استفاده کرد.

تمرین (۸-۴۰) PH محلول ۰/۲۰ مولار آمونیم سولفات را حساب کنید. ثابت تفکیک آمونیاک برابر $1/8 \times 10^{-5}$ است.

می دانیم فرمول آمونیم سولفات به صورت $(NH_4)_2SO_4$ می باشد بنابراین یک مول از آمونیم سولفات، دو مول یون آمونیم در محلول ایجاد می نماید.



$$K_b = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \times \frac{[OH^-]}{[OH^-]}$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1/8 \times 10^{-5}} = 8/6 \times 10^{-10} \quad pK_b = 9/25$$

تمرین (۸-۳۹) PH محلول ۰/۰۵ مولار یدیک اسید (HIO_3) را حساب کنید. $K_a = 0/16$

$$K_a = \frac{Ca^2}{1-\alpha}$$

حل:

$$Ca^2 + K_a\alpha - K_a = 0$$

$$0/05\alpha^2 + 0/16\alpha - 0/16 = 0$$

$$5\alpha^2 + 16\alpha - 16 = 0$$

$$\alpha = \frac{-8 \pm \sqrt{64 + 80}}{5} = \frac{-8 \pm 12}{5}$$

$$\alpha_1 = -4 \quad \alpha_2 = \frac{4}{5} = 0/8 \quad \text{جواب قابل قبول}$$

$$[H_3O^+] = 0/05 \times 0/8 = 0/04$$

$$PH = -\log 0/04 = 1/4$$

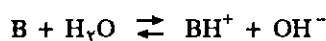
اگر در این مورد فرمولی را که در حالت الف به دست آمده به کار ببریم $PH = 1/05$ می شود یعنی ارزش حاصل نادرست می باشد. محاسبات اخیر برای کلیه اسیدهای معمولی مانند یدیک اسید و یا سولفورو اسید و استیک اسید و غیره به کار برده می شود و همچنین قابل استفاده برای محاسبه اسیدهای مزدوج نیز می باشد. مثلاً یون

$$PH = \frac{1}{2} \times 9.25 - \frac{1}{2} \log 0.40 = 4.62 + 0.20 = 4.82 \quad [H_3O^+] = \sqrt{K_h \times C}$$

$$PH = 4.82 \quad PH = \frac{1}{2} PK_b - \frac{1}{2} \log C$$

(e) PH محلول بازی که به طور جزئی تفکیک می شود

اگر باز B به طور جزئی در محلول آبی طبق واکنش زیر یونیده شود:



اگر غلظت باز که در آب حل شده برابر C باشد، K_b را می توان نسبت به C و α حساب کرد، زیرا $[OH^-] = C\alpha$ و $[B] = C(1-\alpha)$ بنابراین:

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

در این مورد نیز شبیه حالت اسید ضعیف اگر $\alpha \ll 1$ باشد می توان از آن در مقابل یک صرف نظر نمود. نتیجه اینکه:

$$K_b = C\alpha^2 \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C}}$$

$$[OH^-] = C\alpha = C\sqrt{\frac{K_b}{C}} = \sqrt{K_b C}$$

$$POH = \frac{1}{2} PK_b - \frac{1}{2} \log C$$

اگر POH را از رابطه $PH + POH = 14$ حساب نموده و در رابطه فوق بگذاریم:

$$POH = 14 - PH$$

$$14 - PH = \frac{1}{2} PK_b - \frac{1}{2} \log C$$

$$PH = 14 - \frac{1}{2} PK_b + \frac{1}{2} \log C \quad (8-8)$$

احیاناً اگر PK_b باز مشخص نباشد و برعکس PK_a اسید $[BH^+]$ مشخص باشد می توان

مقدار PK_b باز را از رابطه $K_b = \frac{K_w}{K_a}$ حساب نمود. یعنی $PK_b = 14 - PK_a$ و در رابطه فوق به جای PK_b می توان مقدار آن را قرار داد، لذا PH به صورت زیر محاسبه می شود:

$$PH = 14 - \frac{1}{2}(14 - PK_a) + \frac{1}{2} \log C \quad (8-9)$$

$$PH = 7 + \frac{1}{2} PK_a + \frac{1}{2} \log C$$

تمرین (۸-۴۱) PH محلول ۰/۰۲ مولار آمونیاک چیست؟ می دانیم $K_b = 1/8 \times 10^{-5}$ است مسأله به صورت زیر حل می شود.

$$PH = 14 - \frac{1}{2} PK_b + \frac{1}{2} \log C$$

$$PK_b = -\log 1/8 \times 10^{-5} = 4.75$$

$$PH = 14 - \frac{1}{2} \times 4.75 - 0.15 = 10.77$$

$$PH = 7 + \frac{1}{2} \times 9.25 + \frac{1}{2} \log 2 \times 10^{-2}$$

$$PH = 7 + 4.62 - 0.15 = 10.77$$

اگر در مورد مثال فوق به جای PK_a مقدار K_b را داده بودند، مثلاً اگر

PH پاره ای از محلولهای بازی	
۷/۲	خون
۷/۲-۷-۶	اشک چشم
۸	آسپرین
۸/۵	آب دریا
۹	صابون مایع
۱۰/۶	آب زاول
۱۲/۱	آب آهک ۰/۰۱ مولار

رابطه ۲ $[H_2O^+] = 2[SO_4^{--}] + [HSO_4^-] = 3/6 \times 10^{-2}$
بنابراین رابطه ۱ داریم:

$$[SO_4^{--}] = 0/411 [HSO_4^-]$$

با قرار دادن غلظت $[SO_4^{--}]$ در رابطه ۲ خواهیم داشت:

$$2 \times 0/411 [HSO_4^-] + [HSO_4^-] = 3/6 \times 10^{-2}$$

$$1/822 [HSO_4^-] = 3/6 \times 10^{-2}$$

$$[HSO_4^-] = \frac{3/6 \times 10^{-2}}{1/822} = 1/746 \times 10^{-2}$$

$$[SO_4^{--}] = 0/411 \times 1/746 \times 10^{-2} = 0/718 \times 10^{-2}$$

غلظت سولفوریک اسید عبارتست از مجموع غلظتهای $[SO_4^{--}]$ و $[HSO_4^-]$

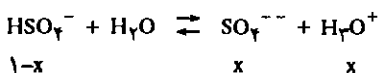
$$C_{[H_2SO_4]} = (1/746 + 0/718) \times 10^{-2} = 2/464 \times 10^{-2} M$$

تمرین (۸-۴۴) PH محلول سولفوریک اسید ۱/۴۷ گرم در لیتر را حساب کنید. $PK_{aHSO_4^-} = 1/89$

تعداد مولهای سولفوریک اسید $n = \frac{W}{M} = \frac{1/47}{98} = 1/5 \times 10^{-2}$



$$[HSO_4^-] = [H_3O^+] = 1/5 \times 10^{-2}$$



$$1-x \quad \quad \quad x \quad \quad \quad x$$

$$[HSO_4^-] = 1/5 \times 10^{-2} - x$$

$$[H_3O^+] = 1/5 \times 10^{-2} + x$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][SO_4^{--}]}{[HSO_4^-]}$$

$$1/3 \times 10^{-2} = \frac{x(1/5 \times 10^{-2} + x)}{(1/5 \times 10^{-2} - x)}$$

$$x = -1/4 \times 10^{-2} \pm \sqrt{1/4 \times 10^{-4} + 1/9 \times 10^{-4}}$$

$$x = 0/58 \times 10^{-2}$$

$$[H_3O^+] = 1/5 \times 10^{-2} + 0/58 \times 10^{-2} = 2/08 \times 10^{-2}$$

$$PH = 1/68$$

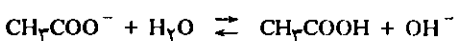
تمرین (۸-۴۵) PH محلول ۱۲ گرم در لیتر سدیم هیدروژن سولفات $NaHSO_4$ را حساب کنید: $K_{aHSO_4^-} = 1/2 \times 10^{-2}$

در اینجا درباره محاسبه PH بازهایی که ضریب تفکیک آنها به اندازه‌ای است که نمی‌توان از آن در مقابل یک صرفنظر نمود بحث نمی‌کنیم، زیرا محاسبه آن عیناً شبیه محاسبه PH اسیدهایی است که همین مشخصات را دارند و از این گذشته در عمل بازی را نمی‌شناسیم که چنین حالتی را داشته باشد.

یادآوری: فرمولهای (۸-۸) و (۸-۹) قابل اجرا برای بازهای ضعیف معمول شبیه NH_3 و متیل آمین (CH_3NH_2) و یا آنیلین $(C_6H_5NH_2)$ است، مضافاً این فرمولها قابل اجرا در مورد باز مزدوج اسیدهای متوسط و ضعیف نظیر سدیم استات (CH_3COONa) می‌باشد، که معمولاً محلول آن محلول نمکی خوانده می‌شود و حال اینکه در حقیقت محلول بازی می‌باشد.



یون Na^+ اثری بر روی آب ندارد، ولی یون استات بر روی آب اثر کرده و تولید OH^- می‌نماید.



تمرین (۸-۴۲) PH محلول ۰/۵ مولار سدیم استات چیست؟ می‌دانیم: $(PK_a = 4/75)$ استیک اسید

$$PH = 7 + \frac{1}{2} \times 4/75 + \frac{1}{2} \log 0/5$$

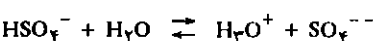
$$PH = 7 + 2/28 - 0/15 = 9/23$$

تمرین (۸-۴۳) مولاریته محلول سولفوریک اسیدی که PH آن ۱/۵ است چیست؟ حل:

$$PK_{aHSO_4^-} = 1/89 \quad K_a = 1/3 \times 10^{-2}$$

$$PH = -\log [H_3O^+] = 1/5$$

$$[H_3O^+] = 3/16 \times 10^{-2} \quad \text{مول در لیتر}$$

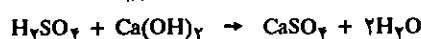


$$K_a = \frac{[SO_4^{--}][H_3O^+]}{[HSO_4^-]} = 1/3 \times 10^{-2}$$

$$\frac{[SO_4^{--}]}{[HSO_4^-]} = \frac{1/3 \times 10^{-2}}{3/16 \times 10^{-2}} = 0/411 \quad \text{رابطه ۱}$$

رابطه دیگر از نقطه نظر تساوی بارها تأمین می‌شود، بدین معنی که غلظت $[H_3O^+]$ برابر است با:

$$n = \frac{W}{M} = \frac{10}{98} = 0.102 \quad \text{تعداد مولهای سولفوریک اسید در لیتر}$$



$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ تعداد مولهای } \text{CaSO}_4 = 0.102 \text{ mol/lit}$$

و چون حجم محلول ۱۰۰ سانتیمتر مکعب بوده لذا تعداد مولهای $\text{Ca}(\text{OH})_2$ مصرفی برابر با:

$$\frac{100 \times 0.102}{1000} = 1.02 \times 10^{-2} \text{ mol} / 100 \text{ ml}$$

$$n \times M = W$$

$$1.02 \times 10^{-2} \times 74 = 0.7548 \text{ gr مصرفی } \text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ وزن}$$

چون در هر لیتر آب آهک ۲/۹۶ گرم $\text{Ca}(\text{OH})_2$ وجود دارد و لذا حجم آب آهک مصرفی عبارتست از:

$$\frac{1000 \times 0.7548}{2.96} = 255 \text{ ml}$$

تعداد مولهای $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4$ تعداد مولهای

چون 1.02×10^{-2} مول آب آهک مصرف شده، لذا حتماً 1.02×10^{-2} مول CaSO_4 به دست آمده. چون وزن هر مول CaSO_4 برابر با ۱۳۶ گرم است، بنابراین وزن رسوب عبارتست از:

$$1.02 \times 10^{-2} \times 136 = 1.3872 \text{ گرم}$$

$$100 + 255 = 355 \text{ حجم محلول}$$

$$[\text{Ca}^{++}][\text{SO}_4^{--}] = 6 \times 10^{-4}$$

$$S = \sqrt{K_{sp}} = 2.45 \times 10^{-2} \text{ mol/lit}$$

$$\frac{2.45 \times 10^{-2} \times 355}{1000} \times 136 = 1.18286 \text{ gr} / 355 \text{ ml}$$

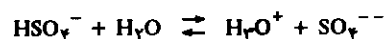
مقداری از رسوب که حل شده

$$1.3872 - 1.18286 = 0.20434 \text{ b وزن رسوب باقی مانده در حالت}$$

$$n = \frac{W}{M} = \frac{12}{120} = 0.1$$

تعداد مولهای NaHSO_4

نتیجه اینکه محلول ۰/۱ مولار است



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{--}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{Ca \times Ca}{C(1-\alpha)} = \frac{Ca^2}{1-\alpha}$$

$$Ca^2 + \alpha K_a - K_a = 0$$

$$0.1\alpha^2 + 1/2 \times 10^{-2}\alpha - 1/2 \times 10^{-2} = 0$$

بعد از حل معادله درجه دوم فوق مقدار α برابر با ۰/۲۸ به دست می آید

$$\alpha = 0.28$$

$$Ca = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0.1 \times 0.28 = 0.028 \text{ مولار}$$

$$\text{PH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 2.8 \times 10^{-2}$$

$$\text{PH} = 1.553$$

تمرین (۸-۴۶) بر روی ۱۰۰ سانتیمتر مکعب از محلول ۱۰ گرم در لیتر سولفوریک اسید در مجاورت فنل فتالین، محلول اشباع شده $\text{Ca}(\text{OH})_2$ اضافه نمودیم.

الف) چه حجمی از محلول آب آهک برای خنثی نمودن اسید موجود در ۱۰۰ سانتیمتر مکعب لازم است؟ قابلیت انحلال $\text{Ca}(\text{OH})_2$ برابر با ۲/۹۶ گرم در لیتر می باشد.

ب) در ضمن افزایش $\text{Ca}(\text{OH})_2$ به محلول رسوب CaSO_4 اضافه می شود.

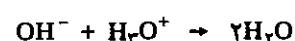
ا) وزن رسوب حاصل چقدر است؟ فرض اینکه CaSO_4 کاملاً نامحلول باشد.

ب) وزن حقیقی رسوب چقدر است در صورتی که می دانیم:

$$K_{sp}\text{CaSO}_4 = 6 \times 10^{-4}$$

چ) معرفهای رنگی

یکی از کارهای عادی شیمی اندازه گیری یا تیتراسیون اسیدها و بازها می باشد. تیتراسیون عبارتست از تعیین مقدار اسید یا باز موجود در یک محلول که با افزایش تدریجی یک باز به غلظت مشخص و یا برعکس انجام می گیرد. موقعی که محلول یک باز که دارای یونهای OH^- است به محلول اسید اضافه می نماییم، واکنش خنثی شدن انجام می گیرد و همانطور که قبلاً گفته شد این واکنش در حقیقت عبارتست از ترکیب یونهای هیدرونیوم با یونهای تیدرکسیل (البته در مورد اسید قوی و باز قوی).



معمولاً عمل به این ترتیب انجام می‌گیرد که حجم مشخصی (V) از محلول اسیدی که نرمالیت آن مجهول است (N) انتخاب نموده و به کمک یک بورت مدرج به تدریج محلول یک باز به نرمالیت N' مشخص به آن اضافه می‌نمایند، عمل خنثی شدن وقتی کامل است که مقدار اکیوالان گرمهای باز مصرفی برابر با مقدار اکیوالان گرمهای اسید موجود در محلول باشد. اگر حجم باز مصرف شده برابر V' باشد، تعداد اکیوالان گرمهای باز ($V'N'$) برابر با تعداد اکیوالان گرمهای اسید (VN) است یعنی:

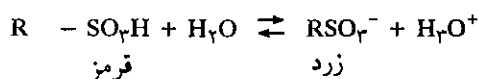
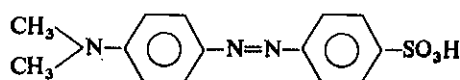
$$VN = V'N'$$

و از آنجا نرمالیت اسید محاسبه می‌شود.

$$N = \frac{V'N'}{V}$$

برای اینکه عمل تیتراسیون بدقت انجام گیرد باید عمل افزایش محلول باز درست در موقعی متوقف گردد که تساوی فوق برقرار شود، لذا باید وسیله‌ای برای تعیین ختم عمل در دست داشت.

یک معرف رنگی اسید ضعیفی است که رنگ متفاوتی از باز مزدوجش دارد. معرفهای رنگی وسیله ساده و سریعی برای ارزیابی غلظت H_3O^+ یا PH محیط می‌باشند، معمولاً معرفها، مولکولهای چند عاملی هستند که در اینجا منحصراً فرمود هلیانثین Helianthine را نشان می‌دهیم.



یون شدن فوق را می‌توان به‌طور خلاصه به نحو زیر نشان داد.



HIn فرم مولکولی معرف و نماینده اسید است که رنگ قرمز دارد و حال آنکه In^- شکل بازی معرف است.

مقدار بسیار جزئی از معرف برای رنگین نمودن محلول کافی است، بنابراین غلظت یون هیدرونیوم (H_3O^+) حاصله از یونش معرف HIn در مقابل غلظت H_3O^+ موجود در محلول بسیار ناچیز و قابل صرف‌نظر است. اگر ثابت تعادلی اسید و بازی معرف را به صورت K_1 نشان دهیم:

$$K_1 = \frac{[In^-][H_3O^+]}{[HIn]}$$

و یا:

$$\frac{[In]}{[HIn]} = \frac{K_1}{[H_3O^+]}$$

رنگی بودن محلول تابع نسبت $\frac{[In^-]}{[HIn]}$ و در نتیجه تابع نسبت $\frac{K_1}{[H_3O^+]}$ و چون K_1 عددی ثابت و منحصراً تابع دما است، لذا رنگ محلول تابع غلظت H_3O^+ است.

در محیط اسید غلظت H_2O^+ زیاد است بنابراین واکنش تعادلی یونش معرف (واکنش ۸-۱۰) به مقدار خیلی زیاد از راست به چپ انجام می‌گیرد (قانون لوشاتلیه)، نتیجه اینکه $[In^-] \gg [HIn]$ خواهد بود و در این حال رنگ فرم مولکولی معرف، یعنی در مورد معرف فوق رنگ قرمز در محلول مشاهده می‌شود.

برعکس در محیط بازی غلظت H_2O^+ ضعیف است، بنابراین واکنش (۸-۱۰) به مقدار زیاد از چپ به راست انجام می‌گیرد، در این حال $[In^-] \gg [HIn]$ است و در این صورت رنگ فرم یونی یا بازی معرف در محلول مشاهده خواهد شد، یعنی در مورد معرف فوق رنگ زرد در محلول دیده می‌شود. موقعی که $[H_2O^+] = K_I$ یعنی مادامی که PH محلول برابر با PK_I معرف است، غلظت فرم یونی معرف برابر با غلظت فرم مولکولی آن است $[HIn] = [In^-]$ رنگ محلول حد واسط بین دو رنگ معرف است، که آن را رنگ حساس معرف گویند.

تغییر رنگ معرف یک پدیده ناگهانی نبوده و بخصوص چشم انسان یک سیستم نوری ناکامل می‌باشد و نسبت به تغییرات جزئی رنگها زیاد حساس نیست، لذا قبول می‌کنیم

موقعی که $\frac{[In^-]}{[HIn]} < 1$ است، رنگ اسیدی معرف مشاهده می‌شود و برعکس.

موقعی که $\frac{[In^-]}{[HIn]} > 10$ است، رنگ بازی مشاهده می‌شود.

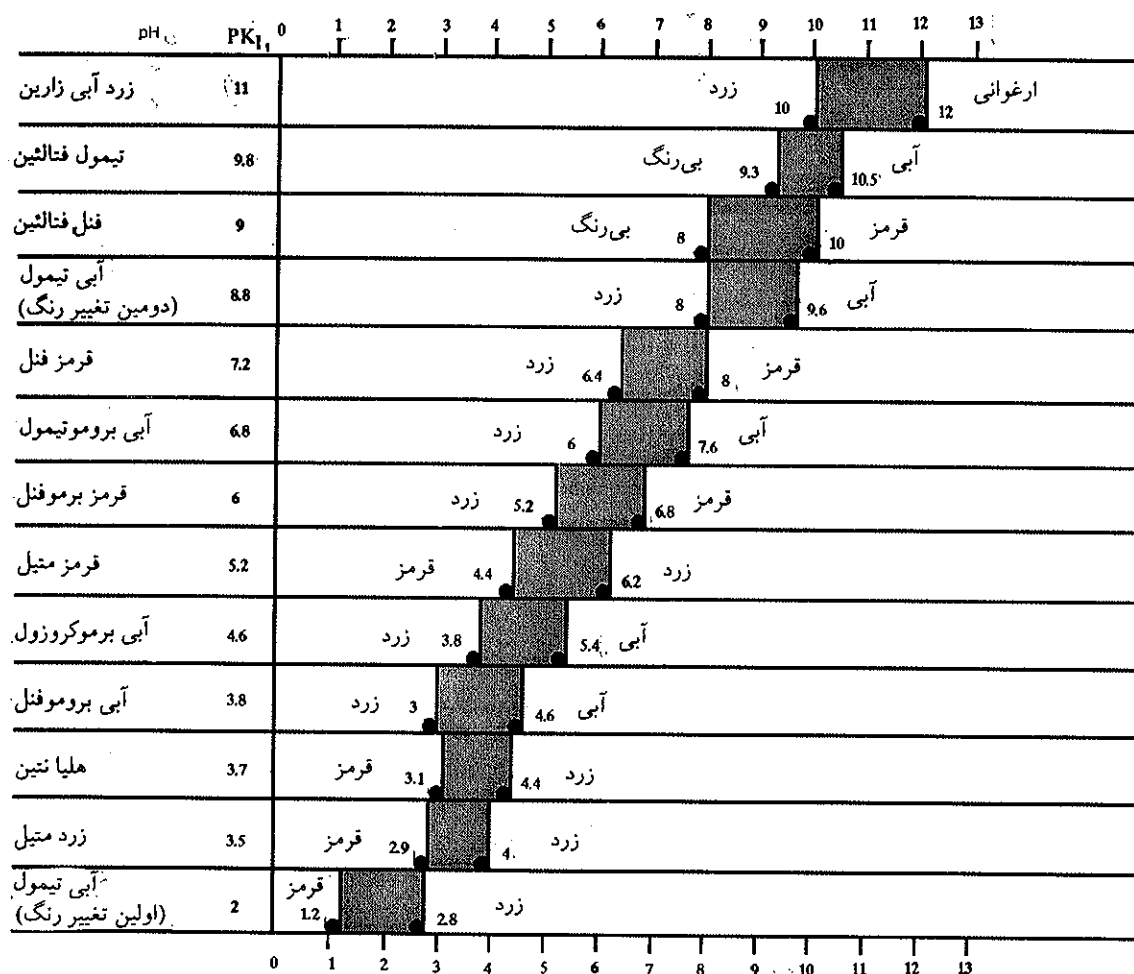
در مورد قرمز فنل برای نسبت غلظتها $\frac{[In^-]}{[HIn]} = 0.1$ محلول کاملاً قرمز است.

برای نسبت غلظتها $\frac{[In^-]}{[HIn]} = 1$ محلول پرتقالی رنگ

برای نسبت غلظتها $\frac{[In^-]}{[HIn]} = 10$ محلول کاملاً زرد رنگ است.

در مورد معرف فوق موقعی تغییرات رنگ کامل است که تغییرات نسبت $\frac{[In^-]}{[HIn]}$ برابر با

صد باشد و این معادل با تغییرات دو واحد PH محیط است. تغییر رنگ معرف یک واحد PH زیر PK معرف شروع و یک واحد PH بالاتر از PK معرف خاتمه خواهد یافت. بنابراین ناحیه تغییر رنگ معرف بین دو مقدار $PK_I - 1$ و $PK_I + 1$ است. این مطلب به ما می‌فهماند که یک معرف رنگی قادر نیست تغییرات جزئی PH را در ناحیه‌ای دور از ناحیه تغییرات رنگ خودش تعیین کند. مثلاً فنل فنالتین که ناحیه تغییر رنگ آن بین $PH = 8$ تا $PH = 10$ است، قادر نیست تغییر PH در نواحی $PH = 1$ تا $PH = 4$ را تشخیص دهد. برای این کار باید معرفی پیدا کرد که PK ی آن نزدیک به ۲ یا ۳ باشد، مانند آبی تیمول Thymol blue یا هیلانتین. جدول (۸-۶) نام چند معرف و نواحی تغییر رنگ هریک را نشان می‌دهد.



جدول (۸-۶) PH چند معرف اسیدی و بازی

۵-۸ محلولهای تامپون و تیتراسیون اسیدها و بازها

الف) محلول تامپون یا هموارکننده Buffer solutions

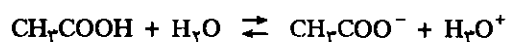
محلول تامپون محلولی است که نسبت به تغییرات PH مقاومت می‌نماید، یا به عبارت دیگر در چنین محلولی تغییرات PH (در اثر افزایش ماده‌ای که تولید یون هیدرونیوم و یا هیدراکسید کند و یا رقیق کردن) محیط ناگهانی نمی‌باشد. در اغلب تجارب شیمیایی یا بیوشیمی الزامی است که PH محیط در حین انجام واکنشی ثابت باشد، برای این کار از محلولهای تامپون استفاده می‌نمایند.

محلول تامپون تشکیل شده از مخلوط یک اسید خفیفاً ضعیف و باز مزدوجش که مستقیماً در واکنش دخالتی ندارد. مخلوط استیک اسید و سدیم استات تشکیل یک محلول تامپون را می‌دهند. در چنین محلولی یونهای H_3O^+ حاصل از واکنش یونش استیک اسید بر روی باز مزدوجش، یعنی یون استات اثر می‌گذارند، در نتیجه واکنش تعادلی یونش استیک اسید از راست به چپ انجام می‌گیرد و درجه یونش اسید کاهش می‌یابد، بنابراین، تغییرات PH در چنین محلولی بسیار ناچیز می‌باشد. مثال زیر را در نظر بگیرید:

۱. در یک لیتر آب خالص (ظرف A) مقدار ۰/۱ مول هیدروکلریک اسید اضافه نمایید.
۲. در یک لیتر محلول (ظرف B) محتوی مخلوط یک مول استیک اسید و یک مول سدیم استات مقدار ۰/۱ مول هیدروکلریک اسید اضافه کنید.

الف) PH آب خالص برابر با ۷ ولی بعد از افزایش ۰/۱ مول هیدروکلریک اسید PH محلول برابر با ۱ خواهد شد. زیرا، چون HCl کاملاً یونیده می‌شود، لذا غلظت یون H_3O^+ حاصل از یونش HCl برابر با ۰/۱ مول و در نتیجه PH محلول برابر با یک می‌شود، یعنی PH محلول ظرف A در اثر افزایش ۰/۱ مول هیدروکلریک اسید به اندازه ۶ واحد PH تغییر کرده است.

ب) در ظرف B قبل از افزایش هیدروکلریک اسید PH محلول به طریق زیر محاسبه می‌شود:



$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

$$\log [H_3O^+] = \log K_a + \log \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

طرفین را در انتها ضرب نموده و به جای $\log K_a$ و $-\log [H_3O^+]$ به ترتیب PK_a و PH را قرار می‌دهیم:

$$PH = PK_a - \log [CH_3COOH] + \log [CH_3COO^-]$$

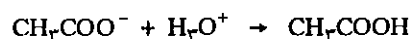
$$PH = PK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$PH = PK_a + \log \frac{[نمک]^*}{[اسید]} \quad (۸-۱۱)$$

$$PH = ۴/۷۵ + \log \frac{۱}{۱} = ۴/۷۵$$

محلول قبل از افزایش هیدروکلریک اسید

بعد از افزایش هیدروکلریک اسید غلظت اسید و نمک به نحو زیر تغییر می‌نماید.



چون غلظت H_3O^+ بعد از افزایش هیدروکلریک اسید برابر با ۰/۱ مول در لیتر می‌شود
لذا:

$$[CH_3COO^-] = ۱ - ۰/۱ = ۰/۹$$

$$[CH_3COOH] = ۱ + ۰/۱ = ۱/۱$$

با استفاده از رابطه (۸-۱۱) مجدداً PH محلول را در حالت اخیر محاسبه می‌نماییم:

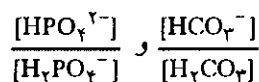
$$PH = PK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$PH = ۴/۷۵ + \log \frac{۰/۹}{۱/۱} = ۴/۷۵ + \log ۰/۹$$

$$PH = ۴/۷۵ - ۰/۰۹ = ۴/۶۶$$

همانطور که مشاهده می‌شود PH محلول فقط به مقدار ۰/۰۹ واحد PH تغییر کرده است. البته یادآور می‌شویم که حالت فوق یک حالت استثنایی می‌باشد. در عمل جفت اسید و باز مشخص اجازه می‌دهند محلولهای تامپونی با تغییرات PH در حدود ۲ واحد به دست آورد، یعنی $PK_a - ۱$ و $PK_a + ۱$ ، ارزش PH محلول تامپون تابع نسبت [اسید]/[نمک] خواهد بود نه غلظت مطلق اسید و باز.

PH خون پستانداران memmiferes تقریباً ثابت و تغییرات جزئی نیز اگر پیش آید از ۰/۰۱ واحد PH تجاوز نمی‌کند و علت آن وجود سیستمهای تامپونی مختلف است که نزد این جانداران وجود دارد، مثلاً تامپونهای



*. در برخی از کتابها عبارت $\log \frac{[نمک]}{[اسید]}$ به صورت $\log \frac{[باز]}{[اسید]}$ بیان می‌شود.

در حقیقت این دو عبارت یکی می‌باشد، زیرا نمک در آب حل شده و تولید آنیون می‌نماید که آنیون همان باز مزدوج اسید مورد نظر است، مثلاً در مورد سدیم استات موقعی که این نمک در آب حل می‌شود تولید یون CH_3COO^- می‌نماید که در حقیقت این یون باز مزدوج استیک اسید است.

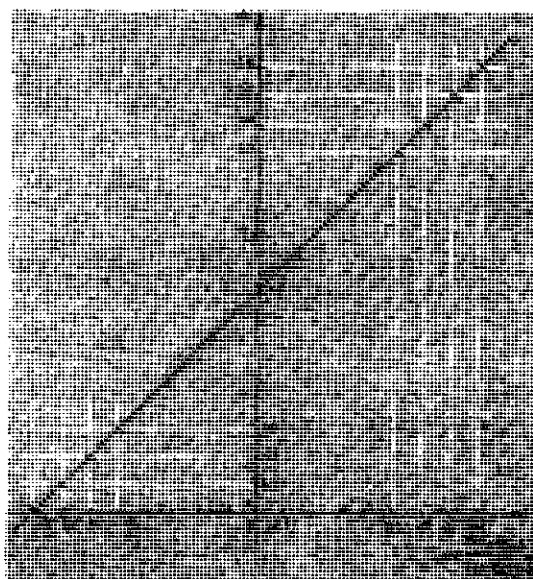
(a) نمایش تغییرات PH به کمک منحنی برای زوج $\frac{(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{(\text{CH}_3\text{COOH})}$

برای رسم منحنی تغییرات PH نسبت به $\log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ حجم‌های مشخصی از سدیم استات ۰/۱ مولار را با حجم‌های معینی از استیک اسید ۰/۱ مولار مخلوط کرده و PH محلولها را به کمک معرفهای رنگی و یا PH متر مشخص می‌کنیم (جدول ۷-۸). PH های اندازه‌گیری شده را در روی محور عرض‌ها و نسبت $\frac{(\text{باز})}{(\text{اسید})}$ یا $\frac{(\text{یون استات})}{(\text{استیک اسید})}$ را در محور طولها می‌بریم. خط مستقیمی به دست می‌آید که از مبدأ محورهای مختصات عبور نکرده بلکه محور عرض‌ها را در $\text{PH} = 4/8$ قطع می‌نماید (در این آزمایش برای سادگی $\text{PK}_a = 4/8$ در نظر گرفته شده است). شیب این خط معادل با ۱ و عبارتست از:

$$\text{PH} = 4/8 + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

حجم غلظت $(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)$ 10^{-1} M	v_b	10	10	10	10	10	30	40	50	60
حجم غلظت $(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})$ 10^{-1} M	v_a	60	50	40	30	10	10	10	10	10
$\log \frac{(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)}{(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})} = \log \frac{v_b}{v_a}$		$\log \frac{1}{6}$ -0,8	$\log \frac{1}{5}$ -0,7	$\log \frac{1}{4}$ -0,6	$\log \frac{1}{3}$ -0,5	$\log 1$ 0	$\log 3$ 0,5	$\log 4$ 0,6	$\log 5$ 0,7	$\log 6$ 0,8
اندازه‌گیری شده pH		4	4,1	4,2	4,3	4,8	5,3	5,4	5,5	5,6

جدول (۷-۸) حجم‌های مشخصی از محلول سدیم استات و استیک اسید باهم مخلوط شده و PH محلول حاصل اندازه‌گیری شده است.



شکل (۸-۲۱) نمودار تغییرات PH بر حسب نسبت باز به اسید برای زوج $(\text{CH}_3\text{COO}^-)/(\text{CH}_3\text{COOH})$

[نمک] = ۰/۳۲۴ [اسید]	تمرین (۸-۴۷) به کمک استیک اسید و سدیم استات محلول تامپونی به PH برابر با ۴/۲۶ تهیه نمایید.
یعنی با حل کردن یک مول استیک اسید و ۰/۳۲۴ مول NaCH_3COO در یک لیتر آب $\text{PH} = ۴/۲۶$ خواهد شد.	حل: $\text{PH} = \text{PK}_a + \log \frac{[\text{نمک}]}{[\text{اسید}]}$
	$\log \frac{[\text{نمک}]}{[\text{اسید}]} = ۴/۲۶ - ۴/۷۵ = -۰/۴۹$

(b) قدرت تامپونی

PH در تمرین فوق منحصرأ تابع نسبت دو غلظت $\frac{\text{نمک}}{\text{اسید}}$ است، لذا می توان همین مقدار اسید و نمک آن را مثلاً در ۰/۴ لیتر و یا ۱۲ لیتر آب حل نموده و PH فوق را به دست آورد. ولی در عوض قدرت تامپونی تفاوت خواهد کرد. قدرت تامپونی یک محلول بدین صورت تعبیر می شود که $\beta = \frac{dC}{dPH}$ که در آن عبارت است از تغییرات PH ایجاد شده در اثر افزایش dC مول اسید قوی (یا باز قوی).

نسبت β برحسب غلظت مجموع اسید و باز مزدوجش تغییر می نماید و با افزایش غلظت مجموع زیاد می شود. با مثال زیر این مطلب روشنتر خواهد شد.

قبلاً گفته شد که افزایش ۰/۱ مول هیدروکلریک اسید به محلول مولار NaCH_3COO و CH_3COOH باعث تغییر ۰/۰۹ واحد PH محلول می شود، قدرت تامپونی این محلول (β_1) عبارتست از $\frac{1}{0.09} = 11.1$ حال اگر به محلول ۰/۲ مولار NaCH_3COO و CH_3COOH مقدار ۰/۱ مول هیدروکلریک اسید اضافه کنیم قدرت تامپونی محلول چه خواهد شد؟

PH محلول قبل از افزایش هیدروکلریک اسید برابر با ۴/۷۵ است ولی بعد از افزایش اسید، غلظت نمک و اسید به صورت زیر تغییر خواهد کرد.

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = ۰/۲ - ۰/۱ = ۰/۱$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = ۰/۲ + ۰/۱ = ۰/۳$$

بنابراین PH جدید بنابر رابطه (۸-۱۱) برابر خواهد شد با:

$$\text{PH} = ۴/۷۵ + \log \frac{۰/۱}{۰/۳}$$

$$\text{PH} = ۴/۷۵ - ۰/۴۸ = ۴/۲۷$$

تغییرات PH در این حالت اخیر عبارتست از:

$$dPH = \text{PH} - \text{PH}$$

پایانی آغازی

$$dPH = ۴/۷۵ - ۴/۲۷ = ۰/۴۸$$

بنابراین قدرت تامپونی محلول عبارتست از:

$$\beta_2 = \frac{1}{0.48} = ۰/۲۱$$

یعنی در این حالت اخیر قدرت تامپونی محلول پنج مرتبه نقصان یافته است، بالاخره

یادآور می‌شویم که محلول تامپون در PH قلیایی از مخلوط کردن یک باز ضعیف و اسید مزدوجش حاصل می‌شود.

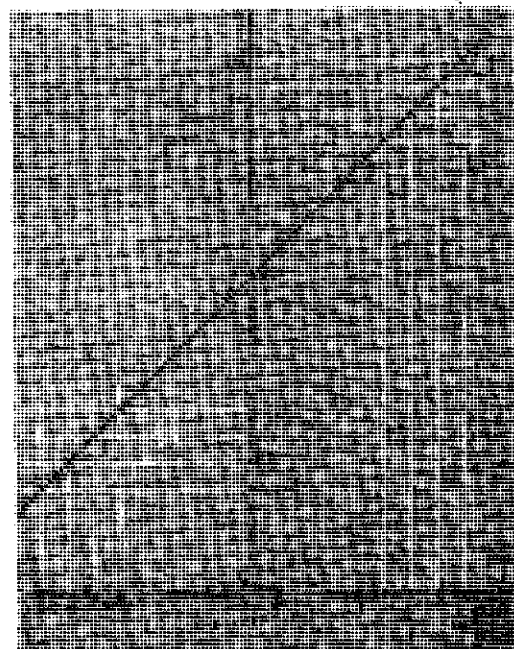
محلول آمونیاک و آمونیوم کلرید به غلظت مساوی [باز]=[نمک]، محلول تامپونی است که PH آن برابر با PKa یون NH_4^+ است، یعنی $\text{PH}=9/25$. با تغییر دادن نسبت $\frac{\text{باز}}{\text{اسید}}$ می‌توان محلولهای تامپون در PH بین ۸/۵ تا ۱۰ را به دست آورد.

(c) نمایش تغییرات PH به کمک منحنی برای زوج $\frac{(\text{NH}_3)}{(\text{NH}_4^+)}$

برای رسم منحنی تغییرات PH نسبت به $\log \frac{(\text{NH}_3)}{(\text{NH}_4^+)}$ حجمهای مشخصی از محلول ۰/۱ مولار آمونیاک را بر روی حجمهای مشخصی از محلول ۰/۱ مولار آمونیوم کلرید اضافه می‌کنیم. PH محلولها را یا به کمک معرفهای رنگی و یا PH متر اندازه می‌گیریم جدول (۸-۸).

حجم آمونیاک ۰/۱ مولار $v_b \text{ NH}_3$	10	10	10	10	10	30	40	50	60
حجم آمونیوم کلرید ۰/۱ مولار $v_a \text{ NH}_4^+$	60	50	40	30	10	10	10	10	10
$\log \frac{(\text{NH}_3)}{(\text{NH}_4^+)} = \log \frac{v_b}{v_a}$	-0,8	-0,7	-0,6	-0,5	0	0,5	0,6	0,7	0,8
PH اندازه گیری شده	8,4	8,5	8,6	8,7	9,2	9,7	9,8	9,9	10

جدول (۸-۸) حجمهای مشخصی از محلول ۰/۱ مولار آمونیاک که با محلول ۰/۱ مولار آمونیوم کلرید مخلوط شده و PH محلول حاصل اندازه گیری شده است.



PH های اندازه گیری شده را

در محور عرضها و نسبت $\frac{\text{باز}}{\text{اسید}}$

$\frac{(\text{NH}_3)}{(\text{NH}_4^+)}$ را در محور طولهای بریم.

خط مستقیمی به دست می‌آید

که از مبدأ محورهای مختصات

عبور نکرده بلکه محور عرضها

را در $\text{PH}=9/25$ قطع می‌نماید

(دراین آزمایش $\text{PKa}=9/25$ در

نظر گرفته شده است نه $9/25$).

شیب این خط معادل با ۱ است

و معادله آن عبارتست از:

$$\text{PH} = 9/25 + \log \frac{(\text{NH}_3)}{(\text{NH}_4^+)}$$

شکل (۸-۲۲) نمودار تغییرات PH بر حسب نسبت باز به اسید برای زوج $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$

$$[\text{NH}_3] = 0.08 - 0.04 = 0.04$$

$$\text{PH} = 9.25 + \log \frac{0.04}{0.12}$$

$$\text{PH} = 8.78$$

$$\beta = \frac{dC}{d\text{PH}} = \frac{0.04}{9.25 - 8.78} = 0.085 \quad \text{قدرت تامپونی محلولی}$$

چنانچه هیدروکلریک اسید ۱۰ مرتبه رقیق شود غلظت آن عبارتست

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0.04}{10} = 0.004$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0.08 + 0.004 = 0.084$$

$$[\text{NH}_3] = 0.08 - 0.004 = 0.076$$

$$\text{PH} = 9.25 + \log \frac{0.076}{0.084}$$

$$\text{PH} = 9.26$$

$$\beta = \frac{0.004}{9.25 - 9.26} = 0.09$$

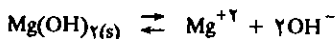
تمرین (۸-۴۹) چند گرم یون Fe^{+3} و Mg^{+2} در ۱۰۰ میلی لیتر محلول آمونیاک ۰/۱ مولار به صورت محلول وجود دارد؟

اگر آنقدر آمونیم کلرید به محلول اضافه کنیم که غلظت یون NH_4^+ در محلول برابر با ۲ مولار باشد، چند گرم یون Mg^{+2} و یون Fe^{+3} در ۱۰۰ میلی لیتر محلول وجود خواهد داشت؟

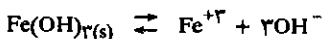
حاصلضرب انحلالی منیزیم هیدروکسید و آهن (III) هیدروکسید به ترتیب برابر است با:

$$K_{sp}\text{Mg}(\text{OH})_2 = 3/4 \times 10^{-11} \quad M_{\text{Mg}} = 24$$

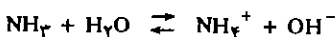
$$K_{sp}\text{Fe}(\text{OH})_3 = 1/1 \times 10^{-36} \quad M_{\text{Fe}} = 56$$



$$K_{sp} = [\text{Mg}^{+2}][\text{OH}^-]^2$$



$$K_{sp} = [\text{Fe}^{+3}][\text{OH}^-]^3$$



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1/75 \times 10^{-5}$$

اگر C غلظت آمونیاک باشد و α درجه تفکیک آن:

$$K_b = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

آمونیاک باز ضعیفی بوده و لذا می توان از α در مقابل یک صرف نظر نمود.

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C}} = \sqrt{\frac{1/75 \times 10^{-5}}{0.1}}$$

تمرین (۸-۴۸) هرگاه ۶۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۰/۲ مولار به ۲۴۰ میلی لیتر محلول ۱/۷ گرم در لیتر آمونیاک و ۵/۳۵ گرم در لیتر آمونیم کلرید اضافه کنیم.

الف) تغییرات PH را حساب کنید.

ب) قدرت تامپونی محلول چیست؟

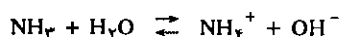
ج) اگر منحصراً غلظت هیدروکلریک اسید را ده مرتبه رقیق کنیم، قدرت تامپونی محلول چیست؟

مولاریته یا تعداد مولهای آمونیاک در هر لیتر:

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{W}{M} = \frac{1/7}{17} = 0.1$$

مولاریته یا تعداد مولهای آمونیم کلرید در هر لیتر:

$$n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{W}{M} = \frac{5/35}{53/5} = 0.1$$



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$[\text{OH}^-] = K_b \times \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$-\log [\text{OH}^-] = -\log K_b - \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\text{POH} = \text{PK}_b + \log \frac{[\text{نمک}]}{[\text{باز}]}$$

$$\text{PH} + \text{POH} = 14$$

$$\text{PK}_a + \text{PK}_b = 14$$

$$\text{PH} = \text{PK}_a + \log \frac{[\text{باز}]}{[\text{نمک}]}$$

$$\text{PH} = 9.25 + \log \frac{0.1}{0.1}$$

$$\text{PH} = 9.25 \quad \text{اولیه}$$

حجم محلول بعد از افزایش اسید $60 + 240 = 300 \text{ ml}$

$$F \times V = F' \times V'$$

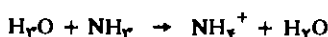
$$0.1 \times 240 = F' \times 300$$

$$F' = \frac{240 \times 0.1}{300} = 0.08$$

مولاریته یا فاکتور جدید آمونیاک و یا آمونیم کلرید

$$0.1 \times 60 = F' \times 300$$

$$F' = \frac{60 \times 0.1}{300} = 0.02 \quad \text{فاکتور یا مولاریته جدید هیدروکلریک اسید}$$



$$[\text{NH}_4^+] = 0.08 + 0.02 = 0.12$$

$$[Mg^{++}] = \frac{3/4 \times 10^{-11}}{(8/75)^2 \times 10^{-14}} = \frac{3/4}{76/5} \times 10^{-3} \text{ iongr/lit}$$

$$[Fe^{+3}] = \frac{1/1 \times 10^{-36}}{(8/75)^2 \times 10^{-21}} = \frac{1/1}{(8/75)^2} \times 10^{-15} \text{ iongr/lit}$$

وزن Mg^{++} و Fe^{+3} در ۱۰۰ میلی لیتر محلول در حالت اخیر عبارتست:

$$\frac{3/4 \times 10^{-3} \times 24}{76/5 \times 10} = 10.6/7 \text{ gr } Mg^{++}$$

$$\frac{1/1 \times 10^{-15} \times 56}{(8/75)^2 \times 10} = 9/2 \times 10^{-18} \text{ gr } Fe^{+3}$$

تمرین (۸-۵۰) PH محلولهای آبی زیر را حساب کنید.

طبیعت الکترولیت	مقدار الکترولیت در هر لیتر محلول	PK _b یا PK _a
HCl	۰/۰۷ mole	—
HNO ₃	۰/۶۲۸ mole	—
NaOH	۰/۸ gr	—
NH ₃	۰/۸ gr	PK _a = ۹/۲۵
CH ₃ COOH	۰/۱۲ mole	PK _a = ۴/۷۵
سدیم بنزوات	۰/۰۲۵ mole	PK _a = ۴/۱۷
		اسید بنزوئیک
HNO ₂	۱۲/۶۲ gr	PK _a = ۳/۳۵
H ₂ SO ₄	۲/۴۷	PK _a HSO ₄ ⁻ = ۱/۸۹

$$\alpha = 1/3 \times 10^{-2}$$

$$[HO^-] = C\alpha = 1/3 \times 10^{-3}$$

$$[Mg^{++}] = \frac{K_{sp}}{[HO^-]^2} = \frac{3/4 \times 10^{-11}}{1/75 \times 10^{-6}} = 1/94 \times 10^{-5} \text{ ion g/lit}$$

$$[Fe^{+3}] = \frac{K_{sp}}{[HO^-]^3} = \frac{1/1 \times 10^{-36}}{(1/3)^3 \times 10^{-9}} = 5 \times 10^{-28} \text{ ion g/lit}$$

وزن Mg^{++} و Fe^{+3} در ۱۰۰ میلی لیتر از محلول عبارتست از:

$$\frac{1/94 \times 10^{-5} \times 24}{10} = 4/65 \times 10^{-5} \text{ gr } Mg^{++}$$

$$\frac{5 \times 10^{-28} \times 56}{10} = 2/8 \times 10^{-27} \text{ gr } Fe^{+3}$$

افزایش آمونیم کلرید تفکیک آمونیاک را کاهش داده در نتیجه غلظت یون OH^- موجود در محلول نقصان خواهد یافت.

$$K_b = \frac{[OH^-][NH_4^+]}{[NH_3]} = 1/75 \times 10^{-5}$$

در اینجا غلظت $[NH_3] \approx 0/1$ و $[NH_4^+] = 2$ بنابراین:

$$OH^- = K_b \times \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

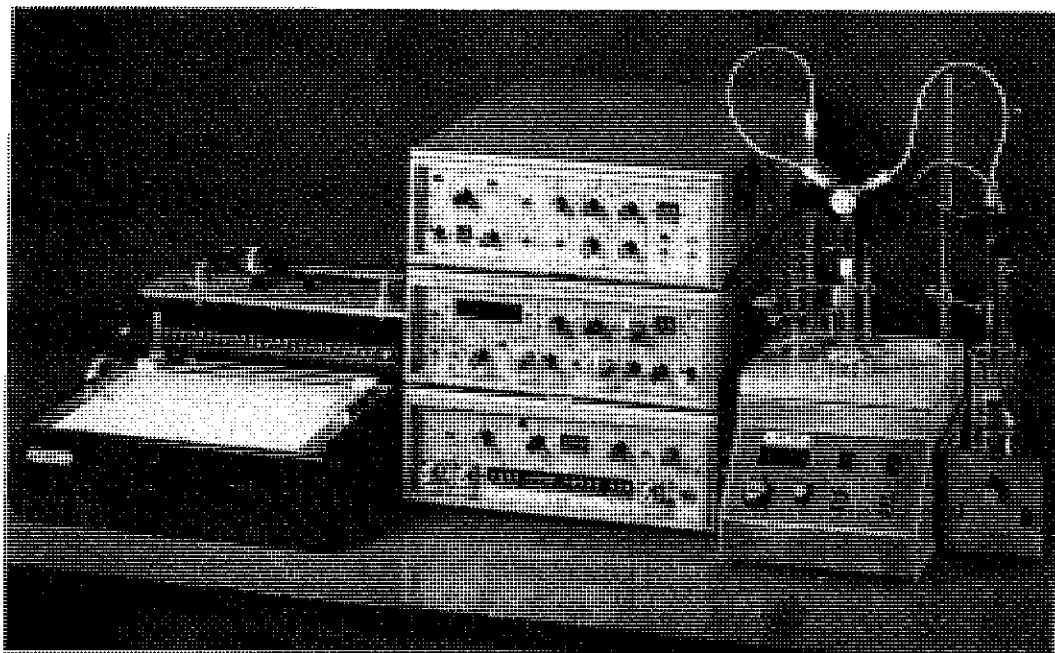
$$OH^- = 1/75 \times 10^{-5} \times \frac{0/1}{2} = 8/75 \times 10^{-7}$$

ب) تیتراسیون اسید و بازی Acid-Base Titrations

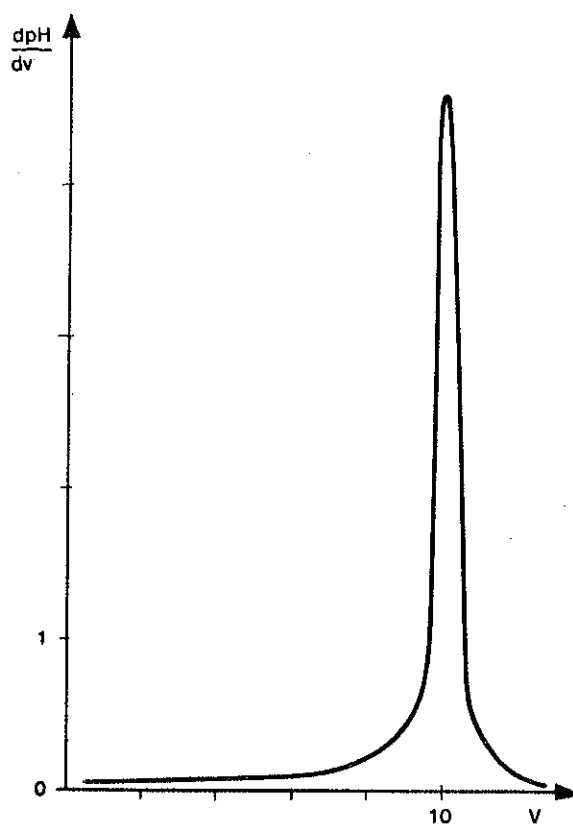
عمل تیتراسیون در مراکز تحقیقاتی، متفاوت از تیتراسیونی است که در آزمایشگاههای تعلیماتی انجام می گیرد. در این مراکز از دستگاههایی مجهز و پیشرفته به نام تیتریما و یا تیتریمترو خودکار متصل به اوردیناتور استفاده می شود نمونه ای از آن در شکل (۲۳-۸) نمایش داده شده است. این دستگاه متشکل از یک PH متر بسیار دقیق است که در آن واحد به کمک اعداد تا سه رقم اعشاری PH را تعیین کرده و دستگاه ثبت همراه آن بر روی کاغذ میلیمتری تغییرات PH را در طی عمل تیتراسیون ثبت می نماید. به کمک یک بورت خودکار که در آن پیستونی متحرک و متصل به اوردیناتور، مقدار باز و یا اسید لازم را در محلول اضافه می نماید و بر روی دستگاه ثبت، منحنی $PH = f(v)$ به تدریج که تیتراسیون انجام می گیرد، ثبت می شود.

این دستگاه می تواند منحنی $\frac{dPH}{dv} = F(v)$ را نیز رسم کند. با انتخاب الکترودهای مناسب با همین دستگاه، می توان اغلب تیتراسیون ها از اسید و بازی گرفته تا مثلاً تیتراسیون اکسایش و کاهش را انجام داد. در شکل (۲۴-۸) منحنی تیتراسیون اسید قوی به وسیله باز قوی $F(v)$ $\frac{dPH}{dv}$ که به وسیله دستگاه تیتریما به دست آمده است را نشان می دهد. ارزش ماکسیم $\frac{dPH}{dv}$ در نقطه اکیوالان است.





شکل (۸-۲۳) دستگاه تیتریمتر خودکار

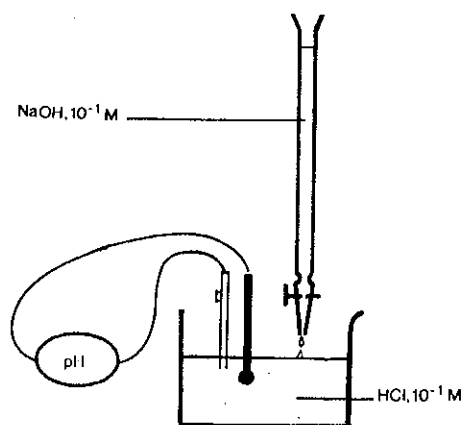


شکل (۸-۲۴) تیتراسیون اسید قوی به وسیله باز قوی

در آزمایشگاههای تعلیماتی نظیر دانشگاهها و یا مدارس اساس کار بر تعلیم دانشجو و یاد دادن نظریهها و شناخت پدیدهها با کاربرد ابزارهای معمولی آزمایشگاهی است. آزمایشاتی که در پی می آید از وسایل معمولی و PH مترهای ساده و معرفهای رنگی استفاده می کنیم.

(a) تیتراسیون (منحنی تغییرات $\text{PH} = f(V)$) هیدروکلریک اسید به وسیله سود: وسایل ساده ای مطابق با شکل (۸-۲۵) فراهم کرده و به کمک بورت سود به محلول هیدروکلریک اسید اضافه می کنیم. همانطور که قبلاً گفته شد حجم سود (V_b) اضافه شده ضرب در غلظت آن (C_b) در نقطه اکیوالان معادل با حجم اسید (V_a) ضرب در غلظت آن (C_a) است. اگر غلظت و یا حجم اسید مجهول باشد با توجه به تساوی:

$$C_a V_a = C_b V_b$$

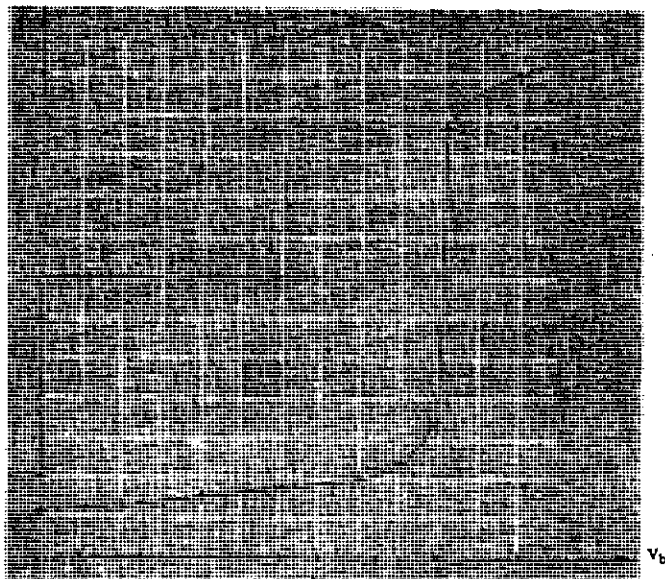


شکل (۸-۲۵) تیتراسیون هیدروکلریک به وسیله سود

می توان گفت در نقطه اکیوالان یعنی نقطه ای که PH تغییر ناگهانی دارد تساوی فوق برقرار می گردد و از آنجا غلظت اسید را با توجه به حجم سود مصرفی و غلظت و حجم اولیه اسید می توان به دست آورد. ولی در این آزمایش منظور ما رسم منحنی تیتراسیون است، لذا تغییرات PH را به ازاء حجم های مشخص سود اضافه شده در محلول در جدول به صورت زیر یادداشت می کنیم.

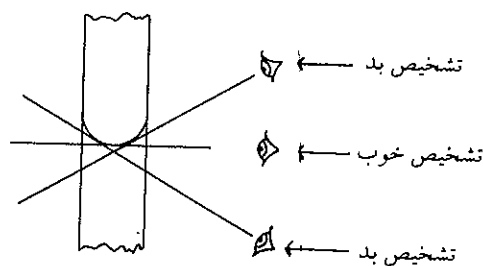
حجم سود اضافه شده : V_b	0	2	4	6	8	9	9,9	10	10,1	12	15
PH اندازه گیری شده	1,1	1,2	1,4	1,6	2,0	2,3	3,3	7	10,7	12	12,3

PH را در محور عرض ها و حجم سود اضافه شده را در محور طولها برده و نقاط به دست آمده را به هم وصل می کنیم منحنی، به صورت نمایش داده شده در شکل (۸-۲۶) حاصل می شود. با توجه به جدول فوق و یا منحنی، مشاهده می کنیم که در نزدیکی های نقطه اکیوالان PH به صورت ناگهانی تغییر می نماید. یک قطره سود کافی است که PH محلول را از



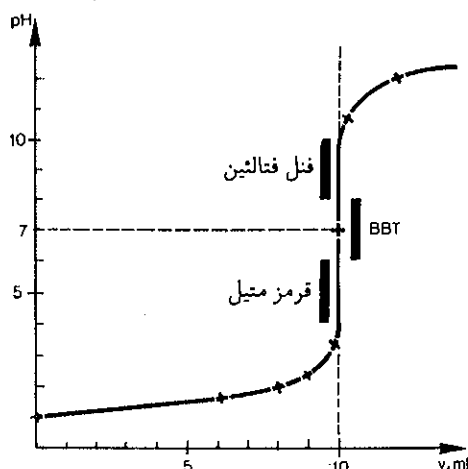
شکل (۸-۲۶) منحنی تیتراسیون هیدروکلریک اسید به وسیله سود

۳/۳ به ۷ برساند و یا یک قطره دیگر PH را از ۷ به ۱۰/۷ برساند. بنابراین برای رسیدن به نقطه اکیوالان دقت بسیار لازم است و طرز خواندن مقدار سود مصرفی در روی درجات بورت اهمیت زیاد دارد. در شکل (۸-۲۷) نحوه تشخیص حجم محلول در داخل بورت نمایش داده شده است.



شکل (۸-۲۷) نحوه خواندن بورت

اگر PH متر نداشته باشیم انتخاب معرف مناسب برای تعیین نقطه اکیوالان اهمیت فراوان دارد. در همین آزمایش می توان از سه معرف که ناحیه تغییر رنگ آنها در حوالی نقطه اکیوالان است استفاده نمود. ناحیه تغییر رنگ فنل فتالین $PK_1 = 9/6$ و قرمز متیل $PK_1 = 5/6$ است و حال آنکه ناحیه تغییر رنگ آبی فنل فتالین $(PK_1 = 9/6)$ و قرمز متیل $PK_1 = 5/6$ است و حال آنکه ناحیه تغییر رنگ برموتیمول B.B.T $(PK_1 = 6/8)$ مناسب ترین می باشد. با وجود این کاربرد فنل فتالین و یا قرمز متیل اشتباه زیادی ایجاد نمی کند زیرا همانطور که در شکل (۸-۲۸) می بینید ناحیه تغییر رنگ آنها در محل تغییرات ناگهانی PH یعنی خطی عمود بر محور طولها است.



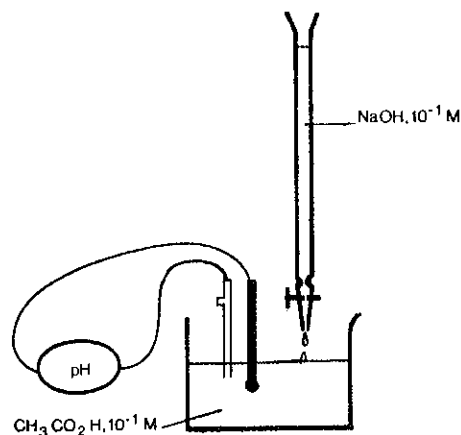
شکل (۲۸-۸) انتخاب معرف مناسب برای تعیین پایان عمل تیتراسیون

(b) تیتراسیون و منحنی تغییرات PH استیک اسید (اسید ضعیف) به وسیله سود:
باز در این آزمایش همان وسایل قبلی را به کار برده ولی در این باره در بشر محلول استیک اسید ۰/۱ مولار وجود دارد. با افزایش تدریجی سود بر روی محلول اسید، PH را اندازه گرفته و اعداد مربوطه را در جدولی به صورت زیر تنظیم می‌کنیم.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	9,9	10	10,1	11	12	15
pH	2,9	3,8	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4	5,8	6,8	8,7	10,7	11,7	12	12,3

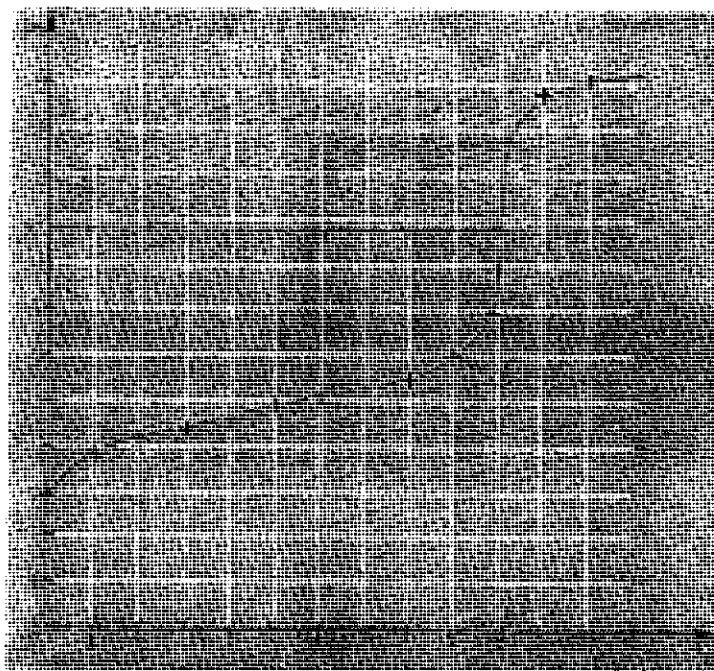
PH را در محور عرض‌ها و حجم سود اضافه شده را در محور طولها برده و نقاط به دست آمده را به هم وصل می‌کنیم. منحنی به صورت نمایش داده شده در شکل (۳۰-۸) حاصل می‌شود. با توجه به جدول فوق و یا منحنی مشاهده می‌شود که در آغاز تیتراسیون تغییرات PH بیشتر ولی به تدریج که حجم سود اضافه می‌شود این تغییرات کم و شیب منحنی کمتر است (در نواحی $V_b = 5 \text{ ml}$ و $PH = 4,8$) و نیز انحنا منحنی که قبلاً ($V_b < 5 \text{ ml}$) به سوی پایین بود، بعد از $V_b > 5 \text{ ml}$ به سمت بالا میل می‌کند. در نواحی بین $10/1 < V_b < 9/9$ میلی‌لیتر، PH به طور ناگهانی از $6/8$ به $10/7$ می‌رسد، حال آنکه حجم سود مصرفی فقط $0/2$ میلی‌لیتر تغییر کرده است یعنی این مقدار سود، PH را عملاً ۴ واحد تغییر می‌دهد. تغییرات ناگهانی PH در تیتراسیون اسیدهای ضعیف کمتر از تغییرات ناگهانی PH در موقع تیتراسیون اسیدهای قوی است با وجود این همین تغییرات کافی برای تعیین پایان عمل تیتراسیون است و می‌توان معرف مناسبی برای این منظور انتخاب نمود.

در لحظه‌ای که $PH = 8/7$ است رابطه: $C_a V_a = C_b V_b$ برقرار است و دلیل اینکه چرا PH ختم عمل در ناحیه بازی قرار دارد برای شما کاملاً مشخص است. زیرا اگر به یاد داشته باشید گفتیم یون استات خاصیت بازی دارد و در این محلول غلظت آن را با توجه به افزایش حجم (۱۰+۱۰) می‌توانید حساب کنید. $C_b = 10 \times 0/1$ از آنجا:



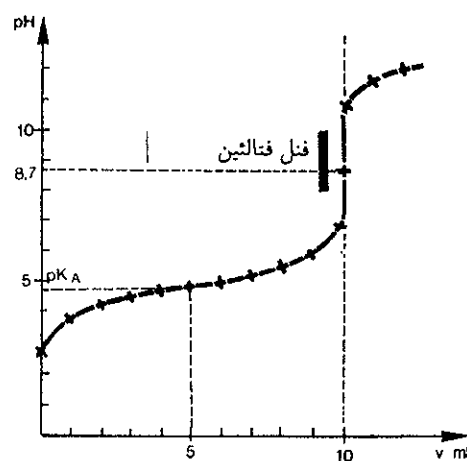
شکل (۸-۲۹) تیتراسیون استیک اسید به وسیله سود

مولار $C_b = 0.05$ و PH چنین محلولی 8.7 است.



شکل (۸-۳۰) منحنی تیتراسیون استیک اسید به وسیله سود

معرف مناسب برای تعیین ختم تیتراسیون، فنل فتالین است که $PK_1 = 9.6$ و تغییر رنگ در ناحیه تغییرات ناگهانی PH قرار داد شکل (۸-۳۱). منحنی تیتراسیون اسیدهای ضعیف امکان تعیین ثابت تفکیک اسید را به ما می دهد. در لحظه ای که ۵ میلی لیتر سود مصرف می شود به نیمه اکیوالان رسیده ایم در این حالت نیمی از اسید خنثی شده است. بنابراین غلظت یون استات (CH_3COO^-) و استیک اسید (CH_3COOH) در محلول باهم برابر است. با توجه به منحنی شکل (۸-۳۱) و رابطه محلولهای تامپون PK_a اسید را می توان به دست آورد:



شکل (۸-۳۱) معرف مناسب برای تیتراسیون استیک اسید و نقطه نیمه اکیوالان

$$PH = PK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

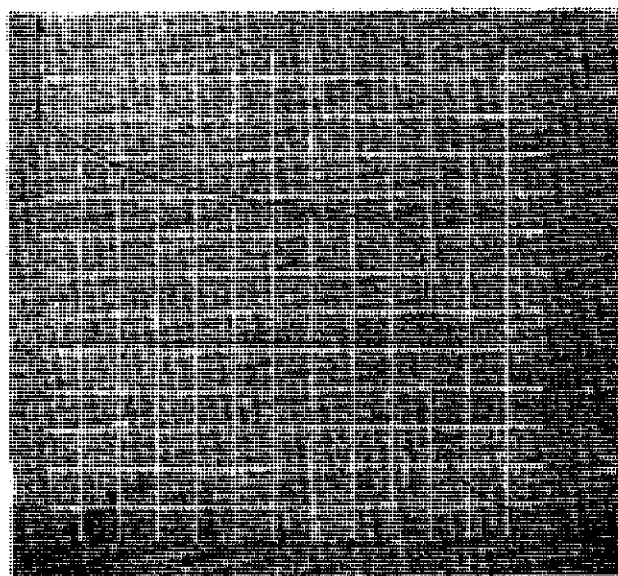
$$PH = PK_a = 4/8$$

چون $\log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1$ لذا:

علاوه بر این در نواحی $PH = 4/8$ تغییرات PH بسیار ناچیز است و شیب منحنی بسیار کم می‌باشد زیرا در این ناحیه محلول تامپون به وجود آمده و این محلول در مقابل تغییرات PH مقاومت می‌کند.

(c) تیتراسیون آمونیاک به وسیله هیدروکلریک اسید

آزمایشی مشابه آنچه در مورد استیک اسید انجام دادیم در مورد آمونیاک نیز انجام داده و با تنظیم جدول منحنی تغییرات PH را نسبت به حجم هیدروکلریک اسید مصرف شده رسم می‌نماییم شکل (۸-۳۲).



شکل (۸-۳۲) منحنی تیتراسیون آمونیاک به وسیله هیدروکلریک اسید



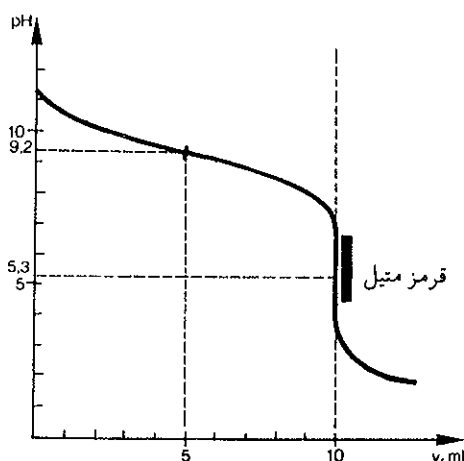
آمونیم سولفات $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ به مقدار زیاد در کشاورزی به عنوان کود مصرف می‌شود.

با افزایش هیدروکلریک اسید بر روی آمونیاک در آغاز تغییرات PH کم است، موقعی که به نیمه اکیوالان یعنی $V_a = 5 \text{ ml}$ می‌رسیم شیب منحنی مینیمم مقدار را خواهد داشت در $10 \geq V_a \geq 9/9$ PH به طور ناگهانی چهار واحد تنزل می‌کند. نقطه اکیوالان در $\text{PH} = 5/3$ است که تمام آمونیاک با ۱۰ میلی لیتر اسید خنثی شده است با وجود این همانطور که می‌بینید محلول اسیدی است و دلیل آن وجود یونهای آمونیم NH_4^+ است که خود اسیدی است با PK_a که نقطه نیمه اکیوالان به ما امکان محاسبه آنرا می‌دهد. شکل (۸-۳۳) نقطه نیمه اکیوالان و انتخاب معرف مناسب برای تیتراسیون آمونیاک به وسیله هیدروکلریک اسید را نمایش می‌دهد. در نقطه نیمه اکیوالان غلظت $[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3]$ است بنابراین PH این نقطه برابر با PK_a است زیرا:

$$\log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 1$$

$$\text{PH} = \text{PK}_a + \log 1$$

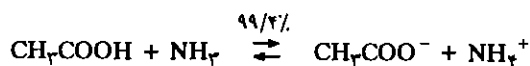
$$\text{PH} = \text{PK}_a = 9/2$$



شکل (۸-۳۳) معرف مناسب برای تیتراسیون آمونیاک به وسیله هیدروکلریک اسید و نقطه نیمه اکیوالان

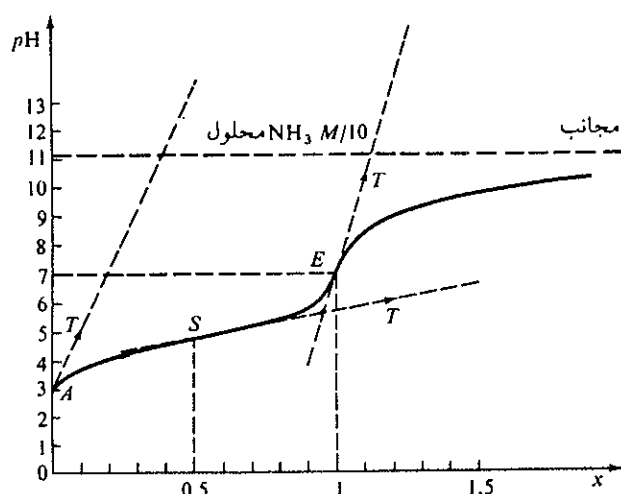
(d) تیتراسیون اسید ضعیف به وسیله باز ضعیف:

۱۰ میلی لیتر محلول استیک اسید ۰/۱ مولار را به وسیله محلول آمونیاک ۰/۱ مولار تیترا می‌نماییم. همانطور که قبلاً گفته شد (d) اسید ضعیف + باز ضعیف (صفحه ۳۶۶) واکنش مهمی که به مقدار ۹۹/۴ درصد در محلول ۰/۱ مولار آنها انجام می‌گیرد عبارتست از:



بنابراین در نقطه اکیوالان و یا بعد از مصرف ۱۰ میلی لیتر NH_3 تقریباً تمام اسید خنثی شده و PH محلول قاعدتاً باید برابر با PH آب خالص یعنی ۷ باشد و عملاً نیز چنین است. در نقطه اکیوالان $\text{PH} = 7$ می‌باشد شکل (۸-۳۴).

با توجه به این شکل متوجه می‌شوید که تشخیص پایان عمل به کمک معرف‌های رنگی دشوار می‌باشد. در نقاط اکیوالان یونهایی که در محلول وجود دارند عبارتند از NH_4^+ و CH_3COO^- و نیز یونهای H_3O^+ و OH^- و چون PH برابر با ۷ است لذا غلظت $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ و از طرف دیگر غلظت $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{NH}_4^+]$ است. اگر ثابت تفکیک



شکل (۸-۳۴) نقطه اکیوالان و نیمه اکیوالان تیتراسیون استیک اسید به وسیله آمونیاک

یون آمونیم را K_{a1} و ثابت تفکیک یون استات K_{b1} بنامیم و رابطه ثابت تعادل آنها را بنویسیم:

$$K_{a1} = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \quad (8-9)$$

$$K_{b1} = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

ثابت K_{b1} را برحسب ثابت تفکیک K_{a1} می‌نویسیم:

$$\frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

به جای ثابت تفکیک آب مقدار آنرا بر حسب $[H_3O^+][OH^-]$ قرار داده:

$$\frac{[H_3O^+][OH^-]}{K_{a1}} = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

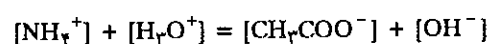
و با معکوس نمودن این رابطه خواهیم داشت:

$$K_{a1} = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \quad (8-10)$$

رابطه (۸-۹) و (۸-۱۰) را درهم ضرب کرده:

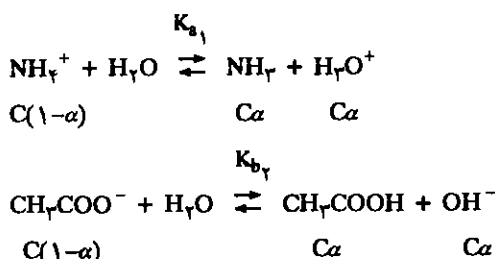
$$K_{a1} \times K_{a2} = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \times \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \quad (8-11)$$

با توجه به اینکه در محلولها مجموع بارهای منفی و مثبت باهم برابر هستند و این مطلب را به صورت اصل الکتروخنثایی بیان می‌کنند لذا داریم:



و چون PH محلول ۷ است لذا: غلظت OH^- و H_3O^+ باهم برابر و از آنجا اجباراً غلظت یون

استات و یون آمونیم باهم برابر خواهند بود. و چون از یک سو NH_3 حاصل از تفکیک یون آمونیم برابر با $[\text{H}_3\text{O}^+]$ و از سوی دیگر استیک اسید حاصل از تفکیک یون استات برابر با OH^- است:



و نیز چون گفتیم $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ لذا: $[\text{NH}_3] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$ نتیجه‌ای که از آن حاصل می‌شود این است که در رابطه (۸-۱۱) در صورت و مخارج کسر عبارتهای $\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ و $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{NH}_4^+]}$ هر کدام برابر با ۱ و تنها چیزی که از رابطه فوق باقی می‌ماند:

$$K_{a1} \times K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1} \times K_a}$$

$$\text{PH} = \frac{1}{2} (\text{PK}_{a1} + \text{PK}_{a2})$$

یا

این عبارت از راه تجربی یعنی به کمک تیتراسیون استیک اسید به وسیله آمونیاک به دست آمد. در دروس شیمی تجزیه همین عبارت را به کمک معادلات نظری اثبات خواهند نمود و اهمیت آنرا بخصوص در مورد پلی‌اسیدها خواهید شناخت. برای یک پلی‌اسید نظیر فسفریک اسید که می‌تواند سه پروتون در محلول تولید کند ثابتهای تعادل آن برحسب $\text{PK}_{a1} = 2/2$ ، $\text{PK}_{a2} = 7/2$ ، $\text{PK}_{a3} = 12/3$ عبارتند: (۸-۵) لذا PH محلول آن مستقل از غلظت اسید است و PH نقاط اکیوالان به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\text{PH}_1 = \frac{1}{2} (\text{PK}_1 + \text{PK}_2) = \frac{1}{2} (2/2 + 7/2) \cong 4/7$$

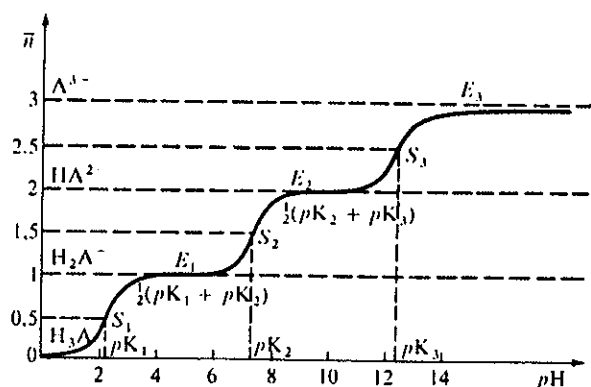
$$\text{PH}_2 = \frac{1}{2} (\text{PK}_2 + \text{PK}_3) = \frac{1}{2} (7/2 + 12/3) \cong 9/75$$

شکل (۸-۳۵) تفکیک فسفریک اسید را در نقاط نیمه‌اکیوالان و اکیوالان را بر حسب π (برابر با تعداد متوسط پروتونهای ثبت شده بر روی مولکول است) نشان می‌دهند. در واقع π عبارتست از درجه کمپلکس شدن یون PO_4^{3-} با ۱ یا ۲ و ۳ پروتون برای تولید یون و یا مولکول HPO_4^{2-} و H_2PO_4^- و H_3PO_4 است بنابراین π برابر است با:

$$\pi = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 3[\text{H}_3\text{PO}_4]}{a}$$

که در آن a نرمالیه اسید است.

در مورد کربنیک اسید فرضی H_2CO_3 یا $(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ می‌توان همین معادله را به کار برد. با توجه به جدول (۸-۵) PK_{a1} برای کربنیک اسید عبارتست از: $\text{PK}_{a1} = 6/37$ ،

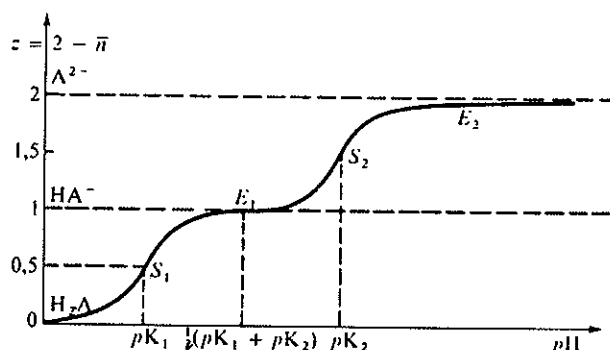


شکل (۸-۳۵) تفکیک پلی اسید H_3A

پلی اسید H_3A است. لذا pH نقطه نیمه اکایوان اول آن برابر با $6/37$ و PK_1 و PH اکایوان اول آن

$$PH = \frac{1}{2}(6/37 + 10/32) \quad \text{یا} \quad PH = \frac{1}{2}(PK_1 + PK_2)$$

$PH = 8/35$ و PH نقطه نیمه اکایوان دوم آن $10/32$ و این نقاط همه مستقل از غلظت اسید می باشند. شکل (۸-۳۶) منحنی درجه تفکیک اسید H_3A را نمایش می دهد. این منحنی را می توان در مورد تمام اسیدهای دوپروتونی نظیر H_2CO_3 و H_2S در نظر گرفت به شرط آنکه $K_1 \gg K_2$ (به نحوی که حداقل $\frac{K_2}{K_1} \approx 10^{-2}$) باشد.



شکل (۸-۳۶) منحنی تفکیک پلی اسید H_2A

تمرین (۸-۵۱) محلول ۰/۵ مولار $NaHCO_3$ خالص را حساب کنید. فوق عبارتست از: $2HCO_3^- \rightleftharpoons H_2CO_3 + CO_3^{2-}$

$$PK_2 = 10/32 \quad \text{و} \quad PK_1 = 6/37$$

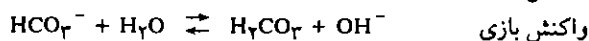
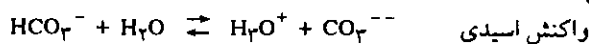
حل:

$$\frac{[H_2CO_3][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]^2} = K$$

ثابت این واکنش K برابر است با:

اگر صورت و مخارج کسر را در $[H_3O^+]$ ضرب کنیم:

$$\frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-][H_3O^+]} \times \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = K$$



HCO_3^- آمفوتر است یعنی هم مانند اسید عمل می کند و هم مانند باز، زیرا هم دهنده پروتون و هم گیرنده پروتون است. جمع جبری واکنش

$$(۴) [H_3O^+]^2 = \frac{[HCO_3^-] K_2 + K_w}{1 + \frac{[HCO_3^-]}{K_1}}$$

غلظت اولیه $[HCO_3^-]$ در محلول ۰/۵ مولار و چون دیدیم که قسمت اعظم آن تفکیک نمی‌شود لذا می‌توان به‌طور قطع گفت $\frac{[HCO_3^-]}{K_1} \ll 1$ ، یعنی در مخرج معادله (۴) می‌توان از آن در مقابل $\frac{[HCO_3^-]}{K_1}$ صرف‌نظر کرد. از طرف دیگر در صورت معادله (۴) $K_w = 10^{-14}$ حداقل هزار بار کوچکتر از حاصلضرب $[HCO_3^-] K_2 > 10^{-14}$ لذا می‌توان از آن هم در مقابل $[HCO_3^-] K_2$ صرف‌نظر کرد و نیز اگر غلظت $[HCO_3^-]$ اولیه ۰/۱ مولار هم باشد حاصلضرب آن در ثابت دوم کربنیک اسید 480 بار بزرگتر از ثابت تفکیک آب است بنابراین با حداکثر ۰/۱ درصد تقریب می‌توان معادله (۴) را به صورت زیر نوشت:

$$[H_3O^+]^2 = \frac{[HCO_3^-] K_2}{[HCO_3^-] K_1} = K_1 \cdot K_2$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2} \quad \text{یا} \quad PH = \frac{1}{2} (PK_1 + PK_2)$$

و این همان معادله‌ای است که در موقع تیتراسیون استیک اسید با آمونیاک به نحو تجربی به دست آوریم و ملاحظه می‌کنید که این معادله مستقل از غلظت جسم حل شده است و نیز یون $[HCO_3^-]$ درست مشابه یونهای NH_4^+ و CH_3COO^- در محلولها عمل می‌کند. برخی از مولکولها نقش اسید و برخی دیگر نقش باز را ایفا می‌کنند.

با توجه به رابطه فوق متوجه می‌شوید که صورت و مخرج کسر عبارتند از:

$$k = \frac{K_2}{K_1}$$

اگر $K_2 \ll K_1$ باشد تبدیل HCO_3^- به H_2CO_3 و CO_3^{--} بسیار کم خواهد بود و چون نسبت آنها عملاً $\frac{K_2}{K_1} = 10^{-4}$ می‌توان گفت قسمت اعظم یونهای HCO_3^- بدون تغییر می‌مانند. حال معادله دقیق غلظت $[H_3O^+]$ را در محلول حساب می‌کنیم. تساوی بارها یا الکترو خنثایی الزام می‌کند که:

$$(۱) [Na^+] + [H_3O^+] = [HCO_3^-] + [CO_3^{--}] + [OH^-]$$

و نیز معادله تساوی مواد موجود در محلول با توجه به اینکه $NaHCO_3$ خالص است:

$$(۲) [NaHCO_3] = [Na^+] = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{--}]$$

اگر اجزاء رابطه (۲) را از رابطه (۱) کم کنیم خواهیم داشت:

$$(۳) [H_3O^+] + [H_2CO_3] = [CO_3^{--}] + [OH^-]$$

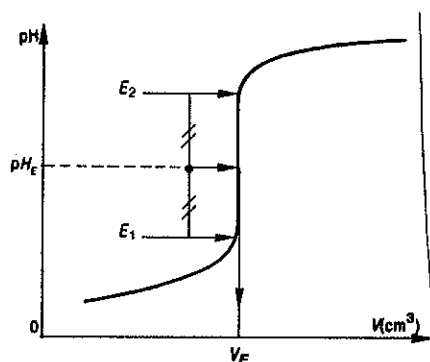
حال غلظت $[H_2CO_3]$ و $[CO_3^{--}]$ را بر حسب غلظت $[HCO_3^-]$ که در محلول اکثریت مقدار را دارد بیان می‌کنیم یعنی در رابطه (۳) مقادیر هر جزء را بر حسب ثابت تعادل و غلظت $[HCO_3^-]$ قرار می‌دهیم:

$$[H_3O^+] + \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{K_1} = \frac{K_2[HCO_3^-]}{[H_3O^+]} + \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

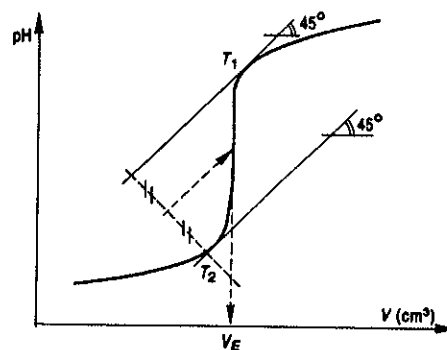
$$[H_3O^+]^2 \left(1 + \frac{[HCO_3^-]}{K_1} \right) = [HCO_3^-] K_2 + K_w$$

پ) تعیین نقطه اکیوالان به کمک منحنی

در جریان تیتراسیون و رسم منحنی PH بر حسب حجم باز یا اسید تیتراکننده متوجه شدیم که در مورد تیتراسیونهای اسید قوی با باز قوی و یا اسید ضعیف با باز قوی و بلعکس نقطه E یا PH نقطه اکیوالان مرکز تقارن منحنی تیتراسیون است. تعیین دقیق این نقطه به دو صورت ممکن است که در شکل (۸-۳۷) a یا b نمایش داده شده است.



a



b

شکل (۸-۳۷) منحنی تیتراسیون اسید و باز و چگونگی تعیین نقطه اکیوالان

در شکل a تانژانت منطبق بر خود منحنی و بر روی قطعه خط مستقیم تغییرات ناگهانی PH یعنی نقاط E_1 و E_2 واقع است. نقطه E وسط پاره خطی است که این دو نقطه را به هم وصل می‌کند. این حالت در مورد منحنی تیتراسیون اسید و باز قوی با هم صادق است. در شکل b نقاط T_1 و T_2 تانژانت‌های منحنی تیتراسیون در آغاز و پایان سقوط ناگهانی PH هستند که با محور طول‌ها زاویه ۴۵ درجه دارند. با رسم این تانژانت‌ها وسط قطعه خطی عمود بر این دو تانژانت و محل تقاطع آن با منحنی تیتراسیون نقطه E را به دست می‌دهد.

معلومات عمومی

یونهای محلول (کاتیون و یا آنیون) نقش پراهمیتی را به عهده دارند. از دستگاه گوارش تا سیستم عصبی میلیون‌ها نوع واکنش تعادلی از اسید و بازی در درون معده و روده گرفته تا لایه‌ای پلکان مولکولهای بسیار درشت DNA و RNAها در درون سلول و هسته سلولها اتفاق می‌افتد. خوردن یک میوه پدیده شیمیایی بسیار پیچیده‌ای است. باوجود این یک باکتری و یا حیوان جنگلی و یا انسان با همین پدیده میوه را هضم می‌کند وقتی یک سیب درختی فاسد می‌شود نتیجه کار باکتری است که از آن انرژی لازم برای ادامه زندگی خود را به دست آورده است. موقعی که غذا می‌خوریم شیره معده با PH حدود ۱ تا ۱/۵ تحولات بسیار زیادی به کمک دیاستازها بر روی مواد غذایی وارد می‌آورد، شیر را منعقد کرده و پروتئیدها را هیدرولیز می‌کند در داخل روده‌ها لیپاز روده‌ای عمل صابونی کردن چربی‌ها که خود یک واکنش اسید و بازی است را انجام می‌دهد و...

هریک از ما بیش از صد میلیارد نرون در سیستم عصبی خود داریم و هر نرون هزاران اتصال با نرون‌های مجاور خود دارد. کلیه اعمال ارادی و غیرارادی ما بوسیله این اتصالها منتقل می‌شود حتی در خواب نرونهای ما فعال بوده و مغز ما می‌تپد. خواب‌ها، افکار، رویاها و هوس‌های ما یک حقیقت فیزیکی و شیمیایی بوده و فکر نیز حاصل از هزاران جرقه الکتروشیمیایی است. استشمام عطر یاس مثلاً ما را به یاد همین عطر که در زمان طفولیت ده سال یا ۲۰ سال قبل در محلی و یا جایی بخصوص استنشاق نموده‌ایم می‌اندازد. این یادآوری که به کمک صدها هزار جرقه الکتروشیمیایی انجام می‌گیرد، نتیجه جابجا شدن الکترون در شبکه پیوندهای نرون‌ها است که به پوسته خارجی مغز منتقل می‌شود. خارق‌العاده‌ترین دستگاه برقی ساخته شده به وسیله بشر در مقابل شبکه الکتروشیمیایی مغز ما بسیار حقیر می‌باشد.

وجود یونها در متابولیسم مواد غذایی اهمیت بسیار دارد. نقص برخی از یونها درون عضوی از بدن بیماری‌های گوناگونی به وجود می‌آورد. اختلال در رشد به علت کمبود یون کلسیم یا پوسیدگی دندانها به علت کمبود یون فلوئور و یا صدها بیماری دیگر را می‌توان نام برد که به‌نوعی با کمبود یکی از انواع یونها و یا زیاده برخی دیگر اختلالانی را ایجاد می‌نمایند. کم بود ویتامین C که می‌دانید اسکوربیک اسید

اغلب تعادلات و تحولات و یا تغییرات درونی موجودات زنده به کمک پدیده‌های یونی در محلولهای آبی انجام می‌گیرد: متابولیسم مواد غذایی، ترمیم و تأمین انرژی درونی سلولها به وسیله جذب اکسیژن به صورت ترکیب با هموگلوبین (Oxyhemoglobine) و سپس تجزیه این ترکیب در حوالی سلول و دفع گاز کربنیک که به صورت محلول و یا به‌صورت کربنات و بی‌کربنات در محلول آبی پلاسما انجام می‌گیرد. پلاسمای خون فاز مایع بدن موجودات زنده را تشکیل می‌دهد که درون آن گلبولهای قرمز و سفید به صورت معلق و متحرک وجود دارند. ۹۲ درصد پلاسما آب است که در آن ترکیبات فراوان و بخصوص ترکیبات یونی وجود دارند و حتی ترکیبات بسیار پیچیده آلی از قبیل پروتئین‌ها در حالت یونی در این فاز مایع شناورند. تعویض مواد بین خون و سلولها به کمک تعویض محل یونها انجام می‌گیرد. این ترکیبات غالباً نمکهای سدیم، کلسیم، پتاسیم و منیزیم یا به صورت کلرید، سولفات، فسفات و یا هیدروژن‌کربنات مستقل و یا وابسته به مولکولهای آبی هستند.

PH پلاسما معمولاً بین ۷/۳۳ تا ۷/۴۵ و متشکل از یونهای OH^- و $H_2PO_4^+$ است. تامپون خون ما کامل‌ترین و پیچیده‌ترین نوع تامپون می‌باشد. کلسیم موجود در خون به صورت یون Ca^{++} به حالت محلول بسیار ضروری است زیرا انعقاد خون را در محل بریدگی شریان ممکن می‌سازد. برای نگهداری خون در بانک خون ترکیباتی به خون اضافه می‌شود تا با یونهای کلسیم کمپلکس به وجود آورده و مانع فعالیت یونی آن شود. بنابراین مطالعه محلولهای یونی و شناخت واکنشهای تعادلی ماده از قبیل اسید و بازی و یا کمپلکس شدن یونها اهمیت فراوان برای رشته‌های مختلف علمی و پزشکی و علوم دارویی دارد و به همین دلیل فصل هشتم این کتاب از دیگر فصول مفصل‌تر و طولانی‌تر شد تا دانشجویان رشته‌های مختلف بتوانند حداکثر استفاده از آن را بنمایند.

قسمت اعظم ماده تشکیل دهنده موجودات زنده آب است (۶۰ تا ۷۰ درصد وزن موجود) جریان آب در درون موجودات زنده خواه به صورت خون و خواه به صورت مایع لنفاوی و یا مایعات بین سلولی ادامه زندگی را ممکن می‌سازد در این محیط غنی از مواد معدنی و آلی

آمده‌اند تا کتون فاز مایع تشکیل دهنده اعضاء موجودات زنده مختلف بسیار مشابه باهم و نسبت درصد املاحشان از آب دریا نشأت گرفته است. نسبت درصد املاح و یونهای موجوداتی نظیر انسان - قورباغه - میگو (ملخ دریایی) - صدف دریایی - جوجه تیغی تقریباً یکسان و قابل مقایسه با یونهای موجود در آب دریاها است. جدول (۳) مقدار یونهای

غلظت g/lit	کاتیون	غلظت g/lit	آنیون
۱۸/۷	Na^+	۱۹/۲۶	Cl^-
۰/۳۹	K^+	۰/۱۵	HCO_3^-
۰/۴۱	Ca^{++}	۲/۶۹	SO_4^{2-}
۱/۲۹	Mg^{++}	۰/۰۷	Br^-

جدول (۲) غلظت یونهای مهم موجود در آب دریاها

موجود در مایعات آلی اندامهای موجودات زنده را در مقایسه با آب دریاها به ازا ارزش نسبی هر صد واحد یون سدیم به دست می‌دهد. در فصل چهارم گفتیم آب دریاها قرع و انبیقی برای به وجود آمدن اولین مولکولهای زنده بوده و در آن انواع و اقسام مولکولهای متنوع و پیچیده تشکیل یافت و گفتیم که آسمان آبی ما حاصل از زندگی است اکنون اضافه می‌کنیم که زندگی میلیونها میلیون موجود زنده و گیاهان و جو زمین و گازهای موجود در آن حاصل از آب دریاها و نتیجه تحولات یونی در درون محلولهای آبی است

Liquides organiques	Ions						مایعات آلی
	Na^+	K^+	Ca^{++}	Mg^{++}	Cl^-	SO_4^{2-}	
Eau de mer	۱۰۰	۲/۲	۲/۳	۱۲	۱۲۰	۷/۲	آب دریا
Mammifère: homme	۱۰۰	۳/۵	۱/۷	۰/۸۳	۷۱	۱/۷	پستانداران: انسان
Batracien: grenouille	۱۰۰	۲/۴	۱/۹	۱/۲	۷۲	۰	قورباغه
crustacé: langouste	۱۰۰	۱/۹	۲/۳	۱/۰	۱۱۰	۲/۲	ملخ دریایی (میگو)
Mollusque: paille	۱۰۰	۱/۷	۲/۲	۵/۷	۱۲۰	۵/۹	صدف دریایی
Echinoderme: holothurie	۱۰۰	۲/۳	۲/۲	۱۲	۱۲۰	۷/۲	جوجه تیغی

است مقاومت بدن را کم می‌کند و زیادت بیش از حد یون سدیم نوعی بیماری کلیوی به وجود می‌آورد که الزاماً باید از دستگاههای دیالیز استفاده شود.

در جدول (۱) مهمترین یونهای موجود در پلاسمای خون داده شده است.

غلظت g/lit	کاتیون	غلظت g/lit	آنیون
۳/۳	Na^+	۳/۶۵	Cl^-
۰/۱۹ تا ۰/۱۸	K^+	۱/۶۵	HCO_3^-
۰/۱	Ca^{++}	۰/۰۹۵ تا ۰/۱۰۶	PO_4^{3-}
۰/۰۱۸ تا ۰/۰۱۲	Mg^{++}	۰/۰۴۵	SO_4^{2-}

جدول (۱) مقدار یونهای موجود در هر لیتر پلاسمای خون

آب دریاها

دریاها ۹۷/۵ درصد جرم مجموع آبهای زمین را تشکیل می‌دهند. ترکیبات یونی متوسط آب دریاها در جدول (۲) داده شده است. با تعجب، تشابه فراوانی در جدول ۱ و ۲ دیده می‌شود و باز بسیار جالب‌تر است که گفته شود، بعد از ۳/۵ میلیارد سال که از تحول زندگی در روی زمین می‌گذرد یعنی از زمانی که اولین سلولهای زنده به وجود

جدول (۳) مقایسه املاح آب دریاها با مایعات آلی بدن موجودات زنده

الف. نسبت غلظت‌های $\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$ و $\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$ و $\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$ را حساب کنید.

ب. غلظت کربنات که به صورت H_2CO_3 در $\text{PH} = 5$ وجود دارد حساب کنید.

ج. غلظت کربنات مجموع که به صورت HCO_3^- و CO_3^{2-} در این PH

تمرین‌هایی که در پی می‌آید مربوط به هر ۵ قسمت فصل هشتم است.

تمرین (۵۲-۸) به محلول ۰/۰۴ مولار کربنیک اسید مقداری باز اضافه می‌کنیم تا PH محلول برابر با ۵ گردد. ثابتهای تفکیک کربنیک اسید عبارتند از $K_1 = 4/2 \times 10^{-7}$ و $K_2 = 4/8 \times 10^{-11}$:

وجود دارد حساب کنید.

محلول مقدار ۹۵ میلی لیتر سود ۰/۰۳ مولار اضافه نمودیم PH محلول برابر با ۹ شد، K_a چقدر است؟
تمرین (۸-۶۲) قابلیت انحلال هریک از نمکهای کم محلول زیر را بر حسب گرم در لیتر ابتدا در آب خالص و سپس در محلول ۰/۱ مولار نقره نیترات حساب کنید.

$$K_{spAgBr} = 5/2 \times 10^{-13}$$

$$K_{spAgCl} = 2/8 \times 10^{-12}$$

$$K_{spAgI} = 2/5 \times 10^{-17}$$

$$K_{spAg_2CrO_4} = 6/2 \times 10^{-12}$$

تمرین (۸-۶۳) در بالی به حجم ۵۰۰ میلی لیتر مقدار ۵/۱۵ گرم $NaBr$ و ۲/۹۲۵ گرم $NaCl$ وارد نموده و سپس به وسیله آب مقطر بالن را تا خط نشان پر می نماییم، بر روی قسمتی از این محلول بتدریج نقره نیترات جامد اضافه نمودیم.

(a) چه نمکی زودتر رسوب خواهد کرد.

(b) غلظت یون Br^- در موقع رسوب اولین ذره نقره کلرید چیست؟

(c) چه نتیجه ای از آزمایش فوق می توان گرفت.

تمرین (۸-۶۴) اگر بر روی محلول سدیم سولفات ۰/۱ مول در لیتر، محلول باریم کلرید اضافه نماییم.

الف) تغییرات غلظت یونهای Ba^{++} و SO_4^{--} را به کمک منحنی در لحظه ای که اولین ذره رسوب تشکیل می شود نشان دهید.

ب) اگر حاصلضرب انحلالی باریم سولفات 10^{-10} باشد موقعی که مشخصات غلظت دو یون بر روی نپساز محورهای مختصات می باشد، تعداد یونهای Ba^{++} و تعداد یونهای SO_4^{--} موجود در محلول چیست؟

تمرین (۸-۶۵) مطلوبست حلالیت $Fe(OH)_3$ در محلول ۰/۰۰۱ و یا ۰/۰۱ مول در لیتر یون OH^- .

$$K_{spFe(OH)_3} = 1/1 \times 10^{-36}$$

تمرین (۸-۶۶) مطلوبست PH محلولی متشکل از H_2SO_4 به غلظت ۰/۱ مولار و HCl به غلظت ۰/۰۱ مولار.

تمرین (۸-۶۷) غلظت یون OH^- و PH محلول بنزوئیک اسید ۰/۴ مولار را محاسبه نمایید.

تمرین (۸-۶۸) PH و درصد یونش محلول متیل آمین ۰/۰۵ مولار را تعیین کنید.

تمرین (۸-۶۹) درجه یونش محلول آمونیاک ۰/۱ مول در لیتر ۱/۳۴٪ است. چه حجمی از این محلول معادل ۲۰۰ میلی لیتر محلول سود 10^{-3} در لیتر، یون هیدراکسیل (OH^-) دارد.

تمرین (۸-۷۰) PH محلولی از فرمیک اسید برابر با ۲/۲۳ است، درصد یونش این اسید را تعیین نمایید.

تمرین (۸-۷۱) PH محلولهای زیر را حساب کنید.

الف) محلولی که شامل ۰/۵ گرم $NaOH$ در هر ۵۰۰ میلی لیتر می باشد.

تسمین (۸-۵۳) دانشجوی نامشخصی وزن نامشخصی از اسید نامشخصی را در مقدار نامشخصی آب حل می کند و به کمک باز نامشخصی ولی قوی به غلظت نامشخص اسید را تیترو می نماید. بعد از مصرف ۱۰ میلی لیتر باز، PH متر عدد ۵ را نشان می دهد. تیتراسیون را ادامه می دهد تا آنکه به نقطه اکیوالان مربوط به کندن کامل یک پروتون اسید نامشخص شود. قرائت بورت نشان می دهد که به طور مجموع ۲۲/۲۲ میلی لیتر باز مصرف شده است. ثابت تفکیک اسید نامشخص چیست؟

تمرین (۸-۵۴) چه غلظتی از نیترو اسید (HNO_3) لازم است تا PH محلول برابر با ۲/۵۰ گردد؟ $PK_a = 3/35$

تمرین (۸-۵۵) PH محلول ۰/۴۵ مولار سولفوریک اسید چیست؟ می دانیم $PK_a HSO_4^- = 1/89$

تمرین (۸-۵۶) مولاریته محلول سولفوریک اسیدی که PH آن برابر با ۲ می باشد چیست؟

تمرین (۸-۵۷) ۴ گرم $NaHSO_4$ را در یک بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتری وارد نموده و سپس بالن را از آب مقطر تا خط نشانه پر نمودیم. PH محلول چیست؟

تمرین (۸-۵۸) یک سری محلول تامپون از مخلوط نمودن n مول استیک اسید و n' مول سدیم استات در ۷ میلی لیتر محلول وجود دارد. به ۱۰۰ میلی لیتر از هر کدام مقدار ۲۵۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار افزوده ایم.

۱- PH اولیه هر کدام از محلولهای تامپون چیست؟

۲- PH هر محلول بعد از افزایش هیدروکلریک اسید چیست؟

n	n'	V
۰/۳	۰/۳	۲۰۰
۰/۲	۰/۲	۲۰۰
۰/۵	۰/۵	۲۰۰
۰/۵	۰/۲	۴۰۰
۰/۲	۰/۵	۴۰۰

۳- قدرت تامپونی هر محلول چیست؟

تمرین (۸-۵۹) موقعی که ۴۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار به ۱۶۰ میلی لیتر محلول تامپونی که از ۰/۱۶۹ مولار NH_3 و ۰/۱۸۳ مولار NH_4Cl تهیه شده اضافه می کنیم، تغییرات PH چیست؟

تمرین (۸-۶۰) اسید ضعیف HA را با باز قوی تیترو نمودیم. ۳۶/۱۶ میلی لیتر باز ۰/۰۱ مولار مصرف شد. سپس بر روی محلول ۱۸ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۰/۰۱ مولار اضافه نمودیم. PH محلول برابر با ۴/۳ شد، PK_a اسید ضعیف را محاسبه کنید.

تمرین (۸-۶۱) باز ضعیف B در دست است آن را به کمک اسید قوی تیترو نمودیم مقدار ۷۰ میلی لیتر اسید ۰/۰۵ مولار مصرف شد بر روی

تمرین (۸-۸۳) نسبت انواع کربناتهای مختلف را در خون انسان که $PH = 7.3$ بوجود می‌آورند محاسبه نمایید.

تمرین (۸-۸۴) محلول تامپونی از فرمیک اسید و سدیم فرمات به $PH = 3.5$ تهیه نمایید، ثابت تفکیک فرمیک اسید $K_a = 1/8 \times 10^{-4}$ است. قدرت تامپونی محلول فوق را بازنه دو غلظت متفاوت (غلظتهای دلخواه) بازای افزایش 0.1 مول HCl در 100 میلی‌لیتر از محلول حساب کنید (از حجم HCl می‌توان صرف‌نظر نمود).

تمرین (۸-۸۵) PH محلول آمونیم سولفات 66 گرم در لیتر را حساب کنید. $PK_b = 4.75$

تمرین (۸-۸۶) محلول تامپونی از آمونیاک و آمونیم کلرید به $PH = 9$ تهیه نمایید. اگر 0.01 مول HCl خالص به مقداری از تامپون فوق اضافه کنیم به نحوی که حجم برابر با 200 cm^3 شود، PH محلول اخیر چیست؟ قدرت تامپونی محلول چیست؟ (از حجم HCl صرف‌نظر می‌شود).

تمرین (۸-۸۷) $1/0.7$ گرم آمونیم کلرید را در 200 cm^3 آب حل نموده‌اند.

(۱) PH محلول را حساب کنید.

(۲) پس از افزایش 200 cm^3 محلول آمونیاک 0.1 مول در لیتر بر روی محلول فوق PH محیط را محاسبه کنید.

(۳) قدرت تامپونی محلول را بعد از افزایش 100 cm^3 محلول HCl

0.1 مول در لیتر حساب کنید. $K_{bNH_3} = 1/8 \times 10^{-5}$

تمرین (۸-۸۸) پس از افزایش 4 گرم $NaOH$ در 500 cm^3 آب خالص PH محلول و غلظت OH^- و H_3O^+ را حساب کنید.

چقدر هیدروکلریک اسید باید به محلول فوق افزود تا PH برابر 2.5 گردد.

تمرین (۸-۸۹) محلول تامپونی از انحلال 0.4 مول سدیم فرمات و 0.3 مول فرمیک اسید در حجم 400 سانتیمتر مکعب تهیه نموده‌ایم. بر روی 200 سانتیمتر مکعب از محلول فوق 100 cm^3 نیتریک اسید 0.1 مول در لیتر اضافه نمودیم.

(۱) PH آغازی محلول را حساب کنید.

(۲) PH پایانی محلول را بدست آورید.

(۳) قدرت تامپونی محلول را حساب کنید. $K_a = 10^{-4}$

تمرین (۸-۹۰) واکنشهای مهمی که در موقع ترکیب اسید ضعیف و باز قوی، اسید قوی و باز ضعیف بوجود می‌پوندد با ذکر دلیل بنویسید.

تمرین (۸-۹۱) 30 گرم آمونیم سولفات را در بالن ژوژه‌ای به حجم 500 سانتیمتر مکعب ریخته و بر روی آن تا خط نشان آب اضافه می‌کنیم، غلظت NH_3 و OH^- و H_3O^+ و بالاخره PH محلول را حساب کنید.

$K_b = 10^{-5}$ $S = 32$ $N = 14$ $O = 16$ $H = 1$

(ب) محلولی که در 500 میلی‌لیتر از آن 0.5 گرم سولفوریک اسید وجود دارد.

تمرین (۸-۷۲) PH محلولی که از 10 میلی‌لیتر محلول آمونیاک یک مولار و 10 میلی‌لیتر HCl 0.25 مولار تشکیل شده چیست؟ تمرین (۸-۷۳) غلظت یون هیدراکسیل (OH^-) محلولی را که PH آن برابر 7.18 می‌باشد حساب نمایید.

تمرین (۸-۷۴) درصد یونش H_3PO_4 0.1 مولار را تعیین نمایید، ثابت یونش مرحله اول برابر $9/5 \times 10^{-3}$ می‌باشد (مرحله دوم و سوم یونش نسبت به مرحله اول ناچیز شمرده می‌شود).

تمرین (۸-۷۵) محلول تامپونی است از استیک اسید و سدیم استات که غلظت هریک از آنها 0.1 مولار می‌باشد و نیز محلولی است از HCl به غلظت 0.1 مولار.

(الف) PH هریک از دو محلول را حساب کنید.

(ب) PH هریک از دو محلول را مادامی که به هر لیتر از آنها 0.5 مول سدیم هیدراکسید افزوده می‌شود حساب نمایید.

(ج) PH هریک از محلولها را موقعی که به هر لیتر از آنها 0.5 مول HCl اضافه می‌گردد حساب نمایید (از تغییر حجمی که در اثر افزایش سود و یا اسید حاصل می‌شود چشم‌پوشی می‌گردد).

تمرین (۸-۷۶) PH محلولی از کربنیک اسید به غلظت 0.01 مولار را محاسبه کنید.

$K_{aH_2CO_3} = 4/3 \times 10^{-7}$ $K_{aHCO_3^-} = 10^{-13}$
تمرین (۸-۷۷) محلول تامپونی متشکل از استیک اسید 0.1 مولار و سدیم استات 0.5 مولار در دست است.

(الف) PH این محلول چیست؟

(ب) PH نهایی 200 میلی‌لیتر محلول بعد از افزایش 0.1 مول هیدروکلریک اسید چیست؟ $K_a = 1/8 \times 10^{-5}$

تمرین (۸-۷۸) PH محلولی را که 0.1 مولار نسبت به H_2SO_4 و 0.1 مولار نسبت به $NaHSO_4$ است محاسبه نمایید

$PK_{aHSO_4^-} = 1/89$

تمرین (۸-۷۹) PH محلول تامپونی که از مخلوط کردن 50 لیتر تارتاریک اسید 0.2 مولار و 50 میلی‌لیتر سود 0.8 مولار تشکیل شده چیست؟

$K_{1a} = 1/0.4 \times 10^{-3}$

$K_{2a} = 4/5 \times 10^{-5}$

تمرین (۸-۸۰) PH محلول 0.4 مولار Na_2HPO_4 را حساب کنید.

$K_1 = 4/3 \times 10^{-3}$ $K_2 = 6/2 \times 10^{-8}$ $K_3 = 5 \times 10^{-13}$

تمرین (۸-۸۱) PH محلول 0.1 مولار Na_2CO_3 را حساب کنید.

$K_1 = 4/3 \times 10^{-7}$ $K_2 = 7 \times 10^{-11}$

تمرین (۸-۸۲) چند گرم $2H_2O$ و NaH_2PO_4 باید به یک لیتر محلول 0.5 H_3PO_4 مولار افزود تا محلولی با $PH = 2$ به‌دست آید.

شیمی عمومی

دکتر علی افضل صمدی

نشر نی

بخش نهم

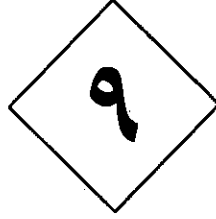
الکتروشیمی

چاپ دوم به صورت اینترنتی و رایگان

بهمن ماه ۱۳۸۸

بخش نهم الکتروشیمی

۴۱۱	۹-۱ اکسایش و کاهش
۴۱۴	الف) درجه اکسایش
۴۱۶	ب) واکنش الکتروود یا نیمه واکنش
۴۱۹	ب) پتانسیل اکسایش و کاهش
۴۲۰	ت) الکتروود هیدروژن
۴۲۳	ث) تعیین نیروی محرکه الکتریکی واکنش اکسایشیه کاهشیه یا پیل
۴۲۸	ج) کاربرد پتانسیل الکتروود در مورد ترکیبات مختلف عناصر
۴۳۲	چ) ثابت اثر غلظت و نیروی محرکه الکتریکی استاندارد
۴۳۴	ح) کار یرد معادله نرنست
۴۴۱	خ) سیستم اکسیژن
۴۴۴	۹-۲ الکترولیز
۴۴۴	الف) الکترولیز محلولهای آبی
	ب) الکترولیز محلولهایی که خودشان الکترولیز می شوند
۴۵۲	که ما آنها را الکترو فعال گوئیم
۴۵۶	پ) قانون کمی الکترولیز یا قانون فاراده
۴۵۷	معلومات عمومی



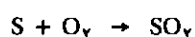
الکتروشیمی

۹-۱ اکسایش و کاهش

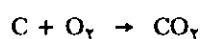
۹-۲ الکترولیز

۱-۹ اکسایش و کاهش

مقدمه: موقعی که اکسیژن به یک مولکول افزوده می شود گوئیم جسم اکسید شده است. گوگرد مشتعل شده می سوزد و تولید گوگرد دیوکسید می کند.

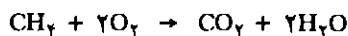


کربن مشتعل تولید کربن دیوکسید می نماید.

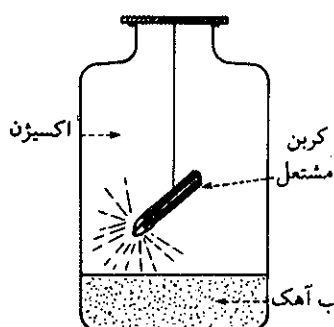
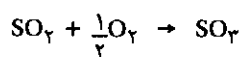


این اکسایش سریع را سوختن گوئیم.

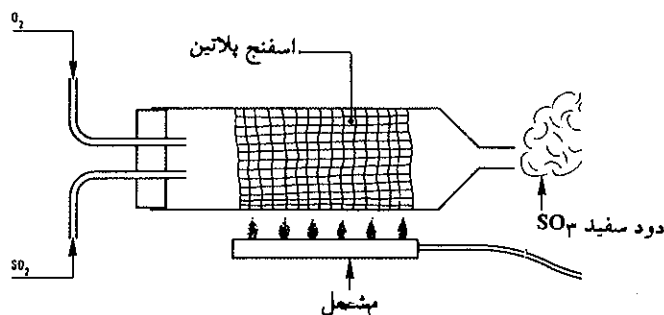
در یک مولکول مرکب، عمل اکسایش ممکن است در روی تمام اجزای متشکله مولکول واقع شود و مولکول در اثر این عمل از بین می رود و مولکول دیگر حاصل می گردد. موقعی که یک مولکول گاز متان (CH_4) می سوزد تولید CO_2 و آب می نماید، در این حال کربن و هیدروژن اکسیده شده و جذب اکسیژن کرده اند:



و نیز یک مولکول می تواند جذب اکسیژن کند بدون آنکه مولکول تخریب شود، در این حال مولکول اکسیده می شود مثل:

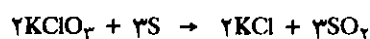


کربن مشتعل در اکسیژن سوخته و گاز کربنیک تولید می نماید و در آب آهک رسوب کلسیم کربنات تشکیل می شود.



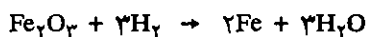
شکل (۹-۱) نمودار مکانیسم تهیه سولفوریک اسید به کمک اکسید کردن گوگرد دیوکسید در مجاورت هوا

SO_2 در مجاورت اسفنج پلاتین جذب اکسیژن می نماید. عمل اکسایش ممکن است حتی بدون وجود اکسیژن آزاد بلکه به کمک یک جسم اکسند (جسم اکسند یعنی دهنده اکسیژن) صورت گیرد. مخلوط پتاسیم کلرات و گوگرد در اثر ضربه منفجر می شود:



پتاسیم کلرات ($KClO_3$) یک جسم اکسند است و گوگرد را اکسیده می نماید. حذف یک اتم

اکسیژن از مولکولی را کاهش گویند. هیدروژن در درجه حرارت زیاد اکسیژن اکسید آهن را جذب می نماید، در این حال اکسید آهن که اکسیژن از دست می دهد احیا شده و تبدیل به فلز آهن می شود.

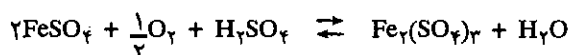


اکسید کربن نیز در دمای زیاد آهن را احیا می کند.

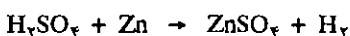


هیدروژن و اکسید کربن را کاهنده گویند. در مثالهای بالا دیدیم که اکسند و کاهنده همیشه با هم بوده و جداشدنی نیستند. پتاسیم کلرات اکسند است، زیرا اکسیژن به گوگرد می دهد و برعکس گوگرد کاهنده است چون جذب اکسیژن می کند. هیدروژن و اکسید کربن کاهنده هستند، زیرا جذب اکسیژن کردند و اکسید آهن اکسند می باشد، زیرا تولید اکسیژن نمود.

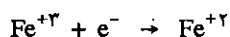
هنگامی که آهن (II) سولفات در محلول آبی تبدیل به آهن (III) سولفات می شود، می گوئیم که آهن (II) سولفات اکسید شده و بدل به آهن (III) سولفات گردیده است. مثلاً اگر این عمل اکسیداسیون به وسیله پتاسیم پرمنگنات (KMnO_4) در مجاورت کمی سولفوریک اسید رخ دهد، اکسیژن پرمنگنات عمل اکسایش را انجام می دهد.



در اینجا آهن از ظرفیت ۲ به ظرفیت ۳ می رود، بنابراین می گوئیم آهن اکسید شده است. پس اکسایش عبارتست از اضافه شدن ظرفیت کاتیون. محلول نمکهای آهن (III) در اثر وجود هیدروژن حاصل از تأثیر سولفوریک اسید بر روی (Zn) احیاء می شوند.



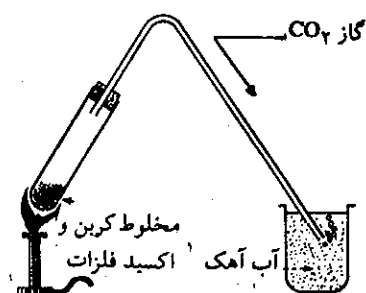
در اینجا نمک آهن (III) که ظرفیت ۳ داشت به آهن (II) که ظرفیت ۲ دارد تبدیل شده، یعنی کاهیده شده است. پس کاهیده یا Reduction عبارتست از کم شدن ظرفیت کاتیون. کاتیونهای آهن (II) و آهن (III) را بترتیب به صورت Fe^{2+} و Fe^{3+} می شناسیم. در موقع کاهش، نمک آهن (III) (کاتیون Fe^{3+}) تبدیل به نمک آهن (II) (کاتیون Fe^{2+}) می شود، یعنی کاتیون Fe^{3+} یک الکترون جذب نموده و تبدیل به Fe^{2+} شده است.



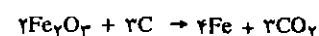
و برعکس در موقع اکسایش، کاتیون Fe^{2+} تبدیل به کاتیون Fe^{3+} می گردد، یعنی در این حال کاتیون Fe^{2+} یک الکترون از دست می دهد تا به کاتیون Fe^{3+} تبدیل شود.



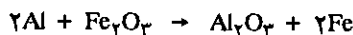
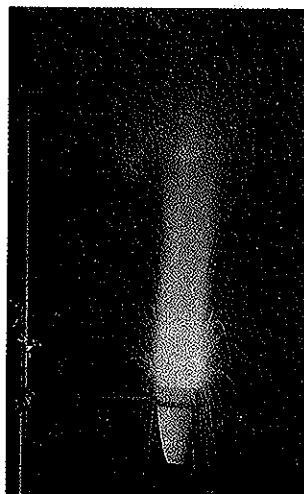
برخی فلزات می توانند آهن را احیا کنند: مثلاً اثر آلومینیم بر روی اکسید آهن آنقدر گرمازا است که آهن فلزی خالص به صورت مذاب تولید می شود:



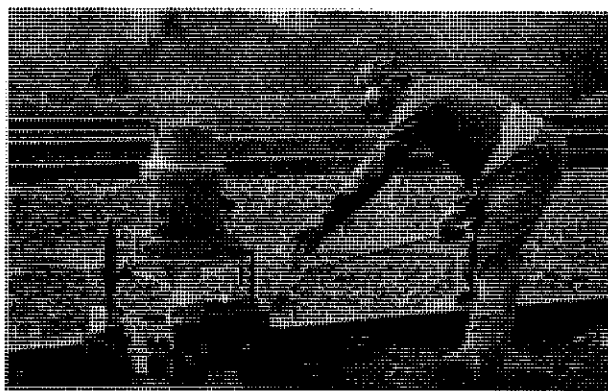
مخلوط گرم شده اکسید فلزات با کربن تولید گاز کربنیک می کند که در آب آهک به صورت کلسیم کربنات رسوب می نماید.



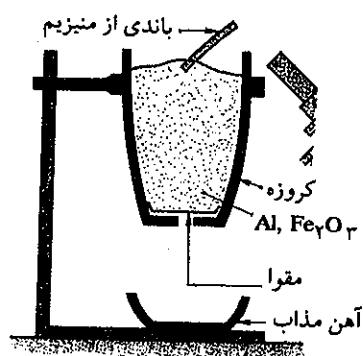
به کمک همین واکنش انسانهای اولیه فلزات را کشف کردند.



از این خاصیت در صنعت برای جوش دادن خط راه آهن استفاده می شود. این تکنیک را آلومینوترمی (Aluminothermie) گویند.

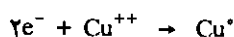


شکل (۹-۲) تکنیک آلومینوترمی برای جوش دادن محل اتصال خط آهن

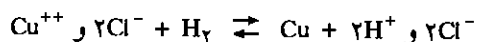


مخلوط پودر آلومینیوم و اکسید آهن به کمک نوار منیزیم مشتعل و اکسایش شروع و سپس آهن مذاب از ته کروزه خارج می شود.

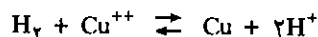
مس کلرید جامد در حرارت زیاد در مجاورت جریانی از گاز هیدروژن کاهیده شده و تبدیل به مس می گردد.



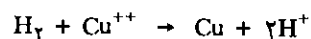
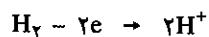
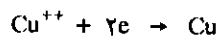
الکترونهای جذب شده به وسیله Cu از کجا آمده اند؟ اگر فرمول را به صورت یونی بنویسیم:



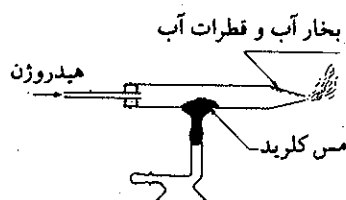
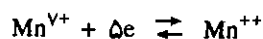
اگر یونهای مساوی را از طرفین معادله حذف کنیم:



این اتم هیدروژن است که الکترونها را می دهد، پس کاهنده است و کاتیون مس الکترونها را گرفته، پس اکسنده می باشد:



در موقع اکسایش آهن به وسیله پرمنگنات (در محیط اسید) نیز تعویض الکترون بین مولکولها انجام گرفته است، یعنی منگنز که برای تشکیل آنیون MnO_4^- قبلاً ۷ الکترون به اتمهای اکسیژن داده، میل به جذب ۵ الکترون دارد تا به حالت Mn^{++} تبدیل شود. یعنی:



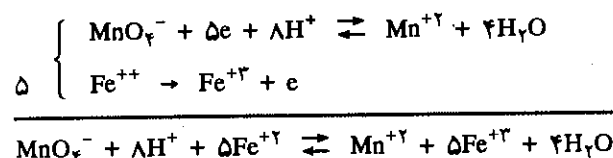
اکسید و یا املاح فلزات را می توان به کمک هیدروژن کاهش داده و فلز خالص به دست آورد.



و آهن نیز که ابتدا به صورت نمک فرو (Fe^{2+}) بود، در مجاورت پرمنگنات تمایل به دفع یک الکترون دارد، یعنی:

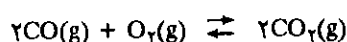


بنابراین منگنز (یون پرمنگنات) گیرنده الکترون، یعنی اکسنده و آهن دهنده الکترون، یعنی کاهنده می باشد و در طی عملی توأم آهن اکسید شده و منگنز کاهش می یابد. از جمع جبری دونیمه واکنش می توان به واکنش مجموع رسید.



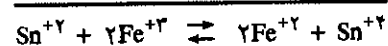
الف) درجه اکسایش Oxidation states

شناسایی جسم یا عنصر اکسنده و کاهنده در واکنشهای اکسایش و کاهش الزامی بوده و چون واکنشهای اکسایش و کاهش بسیار متنوع و متفاوت از هم می باشند لذا برای توجیه آنها لازم است روشی عمومی بکار برده شود. مثلاً برای واکنش اکسایشی - کاهشی زیر:



که در فاز گازی انجام می گیرد، انتقال الکترون چندان آشکار نیست. با استفاده از تعریف درجه اکسایش است که می توان به طور عمومی کلیه واکنشها را بررسی و توجیه نمود. یک عنصر در ترکیبات مختلف خود، می تواند با درجه اکسایش متفاوتی ظاهر شود. به کمک عمل اکسایش و کاهش، این درجات مختلف به یکدیگر قابل تبدیل هستند. درجات اکسایش یک عنصر را به کمک قواعد زیر توجیه می نمایند.

به حسب تعریف درجه اکسایش ذره ای تک اتمی برابر با تعداد بارهای کاملی است که این ذره حمل می کند. درجه اکسایش یونی تک اتمی بطور جبری، برابر با تعداد بارهای آن ذره است. مثلاً در Fe^{2+} درجه اکسایش برابر با +۲ و در Fe^{3+} درجه اکسایش برابر +۳ است و نیز در مورد Cl^- درجه اکسایش برابر -۱ است. بنابراین اگر عنصر یا یونی، یک الکترون از دست بدهد، درجه اکسایش آن یکی زیاد شده و نیز اگر عنصر یا یونی یک الکترون کسب نماید، درجه اکسایش آن به اندازه یک واحد نقصان یافته است.

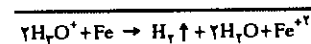
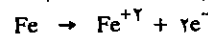
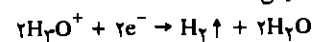


اکسنده کاهنده اکسنده کاهنده

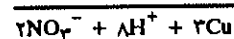
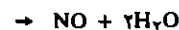
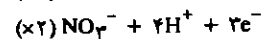
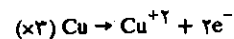
* همانطور که قبلاً گفته شد، پروتون به حالت آزاد نمی تواند در محلول آبی وجود داشته باشد، بلکه همیشه به صورت H_3O^+ است. در این فصل به منظور خلاصه نویسی پروتون را به صورت H^+ نشان می دهیم.



زوج $\text{Fe} / \text{Fe}^{2+}$ آهن در اسیدها به سهولت حل شده و گاز هیدروژن آزاد می شود. واکنش اکسایش آهن را در محلول اسید می توان به صورت زیر نمایش داد:



برعکس زوج $\text{Cu} / \text{Cu}^{+2}$ ، Cu در هر اسیدی حل نمی شود و باید اسید اکسنده باشد و گاز هیدروژن هم آزاد نمی شود واکنش اکسایش مس در نیتریک اسید توأم با آزاد شدن اکسید ازت است.



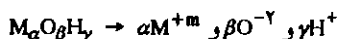
درجه اکسایش عنصر به حالت آزاد صفر است (درجه اکسایش سدیم (Na)، آهن (Fe)، گوگرد (S) صفر می‌باشد).

برای عمومیت دادن این قرارداد به یک مولکول چند اتمی باید، درجه اکسایش کلیه اتمهای متشکله یک جسم مرکب را تعیین نمود، و برای این منظور باید توزیع صحیح بارها را در مولکول دریافت، یعنی عملی که تقریباً غیر ممکن است. ولی با دانستن اطلاعی کیفی از توزیع بارها در مولکول و بخصوص با در نظر گرفتن الکترونگاتیوی نسبی عناصر متشکله ترکیب، می‌توان درجه اکسایش عناصر موجود در ترکیب را به صورت زیر تعبیر نمود. در گوگرد دیوکسید (SO_2) اتمهای اکسیژن الکترونگاتیوتر از اتم گوگرد بوده و الکترونها موجود در پیوند را بیشتر به سوی خود می‌کشند، لذا بار منفی مختصری در اطراف اکسیژن و به همان مقدار بار مثبت در اطراف گوگرد وجود دارد، برعکس در مولکول هیدروژن سولفید (H_2S) بار منفی در اطراف گوگرد ظاهر می‌شود، زیرا الکترونگاتیوتر از هیدروژن می‌باشد. بنابراین برحسب قرارداد انتقال جزیی الکترون را از اتمی به اتم دیگر معادل انتقال یک واحد بار الکتریکی دانسته، در نتیجه اتم دهنده درجه اکسایش +۱ و اتم گیرنده درجه اکسایش -۱ را بازای هر الکترون منحرف شده کسب خواهد نمود. بدین ترتیب در مولکول SO_2 هر اکسیژن درجه اکسایش -۲ و اتم گوگرد درجه اکسایش +۴ خواهد داشت، و برعکس در مولکول H_2S اتم گوگرد درجه اکسایش -۲ و هر اتم هیدروژن درجه اکسایش +۱ را خواهد داشت.

درجه اکسایش یک یون عدد کاملی است. ولی برعکس درجه اکسایش هر عنصر در ترکیب غیر یونی عدد کامل نبوده و منحصرأ برای تسهیل و فهم عمل اکسایش و کاهش و بر حسب قرار داد درجه اکسایشی به این عنصر نسبت می‌دهند.

۲- نیست ولی برای سادگی در اکسایش -۲ را برای اکسیژن در نظر می‌گیرند، با وجود این برای مشخص نمودن اختلاف درجه اکسایش عنصرها در ترکیبات مختلف به این ترتیب عمل می‌کنند که درجه اکسایش یک عنصر را از ترکیبات یونی‌اش با اعداد عربی از قبیل -۱، -۲، -۳ و در درجه اکسایش همین عنصر را در ترکیبات کووالان با اعداد رومی (لاتین) از قبیل I، II، III، IV، و ... نمایش می‌دهند، بدین ترتیب درجه اکسایش اکسیژن در Na_2O برابر -۲ و در H_2O برابر II می‌باشد.

عملاً برای محاسبه درجه اکسایش m از عنصر M در مولکولی خنثی به صورت $M_aO_bH_\gamma$ می‌توان برای سادگی به نحو فرضی گفت که مولکول فوق متشکل از αM^{+m} (به بار +m) و βO^{-2} (به بار -۲) و γ یون H^+ (به بار +۱) می‌باشد چون مولکول خنثی است لذا می‌توان نوشت:



$$\alpha m - 2\beta + \gamma = 0$$

مثلاً در اگسالیک اسید درجه اکسایش کربن، و یا m برابر است با:



$$2m - 4 \times 2 + 2 = 0$$

$$m = +III$$

برای یونی چند اتمی به بار منفی مجموع -P، مانند $[M_aO_bH_\gamma]^{-P}$

$$\alpha m - 2\beta + \gamma = -P$$

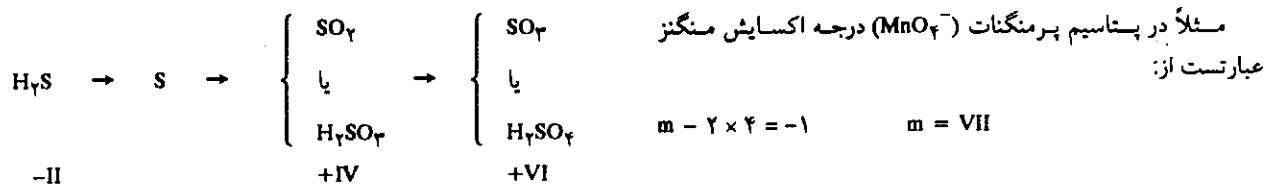
می‌توان نوشت:

تعیین (۱-۹) درجه اکسایش اکسیژن را در مولکول SO_2 ، H_2O ، CO ، CO_2 و درجه اکسایش هیدروژن را ترکیبات H_2N ، H_2S ، H_2O مشخص نمایید.

درجه اکسایش برای اکسیژن در کلیه ترکیبات فوق ۲- و برای هیدروژن +۱ است. قرارداد فوق را می‌توان به نحو زیر در مورد اکسیژن و هیدروژن خلاصه نمود:

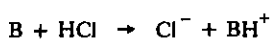
درجه اکسایش اکسیژن در تمام ترکیباتش ۲- بوده و فقط به طور استثنایی درجه اکسایش آن در H_2O_2 برابر با ۱- و در F_2O برابر با ۲+ است.

درجه اکسایش هیدروژن در کلیه ترکیباتش ۱+ و فقط در هیدروهای یونی نظیر NaH درجه اکسیداسیون هیدروژن ۱- است. درجه اکسایش اکسیژن و هیدروژن در کلیه ترکیبات الکترووالانس آنها به ترتیب ۲- و ۱+ است، با وجود این باید دانست که درجه اکسایش حقیقی اکسیژن در ترکیبات یونی و کووالانس تفاوت بسیاری باهم دارند، مثلاً در ترکیبی Na_2O که متشکل از یونهای O^{2-} است درجه اکسایش اکسیژن واقعاً ۲- است، ولی درجه اکسایش اکسیژن در مولکول آب که ترکیبی بایوند کووالانس است حقیقتاً ۲- نمی‌باشد، به عبارت دیگر درجه اکسایش یک یون عدد کاملی است. ولی برعکس درجه اکسایش هر عنصر در ترکیب غیر یونی عدد کامل نبوده و منحصرأ برای تسهیل و فهم عمل اکسایش و کاهش و بر حسب قرار داد درجه اکسایشی به این عنصر نسبت می‌دهند. بنابراین، با وجود اینکه درجه اکسایش اکسیژن در مولکول آب حقیقتاً



باید یادآور شد که گوگرد می‌تواند درجه اکسایش +II در ترکیب $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ و درجه اکسایش +VI در ترکیب $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ داشته باشد. اگر عنصری و یا یونی اکسید شود درجه اکسایش آن اضافه می‌شود، برعکس اگر عنصر یا یونی کاهش یابد، درجه اکسایش آن نقصان خواهد یافت.

بنابراین عمل اکسایش و کاهش منجر به تغییر درجه اکسایش می‌شود و این خود وسیله‌ای برای تشخیص دادن واکنش اکسایش از واکنشهای دیگر است، از قبیل واکنش اسید و باز طبق تعریف برنستد. به عنوان مثال در واکنش



درجه اکسایش عناصر به هیچ وجه تغییر نمی‌نماید، کلر که در HCl درجه اکسایش ۱- دارد به صورت Cl^- هم همان درجه اکسایش ۱- را دارا می‌باشد.

تمرین (۹-۲) درجه اکسایش منگنز را در ترکیبات MnO و Mn(OH)_3 و K_2MnO_4 حساب کنید:

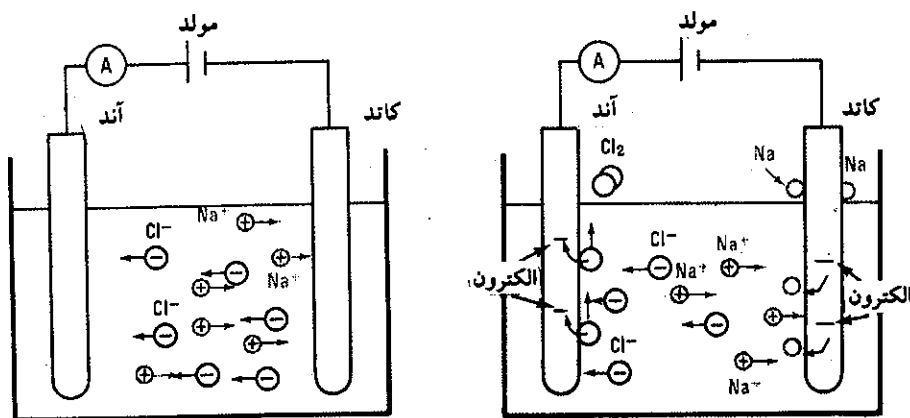
MnO	$m - 2 \times 1 = 0$	$m = \text{II}$
Mn(OH)_3	$m - 3 \times 2 + 3 = 0$	$m = \text{III}$
K_2MnO_4	$m - 4 \times 2 + 2 \times 1 = 0$	$m = \text{VI}$

یادآوری: تعریفی که برای بیان درجه اکسایش بکار رفت طبیعت قراردادی دارد، لذا بعضی اوقات اتفاق می‌افتد که درجه اکسایش عنصری بخصوص، در ترکیبی مشخص، به صورت کسری و یا حتی صفر تعریف شود، به عنوان مثال درجه اکسایش گوگرد در تتراتیونات برابر با $2/5+$ و درجه اکسایش کربن در ترکیب $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ برابر صفر است.

حال درجات اکسایش گوگرد را در ترکیبات مختلفش بررسی می‌نماییم.

ب) واکنش الکتروود یا نیمه واکنش:

یک ظرف الکترولیز را در نظر گرفته که شامل دو الکتروود می‌باشد. الکتروود مثبت آند و الکتروود منفی کاتد شکل (۹-۳).

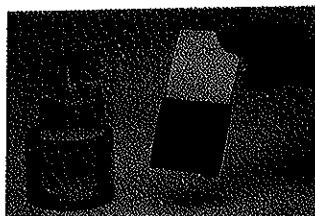


شکل (۹-۳) نمودار یک ظرف الکترولیز و تحرک یونها به سوی الکتروودها، آنیونها به سوی آند و کاتیونها به سوی کاتد می‌روند.

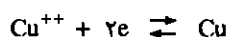
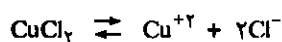
کاتد یا الکتروود منفی به یونهای مثبت الکترون می‌دهد، یعنی کاتیونها به سمت کاتد که الکتروود منفی است، به علت بار مثبت خود کشیده شده و الکترون جذب می‌نمایند، در این حال کاهش کاتیون صورت می‌گیرد. آند یا الکتروود مثبت الکترون می‌نماید یعنی آنیونها که دارای بار منفی هستند به سمت آند که بار مثبت دارد کشیده شده و در آنجا الکترون

خود را از دست می‌دهند، و در نتیجه عمل اکسایش اطراف آند صورت می‌گیرد. الکترولیز محلولی از مس کلرید به صورت فوق انجام می‌گیرد، یعنی مولکول CuCl_2 در آب تفکیک شده و به صورت یونهای Cu^{++} و 2Cl^- در می‌آیند، کاتیون Cu^{++} به سمت کاتد رفته و دو الکترون از کاتد می‌گیرد و به صورت مس آزاد روی کاتد رسوب می‌کند، در این حال مس کاهیده می‌شود، یعنی مس که دارای ظرفیت دو مثبت است به ظرفیت صفر می‌رسد. آنیون کلر (Cl^-) به سمت آند رفته و در آنجا الکترون خود را به آند می‌دهد، در نتیجه کلر از ظرفیت ۱- به ظرفیت صفر می‌رسد، یعنی اکسید شده.

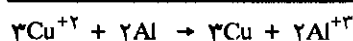
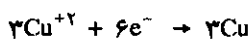
پس نتیجه می‌گیریم اگر ظرفیت کم شود آن عنصر یا مولکول کاهیده شده و اگر ظرفیت زیاد شود آن عنصر یا مولکول اکسید شده است.



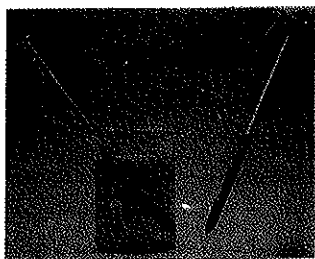
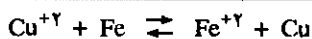
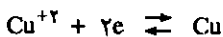
فروربردن صفحه‌ای از آلومینیم در محلول مس سولفات منجر به تولید مس فلزی و انحلال آلومینیم در محلول می‌شود.



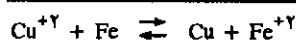
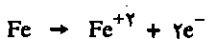
حال مثال دیگری را انتخاب کنیم. اگر یک میله آهن را در محلول مس سولفات فرو بریم بعد از مدتی میله آهنی از یک ورقه نازک مس پوشیده شده و در عوض آهن به صورت کاتیون در محلول وارد خواهد شد. در اینجا آهن فلزی دو الکترون به کاتیون مس (Cu^{++}) می‌دهد، و در نتیجه مس به صورت رسوب در روی آهن قرار گرفته و خود آهن به صورت کاتیون آهن (II) (Fe^{++}) در محلول وارد می‌شود. همین آزمایش را می‌توان با فلزاتی نظیر روی و آلومینیم انجام داد. مثلاً با آلومینیم:



آلومینیم سه الکترون از دست می‌دهد و حال آنکه مس دو الکترون جذب می‌نماید. واکنش الکتروکاتالیز آلومینیم را ضرب در ۲ و واکنش الکتروکاتالیز مس را در سه ضرب می‌کنیم. واکنش بین آهن و کاتیون مس به صورت زیر است:



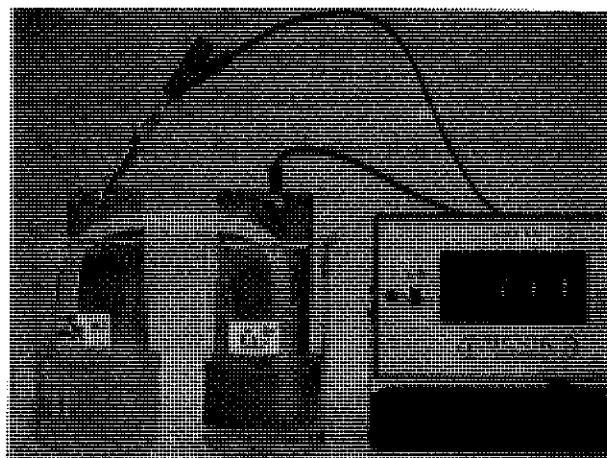
میخ آهنی در محلول مس سولفات پوشیده از ورقه‌نازکی از مس می‌شود و آهن به صورت کاتیون در محلول وارد خواهد شد.



آزمایش فوق را می‌توان به نحو دیگری تکرار کرد. بدین ترتیب که دو بشر انتخاب نموده، در یکی محلول یک مولال نمک آهن (II)، مثلاً آهن (II) سولفات (یک مول Fe^{++} در ۱۰۰۰ گرم آب) و تیغه‌ای از فلز آهن، و در دیگری محلول یک مولال مس سولفات و تیغه‌ای از فلز مس. دو بشر را به وسیله لوله‌ای خمیده به شکل ۸ محتوی محلول اشباع شده پتاسیم کلرید بهم مربوط می‌نمایند. این لوله را پل اتصال یا پل نمکی گویند، و عمل آن در سطور آینده توجیه خواهد شد.

برای ممانعت از نفوذ محلول موجود در لوله به داخل دو بشر، ممکن است دو انتهای

لوله را به وسیله پشم شیشه‌ای مسدود کرد، و یا اینکه می‌توان به جای محلول در داخل لوله، ماده‌ای ژله‌ای محتوی پتاسیم کلرید قرار داد. بدین ترتیب یک پیل^۱ تهیه نموده شکل (۹-۴)، کافی است دو تیغه را که الکترودها نامیده می‌شوند، به وسیله سیمهای خروجی یک آمپر متر بهم وصل نماییم. ملاحظه می‌شود که آمپر متر عبور جریان را نشان می‌دهد.

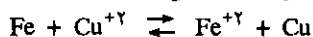


شکل (۹-۴) نمودار پیلی متشکل از الکترودهای مسی و آهنی و نمکهای این فلزات

در این پیل مس الکتروود مثبت و آهن الکتروود منفی می‌باشد^۲ الکتروود آهنی بتدریج در محلول حل شده و حال آنکه فلز مس بر روی الکتروود مسی رسوب می‌کند. هر اتم آهن دو الکترون از دست می‌دهد و این الکترونها از مدار عبور کرده به الکتروود مسی منتقل می‌شوند و در آنجا کاتیونهای مس (Cu^{+2}) را که اطراف الکتروود قرار دارند کاهیده می‌نمایند. در این حالت مرتب بر غلظت یونهای آهن موجود در بشر اضافه و برعکس از غلظت یونهای مس کاسته می‌شود. واکنشهایی که در دو بشر انجام می‌گیرد به صورت زیر خلاصه می‌شود.



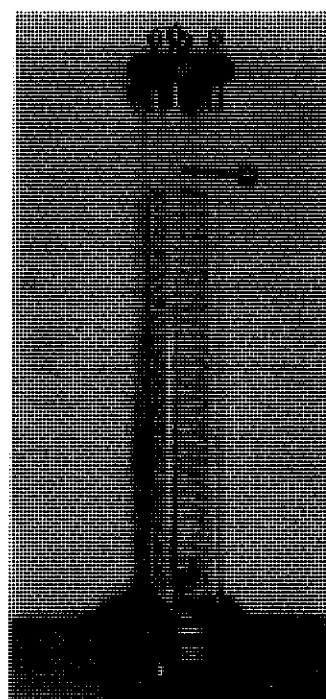
نتیجه درست مثل موقعی است که میله آهنی را در محلول مس سولفات قرار دادیم، واکنش مجموع نیز در این حالت، جمع جبری دو نیمه واکنش است یعنی:



حال باید دید عمل پل نمکی چیست؟

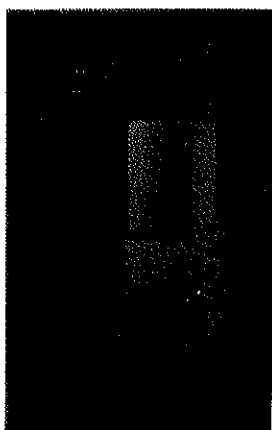
۱. کلمه پیل (از فرانسه Pile) منظور از توده‌ای از چیزها (مثلاً سکه) را که بر روی هم انباشته می‌کنند می‌باشد. کاربرد این کلمه در مورد پیل‌های الکتریکی از اختراع فیزیکدان ایتالیایی ولتا در سال ۱۸۰۰ اقتباس شده است.

۲. در مورد پیلها اختلاف عقیده بسیاری برای نامگذاری الکترودها وجود دارد، مثلاً در مورد پیل فوق در بعضی از کتابها الکتروود مسی را کاتد و الکتروود آهنی را آند می‌دانند و حال آنکه عده‌ای دیگر از نویسندگان الکتروود مسی را آند و الکتروود آهنی را کاتد نام می‌گذارند، در اینجا ما فقط به ذکر الکتروود مثبت و منفی قناعت می‌کنیم.

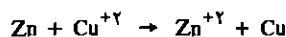


پیل ولتا: در سال ۱۸۰۰ فیزیکدان ایتالیایی ولتا Volta این پیل را اختراع کرد. مجموعه سکه مانند از فلز روی و فلز مس که در بین آنها ورقه‌ای از نمک آغشته به سرکه نمک آلوده را قرار داد. عیب این پیل به وجرد آمدن گاز هیدروژن اطراف الکتروود مسی است که ۶۰ سال بعد کلانشه با کاربرد بی‌اکسید منگنز این عیب را برطرف نمود.

هر اتم آهن که دو الکترون از دست می‌دهد تبدیل به کاتیون آهن (Fe^{+2}) می‌شود، که وارد محلول می‌گردد، یعنی به تدریج بارهای مثبت در داخل بشر محتوی الکتروود آهنی اضافه می‌شود، و حال آنکه بر عکس در بشر دیگر تعداد بارهای منفی افزایش می‌یابد، زیرا هر کاتیون مس (Cu^{+2}) دو الکترون جذب نموده و به صورت مس در روی الکتروود رسوب می‌نماید، بنابراین آنیون مربوط به این کاتیون در محلول باقی می‌ماند. نتیجه اینکه مرتباً تعداد بارهای مثبت در یک بشر و بارهای منفی در بشر دیگر اضافه شده و سبب بوجود آمدن اختلاف پتانسیل شدیدی بین دو الکتروود و مانع عبور جریان می‌گردد، لزوم پل نمکی برای برطرف کردن این عیب می‌باشد، بدین صورت که یونهای منفی (SO_4^{--}) به وسیله این لوله به داخل بشر دیگر نفوذ نموده و مانع افزایش بارهای مثبت در این بشر می‌گردند. یونهای مثبت بوجود آمده نیز می‌توانند از لوله عبور نموده و خود را به بشر دیگر که محتوی یونهای منفی است برسانند، بنابراین پل نمکی در واکنش شیمیایی دخالتی نداشته و منحصرأً برای انتقال یونها از بشری به بشر دیگر بکار برده می‌شود.



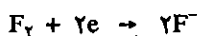
فیزیکدان انگلیسی دانیل اولین پیل بدون پلاریزاسیون (فاقد حبابهای هیدروژنی) را در سال ۱۸۳۶ اختراع کرد. این پیل از دو الکتروود مسی و روی درست شده که به وسیله جسم خسلل و فرج داری از هم و از الکترولیت دور هستند نیروی الکتروموتوری پیل مربوط به واکنش زیر است.



پ) پتانسیل اکسایش و کاهش

در مورد پیلی که به وسیله الکتروود مسی و آهنی و محلول نمک این فلزات تهیه نموده، گفته شد که الکترون از الکتروود آهنی به وسیله مدار به الکتروود مسی منتقل می‌شود و آمپر متر هم عبور جریان را مشخص می‌کند. عبور جریان به علت وجود اختلاف پتانسیلی است که بین دو الکتروود وجود دارد، به نحوی که اگر به جای آمپر متر ولت متری را در مدار نصب کنیم، ولت متر اختلاف پتانسیلی در حدود ۰/۷۸ ولت را نشان می‌دهد. منظور از این بحث توجیه پدیده فوق و دریافتن علت عبور جریان و وجود اختلاف پتانسیل بین دو الکتروود که پتانسیل اکسایش و کاهش نامیده می‌شود، می‌باشد.

در فصل سوم الکترون گاتیوی و الکتروپوزیتیوی عناصر را مطالعه نموده و متوجه شدیم که بعضی از عناصر تمایل زیادی به جذب الکترون و برعکس برخی دیگر علاوه بر اینکه تمایل زیادی به جذب الکترون ندارند، بلکه به سهولت الکترونهای ظرفیتی خود را از دست می‌دهند. گفته شد، که فلوئور الکترون گاتیوترین عناصر و برعکس عناصر قلیایی الکتروپوزیتیوترین عناصر می‌باشند. بنابراین فلوئور میل زیادی به جذب الکترون دارد.



برعکس سدیم به سهولت الکترون قشر ظرفیتی خود را از دست می‌دهد.



اگر دو نیمه واکنش فوق باهم توأم شود یک واکنش اکسایش و کاهش حاصل می‌گردد، به نحوی که سدیم کاهنده و فلوئور اکسنده خواهد بود.



در موقع ترکیب و در اثر تمایل معکوس این دو عنصر نسبت به جذب و دفع الکترون، مقداری انرژی آزاد می‌گردد. این انرژی به صورت نیروی محرکه الکتریکی پیلی متشکل از این دو عنصر، بطور کلی نمودار تمایل این دو به عمل اکسایش و کاهش است، به نحوی که نیروی محرکه الکتریکی واکنش فوق برابر با ۵/۳۶۴ ولت در شرایط استاندارد می‌باشد.

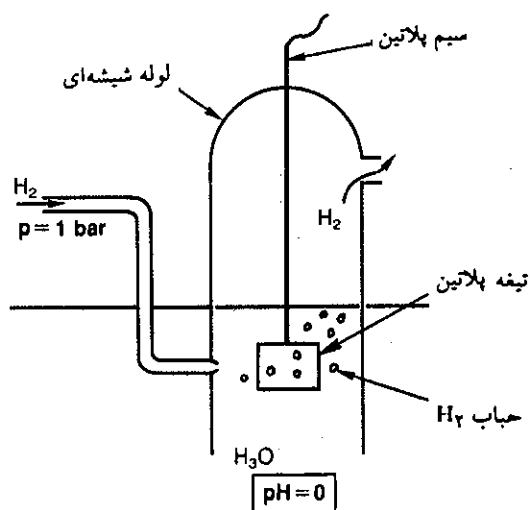
(طرز محاسبه نیروی محرکه الکتریکی واکنش و همچنین شرایط استاندارد در بند ت و ت توجیه خواهد شد).

برای محاسبه تمایل کمی هر نیم واکنش (یا الکتروود) به تنهایی، روش مطلق در دست نیست، لذا باید الکتروود یا نیمه واکنشی را به عنوان مبدأ در نظر گرفته و به آن پتانسیلی برابر با صفر نسبت دهند تا بدین وسیله تمایل کمی عناصر یا ترکیبات مختلف را برای اکسایش و یا کاهش نسبت به آن بسنجند، برای این منظور الکتروود هیدروژن را برحسب قرار داد مبدأ انتخاب نموده و پتانسیل آن را در شرایط استاندارد که به صورت ϵ_0 نشان می‌دهند، برابر صفر فرض می‌نمایند یعنی:



ت) الکتروود هیدروژن The hydrogen gas electrode

الکتروود هیدروژن مطابق شکل (۵-۹) تشکیل شده از تیغه‌ای پلاتینی که در زیر سرپوشی قرار گرفته. ناحیه انتهایی این سرپوش به منبعی از گاز هیدروژن به فشار یک جو متصل است. تیغه پلاتینی و سرپوش در داخل بشری که محتوی یون H^+ به غلظت یک مولال است قرار می‌گیرد. این مجموعه را الکتروود برگشت پذیر هیدروژن گویند، که به وسیله یک پل نمکی به الکتروود دیگری متصل می‌شود تا پیل را بوجود آورد.



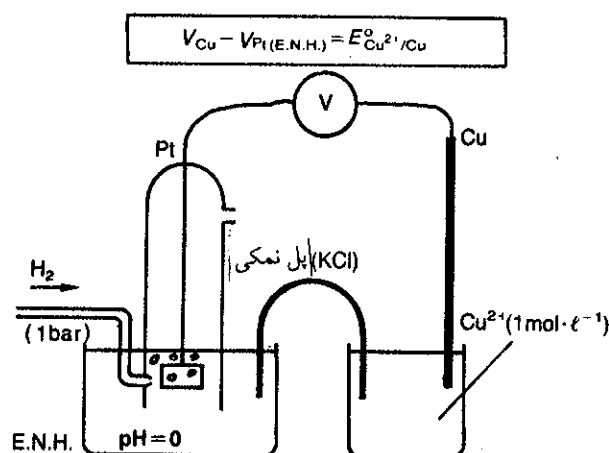
شکل (۵-۹) نموداری از الکتروود نرمال هیدروژن E.N.H نیروی محرکه الکتریکی این الکتروود معادل صفر فرض می‌شود.

بنابراین الکتروود هیدروژن عبارتست از الکتروودی که فشار گاز هیدروژن در آن یک اتمسفر و غلظت پروتون^۱ در محلول این الکتروود برابر با یک مولال (مول در هزار گرم حلال است). برحسب قرارداد پتانسیل این الکتروود را برای واکنش برگشت پذیر زیر صفر در نظر می‌گیرند.

۱. همانطور که قبلاً گفته شد، پروتون به حالت آزاد نمی‌تواند در محلول آبی وجود داشته باشد، بلکه همیشه به صورت H_3O^+ است. در این فصل به منظور خلاصه‌نویسی پروتون را به صورت H^+ نشان می‌دهیم.



پتانسیل یا نیروی محرکه الکتریکی الکترود دیگری که با الکترود هیدروژن پیل را تشکیل می‌دهد، برحسب قرار داد فوق برابر نیروی محرکه الکتریکی این پیل است. شکل (۹-۶) پیل متشکل از الکترود و محلول مس و الکترود نرمال هیدروژن، را نمایش می‌دهد.



شکل (۹-۶) نمودار پیل متشکل از الکترود هیدروژن و الکترود مس در محلول یک مولال مس سولفات نیروی محرکه الکتریکی این پیل برابر با نیروی محرکه الکتریکی الکترود مس است زیرا پتانسیل الکترود هیدروژن بر حسب قرار داد معادل با صفر است.

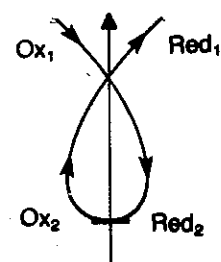
بنابراین اگر پتانسیل کلیه عناصر و ترکیبات مختلف را نسبت به الکترود هیدروژن بسنجند، برای هر یک پتانسیلی که معرف تمایل آنها به اکسایش و کاهش است بدست خواهد آمد. در جدول (۹-۱) پتانسیل برخی از این عناصر یا ترکیبات داده شده است. پتانسیلهای داده شده در جدول (۹-۱) عبارتند از پتانسیل جفت اکسایش و کاهش یا پتانسیل اسید اکسایش و کاهش. در این جدول فلزات در مقابل یونهای خود به حالت تعادل هستند. یونهای فلزی اگر الکترون جذب کنند کاهیده شده و به صورت فلز در می‌آیند و اگر فلز الکترون از دست دهد اکسیده شده و به صورت کاتیون مربوطه در می‌آید. پتانسیلهای داده شده عبارتند از انرژی لازم برای اینکه کاتیونی الکترون جذب کند و به صورت شکل کاهیده خود در آید. مطالب فوق در مورد هالوژنها و یا به‌طور کلی برای شبه فلزات نیز صادق است. در فرم اکسید شده شبه فلز حالت عنصری دارد و در فرم کاهیده به صورت آنیون می‌باشد.



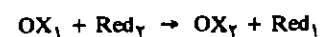
کلر و فلوئور خیلی میل دارند جذب الکترون کنند، یعنی از ظرفیت صفر به ظرفیت ۱- برسند و به همین علت است که می‌گوییم فلوئور و کلر خیلی الکترون‌گاتیو هستند، یعنی تمایل جذب الکترون در آنها زیاد است. پتانسیلهای مربوطه برای این دسته از عناصر نیز در جدول صفحه بعد داده شده است. در آخرین سطر جدول پتانسیل برای جفت I_2 و I_2^+ خیلی پایین و برابر با $-3/04$ ولت است، تمایل جذب الکترون در I_2 خیلی کم، برعکس

E° (volts)	نیمه واکنش
2.87	$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$
2.00	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$
1.78	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$
1.69	$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$
1.49	$8H^+ + MnO_4^- + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$
1.47	$2ClO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons Cl_2 + 6H_2O$
1.36	$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$
1.33	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$
1.28	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$
1.23	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$
1.09	$Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$
0.80	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$
0.77	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$
0.54	$I_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$
0.52	$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu$
0.34	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$
0.27	$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$
0.22	$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$
0.00	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$
-0.04	$Fe^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Fe$
-0.13	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$
-0.14	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$
-0.25	$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$
-0.36	$PbSO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$
-0.44	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$
-0.74	$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$
-0.76	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$
-0.83	$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$
-1.03	$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$
-1.67	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$
-2.38	$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$
-2.71	$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$
-2.76	$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$
-2.90	$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba$
-2.92	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$
-3.05	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$

پتانسیل‌های داده شده در این جدول از قاعده ۷ پیروی می‌نمایند. طبق این قاعده می‌توان فلشی به سوی بالا رسم کرده و عناصر یا ترکیبات اکسید شده را بر حسب پتانسیل صعودیشان در سمت چپ فلش و عناصر و یا ترکیبات کاهش‌یافته را در سمت راست فلش نوشت.



واکنشی که امکان دارد انجام بگیرد فلشی است که از فرم اکسید شده (Ox_1) به سوی فرم کاهش‌یافته (Red_1) و سپس به فرم (Ox_2) به سوی فرم (Red_2) می‌رود و این فلش شکل حرف ۷ از حروف یونانی را دارد



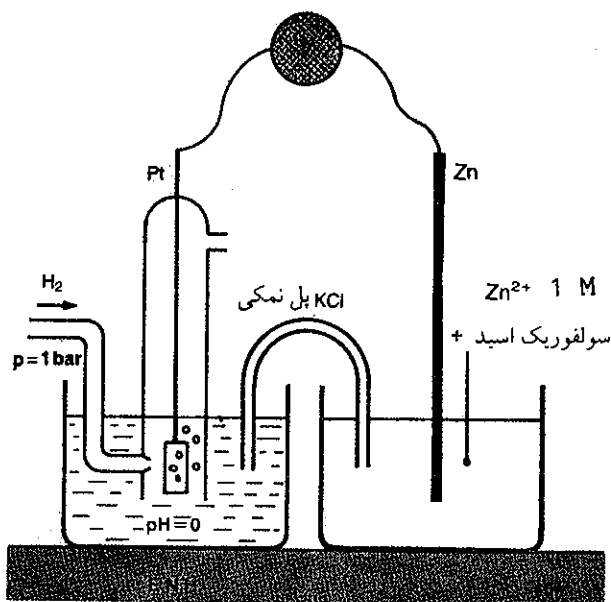
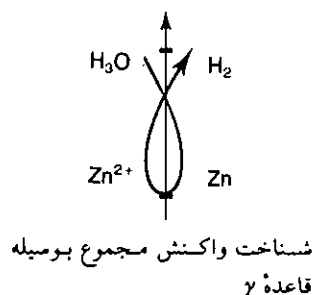
جدول (۹-۱) پتانسیل الکترود برای بعضی از عناصر یا ترکیبات عناصر

واکنش در جهت عکس خیلی شدید است، زیرا اتم Li خیلی میل دارد الکترون از دست بدهد و به صورت کاتیون Li^+ درآید. در این حالت گرویم لیتیم خیلی الکتروپوزیتیو است. شبه فلزات بخصوص هالوژنها الکترون جذب می‌کنند لذا اکسندهند. فلزات الکترون از دست می‌دهند لذا کاهش‌دهنده هستند.

ث) تعیین نیروی محرکه الکتریکی واکنش اکسایشی-کاهشی یا پیل

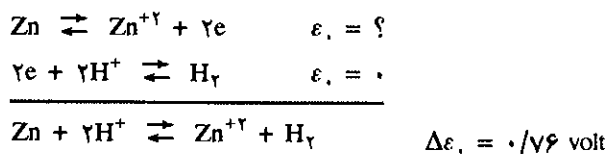
طرز سنجش پتانسیل الکترودها را نسبت به الکترود هیدروژن در طی دو مثال روشن می‌نماییم.

۱. اگر الکترود هیدروژن را به وسیله یک پل نمکی به ظرفی محتوی محلول یک مولال روی سولفات و تیغه‌ای از روی وصل نماییم شکل (۷-۹)، ولت متری که تیغه روی را به الکترود هیدروژن متصل می‌سازد اختلاف پتانسیلی برابر با 0.76 ولت نشان می‌دهد:



شکل (۷-۹) نمودار پیل از الکترود هیدروژن و الکترود روی

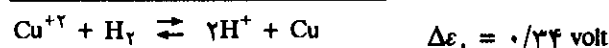
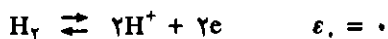
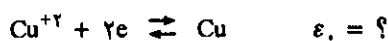
در این پیل جهت عبور الکترون از الکترود روی به سمت الکترود هیدروژن است. واکنشهایی که در این پیل بوقوع می‌پیوندد عبارتست از:



در این پیل فلز روی دهنده الکترون و برعکس کاتیون هیدروژن گیرنده الکترون بوده و در طی این عمل فلز روی اکسید و کاتیون هیدروژن (H^+) احیاء می‌گردد. $\Delta\epsilon_1$ عبارتست از جمع جبری پتانسیل دو الکترود و یا نیروی محرکه الکتریکی این پیل و چون پتانسیل الکترود هیدروژن بر طبق قرار داد برابر با صفر است، لذا قدر مطلق پتانسیل الکترود روی برابر با 0.76 ولت می‌باشد.^۱

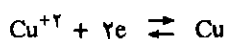
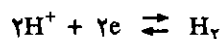
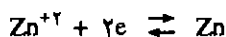
۱. در چنین پیلی هیدروژن آزاد شده، بر روی کاند (Zn) باقی می‌ماند و مانع اکسایش آن می‌گردد. در این

۲. اگر الکترود هیدروژن را به وسیله یک پل نمکی به ظرفی محتوی محلول یک مولال مس سولفات و تیغه‌ای از فلز مس و مطابق شکل (۶-۹) وصل نماییم، ولت متری که تیغه مس را به الکترود هیدروژن متصل می‌دارد اختلاف پتانسیلی برابر با ۰/۳۴ ولت نشان می‌دهد. در این پیل جهت عبور الکترون از الکترود هیدروژن به سوی الکترود مس می‌باشد، یعنی درست عکس حالت قبل. واکنشهایی که در این پیل انجام می‌گیرد عبارتند از:

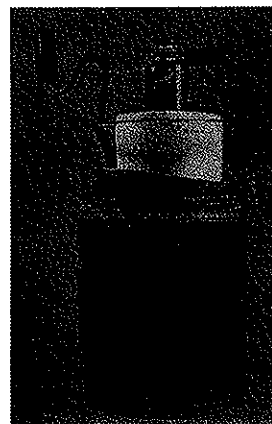


یعنی کاتیون مس گیرنده الکترون و برعکس مولکول هیدروژن دهنده الکترون می‌باشد، بنابراین مس احیاء و هیدروژن اکسید می‌گردد. و همانطور که گفته شد $\Delta\varepsilon_+$ جمع جبری پتانسیل دو الکترود و یا قوه الکتروموتوری این پیل بوده و چون پتانسیل الکترود هیدروژن صفر است، لذا قدر مطلق پتانسیل الکترود مس عبارتست از: $\varepsilon_+ = 0/34$ ولت. به کمک این دو مثال مشخص شد که قدر مطلق پتانسیل الکترود روی $0/76$ ولت و قدر مطلق پتانسیل الکترود مس $0/34$ ولت است.

ولی آیا این دو پتانسیل علامت مشابه دارند؟ مسلماً خیر، زیرا همانطور که مشاهده شد، در پیلی که از الکترود هیدروژن و روی تشکیل شده بود، الکترون از الکترود روی به سوی الکترود هیدروژن در حرکت است و برعکس در پیلی که از الکترود مس و هیدروژن تشکیل یافته، الکترون از الکترود هیدروژن به سوی الکترود مسی جریان دارد. بطور کلی در مورد واکنشهای اکسایشی - کاهشی هرچه پتانسیل بزرگتر و مثبت باشد، واکنش از چپ به راست به مقدار بیشتر انجام می‌گیرد. بنابراین برحسب قرارداد کلیه واکنشها را به صورت کاهش ذکر می‌کنیم، یعنی فرم اکسیده عنصر یا ترکیب با جذب الکترون تبدیل به فرم کاهش یافته این عنصر با ترکیب می‌شود. در مورد الکترودهای روی و هیدروژن و مس واکنش الکترود به ترتیب عبارت خواهد بود از:

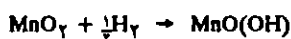


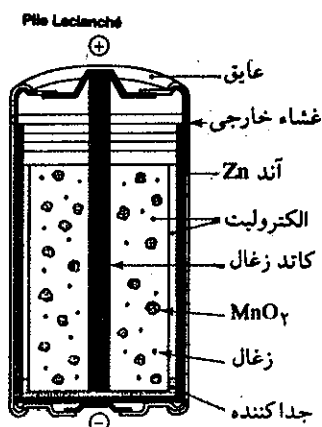
بدین ترتیب مقدار و علامت پتانسیل الکترود، توجیه کننده تمایل نسبی واکنش از چپ به راست خواهد بود. در مثال فوق مشاهده شد که روی خودبخود تبدیل به کاتیون روی شده و برعکس کاتیون هیدروژن (H^+) خود به خود تبدیل به مولکول هیدروژن گردید، بنابراین در مورد الکترود هیدروژن، پتانسیل از چپ به راست مثبت است و حال آنکه در



فیزیکدان فرانسوی (Georges leclanché) در سال ۱۸۶۷ از فلز روی و منگنز اکسید به عنوان جاذب هیدروژن پیلی ساخت که به نام او مشهور است.

→ حال گویند پیل قطبیده شده است. لکلانشه فیزیکدان فرانسوی اطراف کاند را با منگنز اکسید پوشاند. منگنز اکسید با جذب هیدروژن مانع از قطبش پیل می‌گردد.





پیل خشک یا پیل لکلانشه. لکلانشه در سال ۱۸۶۸ الکترولیت پیل را در نشاسته قرار داد و بدین ترتیب پیل خشک قابل حمل و نقل را اختراع کرد که از آن زمان به نام او معروف است.

مورد الکتروود روی واکنش راست به چپ، پتانسیل مثبتی دارد، زیرا فلز روی خودبخود تبدیل به کاتیون گردیده است. بنابراین:



در مثال هیدروژن و مس مشاهده شد که کاتیون مس خودبه خود با کسب دو الکترون از مولکول هیدروژن، تبدیل به فلز مس گردید، بنابراین واکنشی که خود به خود از چپ به راست انجام می گیرد پتانسیل مثبت دارد یعنی:



و برعکس در مورد الکتروود هیدروژن واکنش از راست به چپ خود بخود انجام می گیرد، یعنی مولکول هیدروژن تبدیل به کاتیون هیدروژن می گردد:



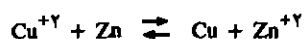
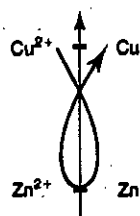
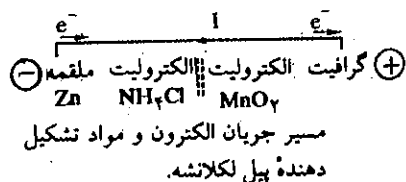
بنابراین پتانسیل سه الکتروود فوق الذکر بترتیب عبارتست از:



حال اگر پیلی از دو الکتروود روی و مس و محلولهای یک مولال آنها تهیه کنیم شکل (۸-۹)، واکنش مجموعی که در پیل انجام می گیرد طوری است که الکترون از الکتروود روی به سوی الکتروود مس جریان خواهد داشت، به نحوی که:

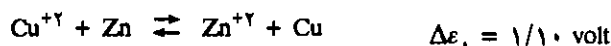


شکل (۸-۹) پیلی از الکتروود روی و الکتروود مس و نمک این دو فلز

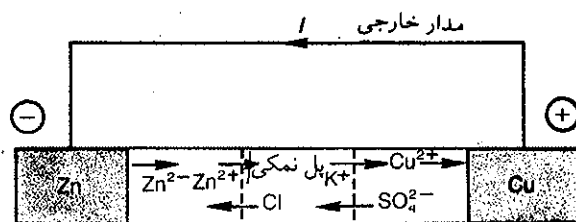


در واقع واکنش مجموع از قاعده ۷ پیروی می کند و پتانسیل مثبتی دارد.

یعنی باید واکنش دو الکتروود را طوری نوشت که، کاتیون مس در طرف چپ و فلز مس در طرف راست رابطه قرار گیرد و برعکس فلز روی در سمت چپ و کاتیون روی در سمت راست رابطه وجود داشته باشد، به نحوی که دو الکترون از طرف چپ با دو الکترون طرف راست رابطه حذف شوند.



$\Delta \varepsilon_0$ عبارتست از نیروی محرکه الکتریکی این پیل و علامت مثبت آن معرف آن است که واکنش از چپ به راست خود به خود انجام می‌گیرد و مقدار آن کمیت یا تمایل واکنش را برای انجام از چپ به راست نشان می‌دهد. چنین پیلی را پیل دانیل گویند. جریانی از الکترون با شدت I آمپر در مدار خارجی از قطب مثبت مس + به سوی قطب منفی - است و حال آنکه در داخل محلول الکترون‌ها از قطب - به قطب + می‌روند.



شکل (۹-۹) نموداری از جریان الکترون در خارج و داخل پیل دانیل

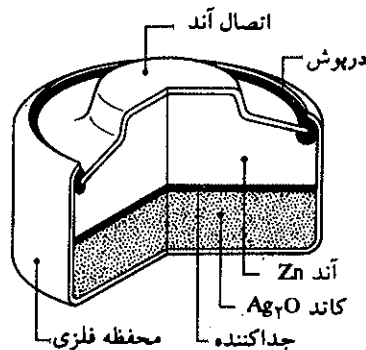
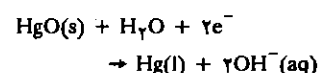
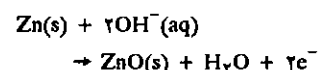
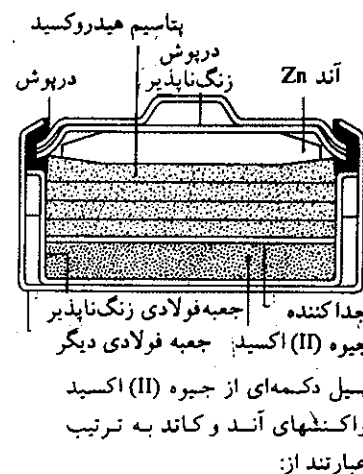
مثالهای دیگری در این مورد، کاربرد جدول پتانسیل الکترودها را واضح‌تر می‌نماید. اگر مانند حالات قبل پیلی از الکترود هیدروژن و الکترودی متشکل از محلول یک مولال نقره نترات (Ag^+) تهیه نماییم، نیروی محرکه الکتریکی این پیل برابر با ۰/۸ ولت خواهد بود و الکترود هیدروژن دهنده الکترون یعنی منفی و برعکس الکترود نقره‌ای مثبت، یعنی گیرنده الکترون است، بنابراین واکنش مجموع عبارتست از:



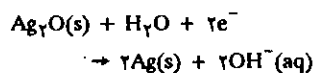
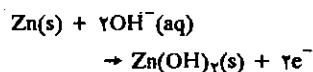
جهت خودبه‌خود واکنش نشان می‌دهد که یونهای نقره اکسندتر از هیدروژن بوده و پتانسیل آن برابر با ۰/۸ ولت است یعنی:



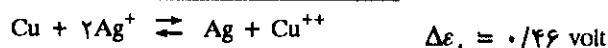
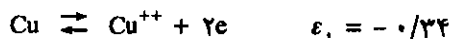
ولی اگر پیلی متشکل از الکترود نقره‌ای و مسی و محلولهای یک مولال نمک این دو فلز باشد، باید واکنش الکترود نقره‌ای را با واکنش الکترود مس به نحوی جمع نماییم تا نیروی محرکه الکتریکی پیل متشکل از این دو الکترود بدست آید.



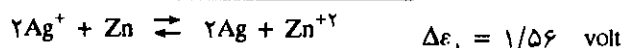
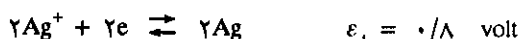
پیل دکمه‌ای برای دوربین و ساعت مچی از اکسید نقره، واکنشهایی که در آند و کاتد انجام می‌گیرد.



برای حذف الکترون‌ها و به دست آوردن واکنش مجموع، باید واکنش الکتروود مس را که تمایل کمتری برای اکسندگی دارد معکوس نموده و واکنش الکتروود نقره‌ای را در دو ضرب نماییم.



نیروی محرکه محاسبه شده به طریق فوق، کاملاً برابر با نیروی محرکه الکتریکی به دست آمده از راه تجربه است. و یا برای پیل از نقره و روی به همین ترتیب باید واکنش الکتروود نقره را در دو ضرب نموده و واکنش الکتروود روی را معکوس نماییم.



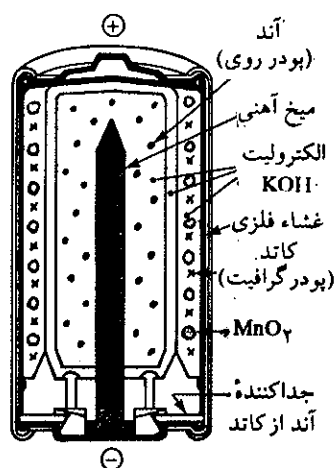
باید یادآور شد که در موقع نوشتن روابط بین الکتروودها، موقعی که ما محل الکتروودها را عوض می‌کنیم علامت پتانسیل جفت مربوطه عوض می‌شود مثلاً در مورد رابطه:



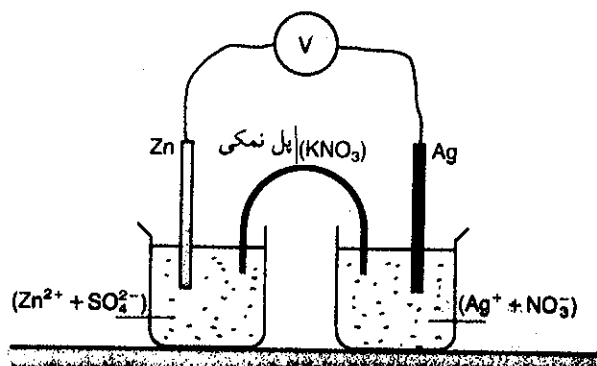
پتانسیل برابر با -0.76 ولت است. ولی اگر رابطه را برعکس کنیم یعنی:



پتانسیل برابر با $+0.76$ ولت خواهد بود، ولی موقعی که واکنش را ضرب در دو و یا



پیل قلیایی KOH با غلظت زیاد که در آن فلز روی Zn مبدل به یون کمپلکس $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ می‌شود. نیم پیل دوم منگنز دی‌اکسید MnO_2 است که مبدل به منگنز هیدروکسید می‌گردد. نیروی محرکه الکتریکی این پیل $1/5$ ولت است. دوام این پیل بیشتر از پیل لکلانته است.



شکل (۹-۱۰) نمودار پیل از الکتروود روی و الکتروود نقره نیروی محرکه الکتریکی این پیل از پیل دانیل بیشتر است.

بیشتر (عددی مثبت) می‌نماییم، در این حالت پتانسیل تغییر نخواهد کرد. مثلاً:



زیرا پتانسیل جفت Ag^+ و Ag بستگی به نیروی محرکه الکتریکی واکنش $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$ دارد نه به تعداد یونهای Ag^+ و Ag . (در حقیقت پتانسیل جفت Ag^+/Ag نامحسوس به غلظت Ag^+ بستگی دارند).

بحث فوق در دو جمله به صورت زیر خلاصه می‌شود:

(۱) - مقدار جبری پتانسیل یک الکتروود عبارتست از اندازه کمی تمایل واکنش برای انجام از چپ به راست.

(۲) - اگر جهت واکنش یک الکتروود را تغییر دهیم باید علامت پتانسیل این الکتروود را نیز تغییر دهیم. ولی اگر طرفین واکنش یک الکتروود را در عدد ثابت مثبتی ضرب کنیم، پتانسیل این الکتروود تغییری نخواهد کرد.

تمرین (۳-۹) با استفاده از جدول پتانسیل الکتروودها، عناصر زیر را بر حسب قدرت کاهندگی‌شان به طور صعودی بنویسید.

Al و Zn و Cd و Pb

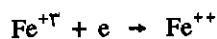
Al، Pb و Cd و Zn

یعنی خاصیت کاهندگی Al از همه بیشتر Pb از همه کمتر است. و نیز بنابر همین جدول تمام عناصر یا ترکیبات نشان داده شده خاصیت اکسندگی بیشتری نسبت به عناصر ماقبل خود دارند. یعنی در این جدول عناصر مابعد اکسندگی از عناصر ماقبل خود هستند. بنابراین O_3 اکسندگی از Cl_2 و Cl_2 اکسندگی از Ag^+ می‌باشد. نتیجه: در جدول پتانسیل الکتروودها خاصیت کاهندگی عناصر موجود در جدول از پایین به بالا کم و حال آنکه خاصیت اکسندگی از پایین به بالا زیاد می‌شود.

و نیز برای عناصر O_3 و Cl_2 و Ag^+ بگویید که کدامیک اکسندگی از دیگری است. جواب: برای تعیین قدرت کاهندگی عناصر می‌گوییم بنابر جدول پتانسیل الکتروودها، تمام عناصر یا ترکیبات نشان داده شده در این جدول خاصیت کاهندگی بیشتری نسبت به عناصر مابعد خود دارند. یعنی در این جدول عناصر ماقبل کاهندگی از عناصر مابعد خود هستند بنابراین ترتیب صعودی عبارتست از:

ج) کاربرد پتانسیل الکتروود در مورد ترکیبات مختلف عناصر

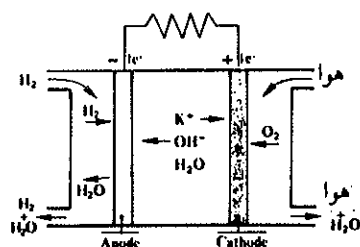
در مورد فلزات نه فقط جفت کاتیون و فلز به صورت کاهنده و اکسندگی هستند، بلکه ممکن است جفت کاتیون و کاتیون فلز مربوطه با درجه مختلفی از اکسایش نیز جفت اکسندگی و کاهنده را تشکیل دهند مثلاً:



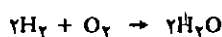
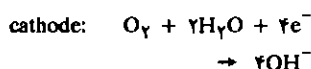
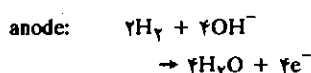
و نیز در مثالهای قبل دیدیم که MnO_4^- اکسندگی می‌باشد. پس می‌توانیم جفت اکسندگی و کاهنده را با هم داشته باشیم یعنی:



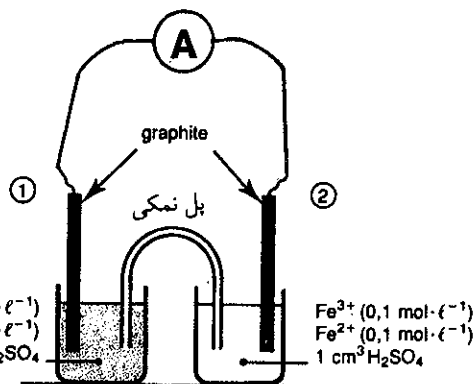
و اینک بزراحتی می‌توانیم جواب بدهیم چرا پرمنگنات آهن را اکسید می‌کند. دو بشر مطابق آنچه در آزمایش قبل دیدیم تهیه کرده و در یکی از آنها مخلوطی از محلول نمکهای آهن (II) و (III) وارد نموده و در بشر دوم مخلوطی از پتاسیم پرمنگنات و منگنز سولفات در محیط سولفوریک وارد می‌نماییم، مطابق شکل (۱۱-۹) در هر بشر یک الکتروود از گرافیت یا یک تیغه پلاتین قرار داده و دو تیغه را به وسیله سیمی به یک آمپرسنج



پیل اکسیژن - هیدروژن: در این پیل اکسیژن و هیدروژن به عنوان ماده سوخت با واکنش الکتروشیمیایی در محیط قلیایی با هم ترکیب شده و آب تولید می‌کنند.

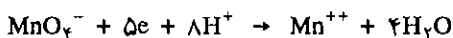


در سلفینه‌های فضایی از این نوع پیل‌ها قرار داده‌اند. نیروی محرکه الکتریکی آن برای دستگاه‌های فرستنده را تأمین می‌کند و آب تولید شده را فضاورد مصرف می‌کند.



شکل (۹-۱۱) پیل متشکل از محلولهای آهن (II) و (III) سولفات و منگنز سولفات و پرمنگنات

وصل می‌کنیم، مشاهده خواهیم کرد که جریان الکتریکی از مدار عبور می‌کند. در زمانی که پرمنگنات احیاء می‌شود، کاتیون آهن (II) (Fe^{+2}) نیز اکسید شده و تبدیل به کاتیون آهن (III) (Fe^{+3}) می‌شود. کاتیونهای Fe^{+2} الکترون خود را به میله پلاتین داده و الکترون در مدار حرکت می‌کند و در بشر دوم که محتوی پرمنگنات است الکترونها مولکولهای پرمنگنات را که اطراف تیغه پلاتینی هستند، کاهیده می‌کنند. قطب مثبت در ظرف محتوی محلول ۱ پرمنگنات و قطب منفی در ظرف ۲ محتوی محلول نمکهای آهن است.



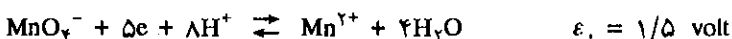
واکنشی که صورت می‌گیرد عیناً شبیه حالتی است که این اجسام را با هم مخلوط می‌کردیم یعنی:



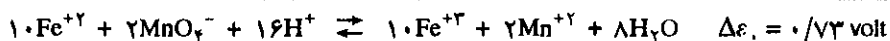
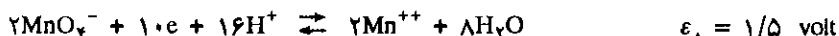
برای جفت آهن (II) و (III) پتانسیل عبارتست از:



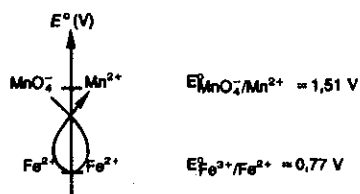
و برای جفت پرمنگنات و نمک منگنز (منگانو) داریم:



واکنش جفت آهن (II) و (III) را عکس می‌نماییم لذا علامت پتانسیل عوض می‌شود. این واکنش را در ده ضرب نموده و با دو برابر واکنش الکتروود پرمنگنات جمع جبری می‌نماییم.



از مطالب فوق نتیجه گرفته و دانستنیهای خود را به صورت فرمول کلی خلاصه می‌کنیم.

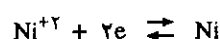


تعیین شکل نهایی واکنش طبق قاعده ۷

برای دو جفت اکسند و کاهند، جفتی که به شکل اکسیده بوده و جفت دیگر را اکسید می‌کند، پتانسیل بیشتری دارد و یا برعکس برای دو جفت اکسند و کاهند جفتی که به شکل کاهیده باشد و جفت دیگر را کاهیده می‌کند پتانسیل کمتری دارد.

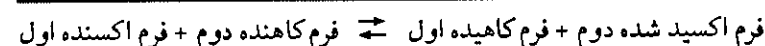
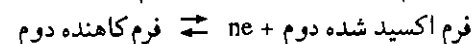
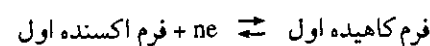
(a) رابطه نرنست^۱ The Nernst equation

تا اینجا ما مقدار $\Delta\epsilon$ را در شرایط عادی (استاندارد) اندازه گرفتیم، یعنی در حالتی که غلظت اجزاء یک مولال بود، مثلاً موقعی که می‌نویسیم $\Delta\epsilon_0 = 0.027$ ولت برای واکنش بین نیکل و کبالت منظور نیروی محرکه الکتریکی موتوری پیل است که از محلول یک مولال کبالت و یک مولال نیکل تهیه شده است.



آزمایش نشان می‌دهد که اگر غلظت Ni^{2+} یا Co^{2+} را تغییر دهیم مقدار $\Delta\epsilon$ تغییر و یا حتی واکنش اکسایش برعکس خواهد شد، مثلاً اگر غلظت Ni^{2+} برابر با 0.01 مولال و غلظت Co^{2+} برابر با یک مولال باشد، جهت واکنش خود بخود برعکس است یعنی، این کبالت است که به صورت فرم کاهیده (حالت فلزی) در محلول رسوب خواهد کرد. بنابراین ما باید بدانیم که نیروی محرکه الکتریکی واکنش اکسایش و یا یک پیل چه رابطه‌ای با غلظت دارد.

اندازه‌های تجربی نیروی محرکه الکتریکی یک پیل و یا یک واکنش اکسایش - کاهشی (نسبت به غلظت اجزاء تشکیل دهنده برای واکنش اکسایش به صورت زیر) طبق رابطه تجربی نرنست بیان می‌شوند.



$$\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{OX}_1][\text{Red}_2]}{[\text{Red}_1][\text{OX}_2]}$$

در این فرمول $\Delta\epsilon$ عبارت از پتانسیل استاندارد یا نرمال است که از مشخصات جفت اکسند و کاهنده بوده و مقدار آن را به سهولت می‌توان از جدول پتانسیل الکترودها محاسبه کرد. R ثابت گازهای کامل و T درجه حرارت مطلق و n تعداد الکترونهايي که بین دو جفت اکسند و کاهنده تعویض می‌شوند و F عبارت است از عدد فاراده. اگر واکنش در 25°C انجام گیرد، با دانستن مقدار R و مقدار F که عبارتست از 96500 کولن و تبدیل لگاریتم نپیرین به لگاریتم پایه ۱۰، فرمول فوق به صورت زیر خلاصه می‌شود:

1. Walther Nernst (1864-1941) آلمان ۱۹۲۰ برنده جایزه نوبل

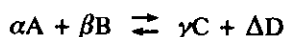
$$\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[OX_1][Red_2]}{[Red_1][OX_2]}$$

یا:

$$\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[Red_1][OX_2]}{[OX_1][Red_2]}$$

در حالت عمومی که سیستم اکسند و کاهنده به وسیله فرمول کلی زیر مشخص

می‌شود:



نیروی محرکه الکتریکی واکنش را می‌توان به وسیله رابطه زیر محاسبه نمود:

$$\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[C]^\gamma [D]^\Delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$$

در این فرمول همانطور که در مورد واکنشهای تعادلی گفته شد، [D] یا [C] و یا [A] و [B] برای محلولهای نرمال و رقیق‌تر از نرمال غلظت این عناصر یا ترکیبات می‌باشد. به عنوان مثال واکنش زیر را یادآور می‌شویم.

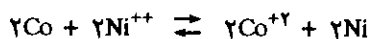


$$\Delta\epsilon = 0.027 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[Co^{++}]}{[Ni^{++}]}$$

در واکنش فوق دو الکترون بین دو کاتیون تعویض می‌شود، لذا $n = 2$ و چون Ni و Co فلز بوده و جامد هستند، پس در رابطه غلظتها نمی‌آیند، غلظت آنها ثابت است.

$$\frac{[C]^\gamma [D]^\Delta}{[A]^\alpha [B]^\beta} \quad \text{به طور کلی رابطه:}$$

تمام مشخصات رابطه اثر غلظت را دارد، یعنی اگر ضریب هریک از اجزاء چند برابر شود در رابطه این ضرایب به صورت توان غلظت آن جزء درمی‌آید، یعنی اگر بنویسیم:



$\Delta\epsilon_0 = 0.027$ ولت در این حالت ۴ الکترون تعویض شده و رابطه نرنست به صورت

زیر نوشته می‌شود:

$$\Delta\epsilon = 0.027 - \frac{0.059}{4} \log \frac{[Co^{++}]^2}{[Ni^{++}]^2}$$

$$\Delta\epsilon = 0.027 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[Co^{++}]}{[Ni^{++}]} \quad (9-1)$$

و اینجا باز مشاهده می‌کنیم که نیروی محرکه الکتریکی واکنش در اثر تغییر ضرایب واکنش تغییر نخواهد کرد.

رابطه نرنست نشان می‌دهد که نیروی محرکه الکتریکی واکنش یا یک پیل متناسب با نسبت غلظت عناصر شرکت کننده است. در حالت بسیار ساده، یعنی در مورد رابطه (۹-۱) موقعی که غلظت $\frac{[Co^{++}]}{[Ni^{++}]}$ با ضریب ده تغییر می‌کند نیروی محرکه الکتریکی پیل با مقدار

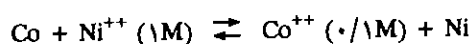
$\frac{0.059}{2}$ یا تقریباً ۰/۰۳ ولت تغییر می‌نماید.

اگر غلظت نیکل برابر با ۱M و غلظت Co^{++} برابر با ۰/۱M مولال باشد.

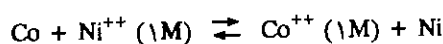
$$\Delta\epsilon = 0/027 - \frac{0/059}{2} \log 0/1$$

$$\Delta\epsilon = 0/027 + 0/03 = 0/057 \text{ volt}$$

بنابراین واکنش:



خود به خود از چپ به راست انجام گرفته و تمایل این واکنش به انجام تقریباً دو برابر حالتی است که غلظت نیکل و کبالت برابر و مساوی یک مولال است یعنی:



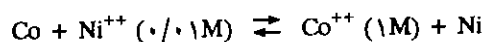
$$\Delta\epsilon = 0/027 - \frac{0/059}{2} \log \frac{1}{1} = 0/027 \text{ volt}$$

و چون لگاریتم یک در تمام پایه‌ها برابر با صفر است، پس قسمت دوم این رابطه مساوی صفر و $\Delta\epsilon = 0/027$ ولت می‌باشد. حال اگر غلظت کبالت را برابر با یک مولال و غلظت نیکل را ۰/۰۱ مولال در نظر بگیریم، چه اتفاق می‌افتد؟

$$\Delta\epsilon = 0/027 - \frac{0/059}{2} \log \frac{1}{0/01} = 0/027 - \frac{0/059 \times 2}{2}$$

$$\Delta\epsilon = 0/027 - 0/059 = -0/032 \text{ volt}$$

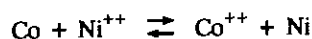
در اینجا مقدار $\Delta\epsilon$ منفی است، یعنی در واقع واکنش:



خودبخود از راست به چپ صورت می‌گیرد و این کبالت فلزی است که رسوب خواهد کرد (برعکس حالت قبل)، بنابراین به کمک جدول پتانسیل الکترودها و معادله نرنست خواهیم توانست، جهت واکنشهای خودبخود اکسایش را برای هر غلظتی محاسبه کرده و نیروی محرکه الکتریکی واکنش یا پیل را تعیین نماییم.

چ) ثابت اثر غلظت و نیروی محرکه الکتریکی استاندارد

فرض کنیم پیلی از نیکل و کبالت تهیه کرده‌ایم نیروی محرکه الکتریکی استاندارد این پیل تقریباً برابر ۰/۰۳ ولت است.



واکنش خودبخود صورت می‌گیرد و غلظت Ni^{++} بتدریج کم می‌شود و حال آنکه غلظت Co^{++} اضافه می‌گردد. حال اگر در هر چند دقیقه یک بار به وسیله ولت سنجی نیروی محرکه الکتریکی پیل را اندازه بگیریم و مقدار آن را در رابطه نرنست گذاشته و نسبت غلظت کبالت را به نیکل حساب کنیم، متوجه می‌شویم اولاً نیروی محرکه الکتریکی برحسب زمان کم

برای دو جفت اکسند و کاهنده، جفتی که به شکل اکسید بوده و جفت دیگر را اکسید می‌کند، پتانسیل بیشتری دارد و یا برعکس برای دو جفت اکسند و کاهنده جفتی که به شکل کاهید باشد و جفت دیگر را کاهید می‌کند پتانسیل کمتری دارد.

شده و ثانیاً به طور تجربی مشاهده خواهیم کرد که غلظت نیکل کم و بر غلظت کبالت اضافه می شود. الکترونها از مدار عبور نموده و واکنش تا آنجایی که اختلاف پتانسیل بین دو الکتروود موجود است ادامه پیدا خواهند کرد و بالاخره زمانی می رسد که این اختلاف پتانسیل تقریباً برابر با صفر می شود. در این حالت جریان الکتریکی قطع و واکنش متوقف می شود و دیگر غلظتها نیز تغییر نخواهند کرد. تقریباً شبیه یک واکنش تعادلی واکنش اکسایش به حال تعادل می رسد. به طور کلی در مورد یک واکنش عمومی نظیر:



$$\frac{[C]^{\gamma}[D]^{\Delta}}{[A]^{\alpha}[B]^{\beta}} = K$$

در حالت تعادل:

$$\Delta \varepsilon = 0 = \Delta \varepsilon_0 - \frac{0.059}{n} \log \left(\frac{[C]^{\gamma}[D]^{\Delta}}{[A]^{\alpha}[B]^{\beta}} \right)$$

و اگر به جای رابطه داخل پرانتز مقدار مساویش یعنی K را قرار دهیم:

$$0 = \Delta \varepsilon_0 - \frac{0.059}{n} \log K$$

و یا:

$$\log K = \frac{n \Delta \varepsilon_0}{0.059}$$

و از آنجا:

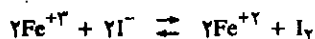
$$K = 10^{\left(\frac{n \Delta \varepsilon_0}{0.059} \right)}$$

و به این ترتیب رابطه ای بین ثابت تعادل واکنش (K) و نیروی محرکه الکتریکی واکنش بدست آورده ایم. اگر علامت $\Delta \varepsilon_0$ مثبت باشد K به مراتب از یک بزرگتر است، یعنی هرچه $\Delta \varepsilon_0$ بزرگ و بخصوص مثبت باشد مقدار K بزرگتر از واحد است.

اگر $\Delta \varepsilon_0$ مثبت و مقدار K بزرگ باشد، واکنش خودبخود از چپ به راست بوقوع می پیوندد و اگر $\Delta \varepsilon_0$ منفی باشد، مقدار K کوچکتر از واحد و این واکنش عکس است که خود بخود صورت خواهد گرفت.

تمرین (۹-۴) مقدار $\Delta \varepsilon_0$ و K را برای واکنش:

$$\Delta \varepsilon_0 = 0.771 - 0.536 = 0.235 \text{ volt}$$



در حال تعادل حساب کنید.

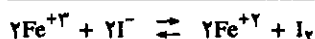
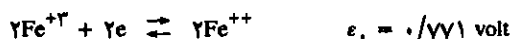
$$K = 10^{\left(\frac{n \times \Delta \varepsilon_0}{0.059} \right)} \rightarrow K = 10^{\left(\frac{2 \times 0.235}{0.059} \right)}$$

$$K = 10^{7.96} \rightarrow K = 9.13 \times 10^7$$

حل - از جدول پتانسیل الکتروودها پتانسیل جفت Fe^{+3} و I^{-} و I_2 را نوشته:



رابطه (۱) را در دو ضرب کرده و رابطه (۲) را معکوس می نمایم.

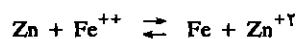


تمرین (۹-۵) یک تکه فلز آهن را در محلول یک مولال Zn^{+2} انداخته، غلظت یونهای آهن را در حال تعادل حساب کنید.

حل: واکنشی که در محلول انجام می گیرد، اجباراً باید به صورت

زیر باشد:





به کمک جدول پتانسیلها، برای واکنش فوق $\Delta\epsilon$ برابر با -0.72

ولت می‌شود.

به کمک جدول پتانسیلها، برای واکنش فوق $\Delta\epsilon$ برابر با $+0.72$

ولت می‌شود.

$$K = 10^{\frac{n \times \Delta\epsilon}{0.059}}$$

$$\frac{2 \times 0.72}{0.059}$$

$$K = 6/3 \times 10^{11}$$

$$[\text{Zn}^{++}] = \alpha$$

$$[\text{Fe}^{++}] = (1 - \alpha)$$

$$K = \frac{[\text{Zn}^{++}]}{[\text{Fe}^{++}]} \rightarrow K = \frac{\alpha}{(1 - \alpha)} = 6/3 \times 10^{11}$$

$$\alpha (6/3 \times 10^{11} + 1) = 6/3 \times 10^{11}$$

از ۱ در مقابل $6/3 \times 10^{11}$ صرف‌نظر می‌شود

$$[\text{Zn}^{++}] = \alpha = 1 \text{ مولال}$$

$$[\text{Fe}^{++}] = 1 - \alpha = 0$$

$$K = 10^{\frac{n \times \Delta\epsilon}{0.059}} = 10^{\frac{2 \times (-0.72)}{0.059}}$$

$$K = 1/4 \times 10^{-11}$$

$$[\text{Zn}^{++}] = 1 - \alpha$$

$$[\text{Fe}^{++}] = \alpha$$

$$K = \frac{\alpha}{1 - \alpha} = 1/4 \times 10^{-11}$$

$$[\text{Fe}^{++}] = \alpha = 1/4 \times 10^{-11} \text{ mole/lit}$$

تسمین (۹-۶) یک تکه فلز روی را در محلول یک مولال Fe^{++} انداخته، غلظت یونهای روی را در حال تعادل حساب کنید.

حل: واکنشی که در محلول انجام می‌گیرد، اجباراً باید به صورت

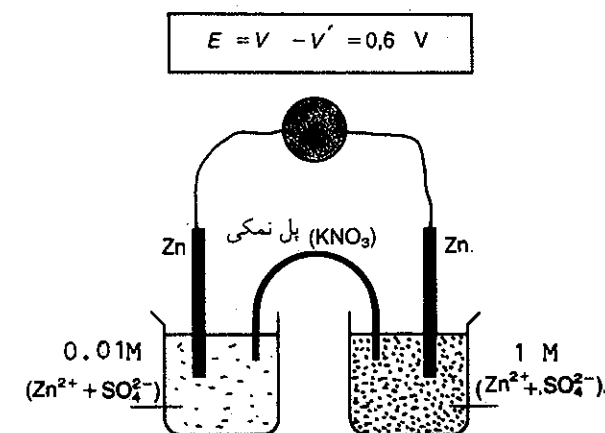
زیر باشد:

ج) کاربرد معادله نرنست

(a) پیل‌های دو غلظتی

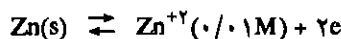
به وسیله معادله نرنست می‌توانیم ثابت کنیم که حتی اگر پتانسیل نرمال یا نیروی محرکه الکتریکی استاندارد یک واکنش صفر باشد، در اثر اختلاف غلظت دو محلول مشابه، اختلاف پتانسیلی ایجاد می‌شود که می‌خواهد غلظت‌ها را یکنواخت کند، این مطالب به وسیله آزمایش ساده زیر روشنتر می‌شود.

ظرفی مطابق شکل (۹-۱۲) انتخاب نموده و در دو قسمت این ظرف دو میله از فلز روی قرار می‌دهیم، در یک بشر محلول یک مولال Zn^{++} و در دیگری محلول یکصدم مولال

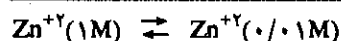


شکل (۹-۱۲) نمودار یک پیل دو غلظتی از نمکهای روی

Zn^{++} (۰/۰۱M) می‌ریزیم. اگر دو الکترود را به وسیله ولت‌سنجی به یکدیگر وصل نماییم، متوجه می‌شویم که اختلاف پتانسیلی در ولت سنج ایجاد می‌شود. الکترودی که در محلول خیلی رقیق قرار دارد قطب منفی و دیگری قطب مثبت پیل را تشکیل می‌دهد. بنابراین واکنشی که در پیل انجام می‌گیرد عبارتست از:



از جمع دو رابطه



$$\Delta\epsilon = 0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{0.01}{1}$$

$$\Delta\epsilon = 0 - \frac{0.059(-2)}{2} = 0.059 \text{ volt}$$

در حقیقت فعالیت خودبخود پیل سعی دارد که غلظت را در دو ظرف برابر نماید، و با وجود آنکه $\Delta\epsilon$ نیروی محرکه الکتریکی استاندارد برابر صفر است، ولی نیروی محرکه الکتریکی در این غلظت برابر با ۰/۰۵۹ ولت خواهد بود.

(b) محاسبه حاصلضرب انحلالی به کمک پیل‌های دو غلظتی

اندازه نیروی محرکه الکتریکی برخی از پیل‌های دو غلظتی اجازه می‌دهد که حاصلضرب انحلالی کاتیون‌های مربوطه را به دست آوریم.

پیلی مشابه پیل بکار برده شده در آزمایش قبل که متشکل از یک میله نقره‌ای در محلول استاندارد یون نقره، و قسمت دیگر پیل تشکیل شده از میله‌ای نقره‌ای در محلولی از Cl^- یک مولال اشباع شده از نقره کلرید تهیه نمایید. بدین ترتیب یک پیل دو غلظتی از یون‌های نقره تشکیل داده‌اید، زیرا در بشر دوم غلظت یون‌های نقره عبارتست از:

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp}}{[Cl^-]}$$

بنابراین نیروی محرکه الکتریکی پیل عبارتست از:

$$\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_0 - \frac{0.059}{1} \log \frac{K_{sp}}{[Cl^-]}$$

و چون $\Delta\epsilon_0$ برابر با صفر و $[Cl^-] = (M)1$ و $[Ag^+] = (M)1$ مولال انتخاب شده‌اند، لذا:

$$\Delta\epsilon = 0 - \frac{0.059}{1} \log K_{sp}$$

به کمک یک ولت متر $\Delta\epsilon$ مشخص می‌شود که برای این پیل بخصوص عبارتست از ۰/۵۶۲ ولت.

$$\Delta\epsilon = +0.562 \text{ volt}$$

$$0.562 = -0.059 \log K_{sp}$$

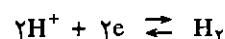
$$K_{sp} = 10^{-\frac{0.562}{0.59}}$$

$$K_{sp} = 2/8 \times 10^{-10}$$

بدین ترتیب حاصلضرب انحلالی و یا قابلیت انحلال بعضی از ترکیبات عناصر مختلف را می‌توان محاسبه نمود و این عملی است که به روشهای دیگر بسیار دشوار می‌باشد.

(c) PH متر یا اندازه‌گیری الکترودتری PH

گفته شد که الکترود هیدروژن را مبدأ فرض نموده و پتانسیل آن را معادل صفر گرفته تا بتوان پتانسیل اکسایش و کاهش سایر عناصر و ترکیبات را نسبت به آن سنجید، و نیز یادآور شدیم که چنین الکترودی باید شرایط استاندارد داشته باشد، یعنی فشار گاز هیدروژن برابر یک اتمسفر و غلظت پروتون $[H^+]$ نیز یک مولال باشد. در این حالت اگر رابطه نرنست را در مورد معادله برگشت‌پذیر الکترود هیدروژن به کار ببریم پتانسیل برابر صفر خواهد شد، زیرا:



$$\varepsilon_+ = \frac{0.59}{2} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

و چون $[H^+] = 1$ و $P_{H_2} = 1$ می‌باشد لذا:

$$\varepsilon_+ = \frac{0.59}{2} \log 1 = 0$$

حال پیل از بهم پیوستن دو الکترود هیدروژن تهیه می‌نماییم (یک الکترود استاندارد هیدروژن و الکترود هیدروژن با غلظت $[H^+]$ نامشخص ولی فشار هیدروژن برابر یک جو) سپس نیروی محرکه الکتریکی پیل را به کمک یک ولت سنج دقیق اندازه می‌گیریم، برای الکترود استاندارد هیدروژن پتانسیل برابر صفر است ولی برای الکترودی که غلظت H^+ آن نامشخص است، نیروی محرکه الکتریکی پیل معادل با پتانسیل این الکترود است.

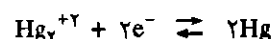
$$\varepsilon_+ = \frac{0.59}{2} \log [H^+]^2 = -0.59 \text{ PH}$$

بنابراین PH محلول برابر با $\frac{\varepsilon_+}{0.59}$ است.

کاربرد الکترود هیدروژن خیلی دشوار و احتیاج به دقت بسیار دارد، این است که برای محاسبه الکتریکی PH محلولها از الکترودهای دیگر استفاده می‌شود، با وجود این الکترود هیدروژن به عنوان شاهد اصلی در تعیین PH های دقیق به کار برده می‌شود.

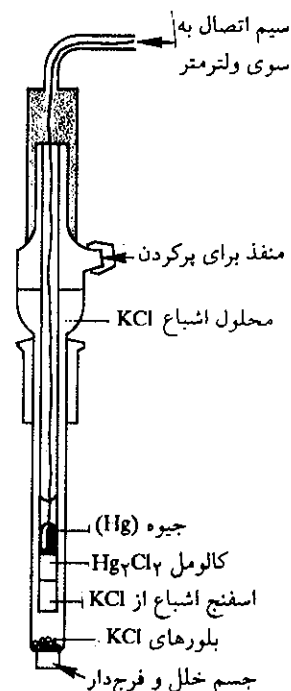
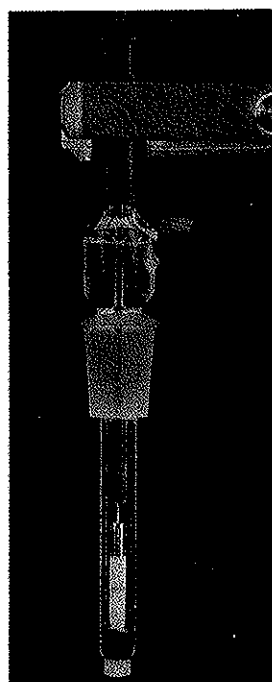
(d) الکترود کالومل:

واکنش برگشت‌پذیر الکترود کالومل عبارتست از:



$$\varepsilon = 0.79 + \frac{0.59}{2} \log [Hg_2^{+2}]$$

برای تهیه این الکترود ظرفی به صورت (شکل ۱۳-۹) تهیه نموده و در کف آن جیوه



شکل (۹-۱۳) الکترود کالومل

قرار می‌دهند، سپس خمیری از Hg_2Cl_2 مخلوط با پتاسیم کلرید بر روی آن قرار داده و بالاخره بقیه ظرف را با پتاسیم کلرید نرمال یا حتی اشباع شده پر می‌کنند، میله نازکی از پلاتین در داخل یک لوله شیشه‌ای به نحوی در ظرف وارد می‌کنند که میله پلاتین منحصرأ با جیوه در تماس باشد، میله پلاتین اتصال الکتریکی بین جیوه و دستگاه اندازه‌گیری را برقرار می‌سازد. یک پل نمکی اتصال بین این الکترود و الکترود کاهنده را برقرار می‌سازد. در حالتی که KCl اشباع شده بکار برده باشیم، پتانسیل الکترود کالومل در ۲۵ درجه سانتیگراد برابر $E = 0.24$ ولت خواهد شد و اگر محلول پتاسیم کلرید 0.1 مولار باشد، پتانسیل الکترود کالومل برابر با $E = 0.34$ ولت و اگر محلول یک مولار باشد 0.28 ولت است. حال الکترود کالومل را به الکترود دیگری که پتانسیل آن نامشخص است (E_R) وصل می‌کنیم، اگر الکترود کالومل قطب منفی باشد پتانسیل الکترود نامشخص از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\Delta E = E_R - 0.24$$

ولی اگر الکترود کالومل قطب مثبت باشد پتانسیل الکترود نامشخص یا الکترود Redox (E_R) از رابطه زیر محاسبه می‌گردد:

$$\Delta E = 0.24 - E_R$$

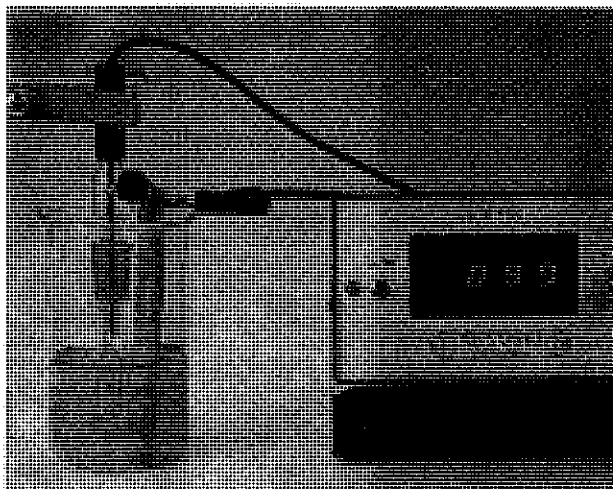
تعیین نیروی محرکه الکتریکی زوج $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ نسبت به الکترود کالومل: الکترود کالومل را در محلول اشباع شده مس سولفات قرار داده و سیم اتصال را به ولت متر وصل می‌کنیم. تیغه‌ای از فلز مس را در این محلول وارد کرده و آنرا به قطب دیگر ولت متر وصل

می‌کنیم ولت متر پتانسیل مثبتی معادل با ۰/۰۹۹ ولت را نشان می‌دهد شکل (۹-۱۴).
الکتروود کالومل قطب منفی است و این اختلاف پتانسیل از رابطه:

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon^{\circ} \text{Cu} - \varepsilon^{\circ} \text{cal} = ۰/۰۹۹ \approx ۰/۱$$

$$\varepsilon^{\circ} \text{Cu} = \Delta \varepsilon + \varepsilon^{\circ} \text{cal} = ۰/۱ + ۰/۲۴ = ۰/۳۴ \text{ v}$$

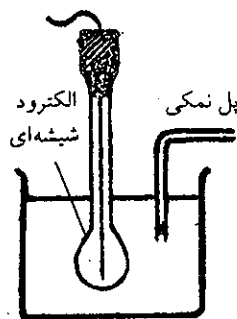
به دست می‌آید.



شکل (۹-۱۴) مقایسه پتانسیل زوج $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ نسبت به الکتروود کالومل

(e) الکتروود شیشه‌ای

محاسبه PH در حال حاضر به کمک الکتروود شیشه‌ای انجام می‌گیرد. اصول این الکتروود
براین است که: بین دو محلول با PH مختلف، که به وسیله جدار نازک شیشه‌ای از هم جدا
شده‌اند اختلاف پتانسیلی وجود داشته و این اختلاف پتانسیل بستگی به PH محلول دارد.



شکل (۹-۱۵) الکتروود شیشه‌ای

الکتروود شیشه‌ای مطابق شکل (۹-۱۵) تشکیل
شده از بالن کوچکی که در آن محلول اسید رقیقی مثلاً
هیدروکلریک اسید وجود دارد (A). سیمی از پلاتین در
داخل بالن بنحوی قرار گرفته که اتصال بین محلول و
دستگاه اندازه‌گیری (مثلاً ولت سنج) را برقرار می‌دارد.
این بالن شیشه‌ای در محلول موجود در ظرف B قرار
می‌گیرد. PH محلول B مجهول است. حال اگر محلول
ظرف B را به وسیله پل نمکی پتاسیم کلرید به الکتروود
کالومل وصل کنیم، پیل درست می‌شود که می‌توان
نیروی محرکه الکتریکی آن را به کمک یک ولت‌متر
اندازه گرفت که مقدار آن برابر خواهد بود با:

$$\Delta \varepsilon = K' + ۰/۰۵۹ \log \frac{[\text{H}_1^+]}{[\text{H}_2^+]}$$

در رابطه K' مقدار ثابتی است، H_1^+ عبارتست از غلظت پروتون در محلول ظرف B و

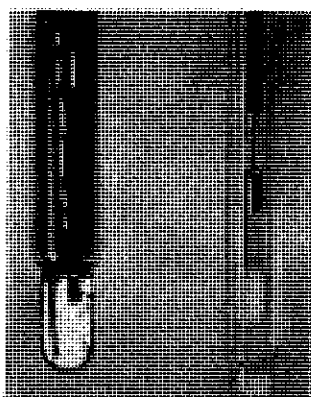


الکتروود شیشه‌ای مزدوج که برای
تعیین PH به کار برده می‌شود در
مرکز الکتروود شیشه‌ای و در جدار
خارجی الکتروود شاهد (مرجع) قرار
دارد و تماس به وسیله دو سیم بین
دو الکتروود برقرار است.

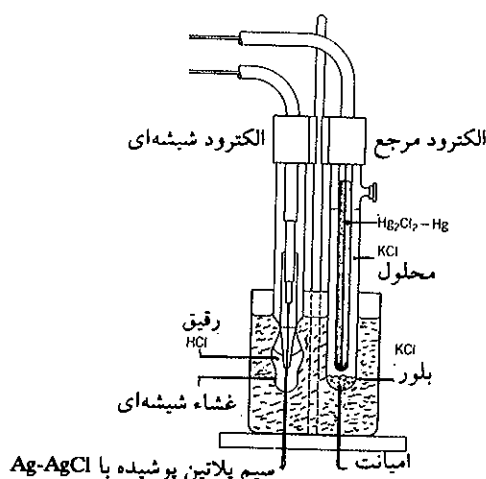
H^+ غلظت پروتون در ظرف A. اگر غلظت H^+ را در یکی از دو ظرف ثابت نگهداریم مثلاً H^+ موجود در ظرف A، رابطه فوق به صورت زیر خلاصه می‌شود:

$$\Delta \varepsilon = K - 0.059 \text{ PH}$$

کافیست که یک بار نیروی محرکه الکتریکی این پیل را با محلولی به PH مشخص تعیین نموده و بدین ترتیب مقدار ثابت K را برای همیشه شناخته‌ایم. در حال حاضر سیستم فوق را ساده‌تر نموده‌اند، بدین ترتیب که الکتروود کالومل و الکتروود شیشه‌ای را در محلول ظرف B قرار می‌دهند و اتصال محلول به محلول به وسیله ورقه نازکی از امیانت amiant نوعی منیزیم سلیکات هیدراته طبیعی آغشته به الکتروولیت برقرار می‌گردد شکل (۹-۱۶).

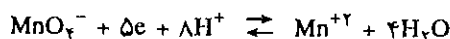


الکتروودهای جدا از هم برای تعیین PH در محلولها. در سمت راست الکتروود کالومل و در سمت چپ الکتروود شیشه‌ای که پتانسیلش تابع PH محلولی است که در آن قرار می‌گیرد.



شکل (۹-۱۶) دستگاه PH متر (الکتروود شیشه‌ای و الکتروود کالومل)

سیستم اکسنده و کاهنده که به PH بستگی دارند. موقعی که پروتون یا (H^+) در واکنش اکسایش دخالت می‌کند پتانسیل اکسایش و کاهش علاوه بر اینکه متناسب با غلظت فرم اکسیده و فرم احیا شده است، متناسب با تعداد پروتونها (یا غلظت H^+) و بالاخره متناسب با PH است. مثلاً در مورد واکنش:



پتانسیل سیستم عبارتست از:

$$\varepsilon = \varepsilon_0' + \frac{0.059}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[H_2O]^4 [Mn^{+2}]}$$

چون واکنش در محیط آبی است و غلظت H_2O برابر با $55/5$ مولکول گرم در لیتر است و تغییرات آن در واکنش نسبت به مقدار آن و به تغییرات اجزاء شرکت کننده در واکنش تقریباً ناچیز است، لذا مقدار آن را ثابت فرض کرده و مقدار آن را از رابطه زیر حساب می‌نماییم و سپس مانند یک عدد ثابت در پتانسیل استاندارد تأثیر می‌دهیم.

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_0' - \frac{0.059}{5} \log [H_2O]^4$$

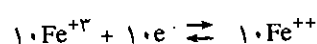
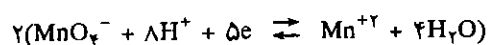
$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{0.059}{5} \times 8 \text{ PH} + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

بنابراین پتانسیل یک الکتروود بر حسب تغییرات PH تغییر خواهد کرد.

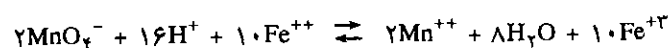
در صورتی که $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}]$ باشد. در محیط اسید ($\text{PH} = 0$) $\varepsilon = \varepsilon_0 = 1/5 \text{ V}$ ولی اگر محیط خنثی باشد پتانسیل خیلی ضعیف تر است.
در محیط خنثی ($\text{PH} = 7$) بازاء $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}]$ داریم:

$$\varepsilon = 1/5 - \frac{0.059 \times 8}{5} \times 7 + 0 \quad \varepsilon \neq 0.15 \text{ volt}$$

در نتیجه در این شرایط پرمنگنات، اکسندۀ ضعیفی خواهد بود. در موقع اکسایش نمکهای آهن (II) این حالت بخوبی مشخص می شود.



اگر واکنش اول را ضرب در ۲ و واکنش دوم را معکوس کنیم و حاصل را با هم جمع نماییم نتیجه زیر حاصل می شود:



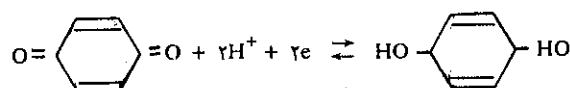
$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_0 + \frac{0.059}{10} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{H}^+]^{16} [\text{Fe}^{+2}]^{10}}{[\text{Mn}^{2+}]^2 [\text{H}_2\text{O}]^8 [\text{Fe}^{+3}]^{10}}$$

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_0 + 16 \frac{0.059}{10} \log [\text{H}^+] + \frac{0.059}{10} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{Fe}^{+2}]^{10}}{[\text{Mn}^{2+}]^2 [\text{H}_2\text{O}]^8 [\text{Fe}^{+3}]^{10}}$$

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_0 - \frac{0.059}{10} \log [\text{H}_2\text{O}]$$

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_0 + \frac{16 \times 0.059}{10} \text{ PH} + \frac{0.059}{10} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{Fe}^{+2}]^{10}}{[\text{Mn}^{2+}]^2 [\text{Fe}^{+3}]^{10}}$$

مثال دیگر، درمورد ترکیبات آلی مثلاً بنزوکینون و هیدروکینون



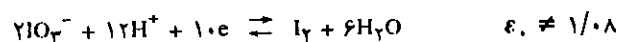
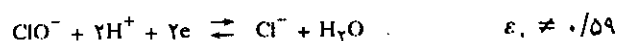
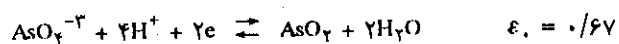
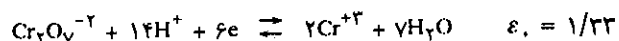
Benzoquinone (Q)

Hydroquinone (H₂Q)

برای این، جفت $\varepsilon_0 = 0.7$ در نتیجه:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Q}] [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{Q}]}$$

تمرین (۷-۹) پتانسیل اکسایش و کاهش واکنشهای زیر را بازاء $\text{PH} = 0$ و $\text{PH} = 7$ حساب کنید.



بعد از محاسبه نتیجه گرفتند و بگویند که آیا یونهای $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ و AsO_4^{3-} و ClO^- و IO_3^- در محیطهای اسید خاصیت اکسندگی بیشتر دارند و یا در محیطهای خنثی؟

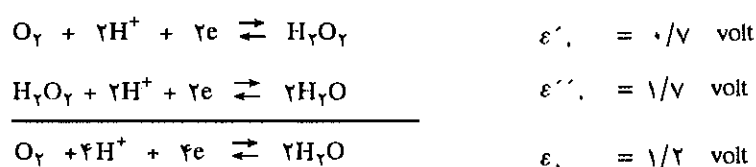
برای یک مخلوط مساوی از دو فرم $[H_2Q] = [Q]$ پتانسیل بر حسب تغییرات PH به صورت زیر تغییر می‌کند:

$$\varepsilon = 0.70 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[Q][H^+]^2}{[H_2Q]}$$

$$\varepsilon = 0.70 - 0.059 \text{ PH} + \frac{0.059}{2} \log \frac{[Q]}{[H_2Q]}$$

خ) سیستم اکسیژن

اکسیژن در آب حل می‌شود (قابلیت انحلالی آن در آب برابر با 10^{-3} M) و بطور کلی یک اُکسند است. ابتدا به صورت (O^-) آب اکسیژنه و سپس به صورت آب (O^{2-}) کاهیده می‌شود. یا مستقیماً کاهیده شده تولید آب می‌کند $(O^- \rightarrow O^{2-})$ واکنشهای مربوطه عبارتند از:



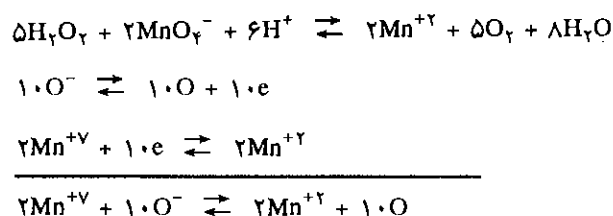
$$\varepsilon = \frac{\varepsilon' + \varepsilon''}{2} = \frac{0.7 + 1.7}{2} = 1.2$$

نظراً اکسیژن یک اُکسند خیلی قوی است ولی در عمل خیلی آهسته روی مواد تأثیر می‌گذارد و بخصوص خاصیت اکسندگیش به PH بستگی دارد. بنابه مطالب گفته شده در فوق خاصیت اُکسندگی اکسیژن در محیط اسید به مراتب زیاده از محیط خنثی است.

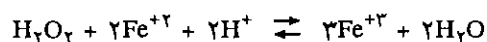
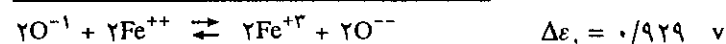
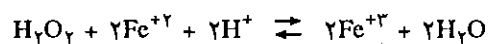
$$\varepsilon = \varepsilon_0 - 4 \times \frac{0.059}{4} \text{ PH} + \frac{0.059}{4} \log \frac{[O_2]}{[H_2O]^2}$$

ا) آب اکسیژنه

آب اکسیژنه یک آمفولیت است نظراً باید دیسموته شود. وجودش به علت سرعت کم دیسموتاسیونش می‌باشد، (باستثناء مادامی که در مجاور کاتالیزر است که در این حالت تجزیه‌اش به صورت انفجار می‌باشد). گاهی کاهنده‌ای است بسیار ضعیف زیرا $\varepsilon_0 = 0.7 \text{ volt}$ و فقط اکسندهای خیلی قوی می‌توانند آن را اکسیده کنند مثلاً:

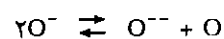
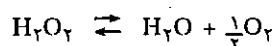


گاهی اکسندهای است نظراً خیلی قوی زیرا $\varepsilon_0 = 1.7 \text{ V}$ با وجود این خیلی به آهستگی تأثیر می‌گذارد، فقط با کاهنده کافی که پتانسیل استاندارد آنها $\varepsilon_0 < 1.7$ است بخوبی عمل می‌کند.

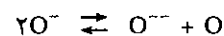
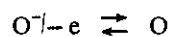
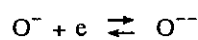


(b) دیسموتاسیون Dismutation

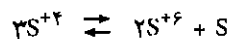
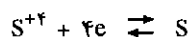
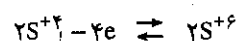
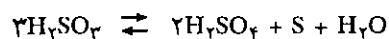
اتمهای یک جسم اکسند می‌توانند در بعضی شرایط الکترونیایی بین خود تعویض کنند، بنابراین بعضی از اتمهای این جسم اکسید می‌شود و بعضی کاهشده، به این جسم آمفولیت گویند و عمل را دیسموتاسیون نامند.



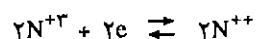
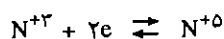
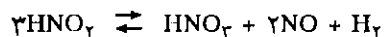
دو اتم اکسیژن آب اکسیژنه که درجه اکسیداسیون آنها $2 \times \text{O}^{-1}$ است تبدیل می‌شود به یک اتم اکسیژن با درجه اکسایش O^{-2} و اکسیژن آزاد با درجه اکسایش صفر (O) بنابراین می‌توان چنین نوشت:



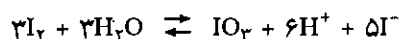
مثال:

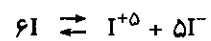
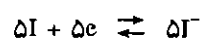
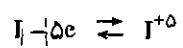


مثال دیگر:

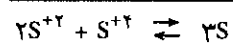
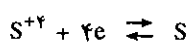
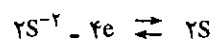


و یا مثالی دیگر:





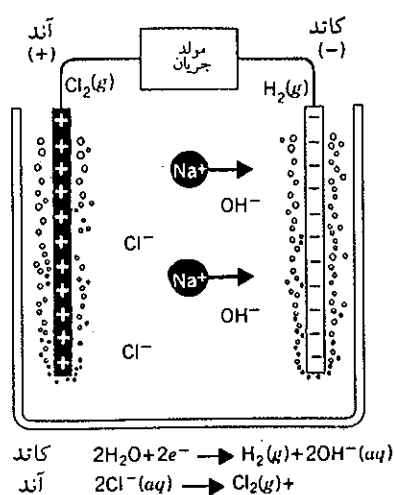
و نیز ممکن است درجه اکسایش ترکیبی بر اثر دیسموتاسیون به حد وسط درجه بالاتر و پایین تر برسد.



۹-۲ الکترولیز

الف) الکترولیز محلولهای آبی

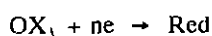
الکترولیز از نظر لغوی یعنی تخریب یک مولکول به وسیله جریان الکتریکی. محلول یا ترکیبی را که می‌خواهند الکترولیز کنند در ظرفی ریخته و در داخل ظرف دو الکترود می‌گذارند (پلاتین یا طلا یا نقره و یا گرافیت) و دو انتهای الکترودها را به مولد جریان مستقیمی (و یا متناوب عبور داده شده از یک دستگاه یکسوکننده) متصل می‌کنند. بعضی اوقات دستگاههای اندازه‌گیری جریان در مدار نصب می‌کنند، آمپر متر، میلی آمپر متر و یا ولت متر و میلی ولت متر. الکترود منفی کاتد و الکترود مثبت آند بوده و الکترون از آند به کاتد در خارج در جریان است.



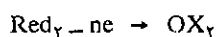
شکل (۹-۱۷) نمودار یک ظرف الکترولیز

ب) مهاجرت یونها

اختلاف پتانسیل دو سر مولد به وسیله الکترودها در محلول یک میدان الکتریکی بوجود می‌آورد. یونهای موجود در داخل میدان به سوی الکترودهای مخالف خود می‌روند. کاتیونها به سوی کاتد و آنیونها به سوی آند. کاتد که غنی از الکترون است کاتیونها را که بار مثبت دارند به سوی خود می‌کشد. کاتیونها که فرم اکسیده هستند در مجاورت کاتد کسب الکترون کرده و خود به صورت فرم کاهیده درمی‌آیند.



برعکس آند میل به جذب الکترون دارد لذا آنیونها را که بارشان منفی است به سوی خود می‌کشد. آنیونهایی که فرم کاهیده عنصر یا ترکیب هستند به سوی آند رفته و در مجاورت آند الکترون خود را از دست می‌دهند لذا اکسیده می‌گردند.



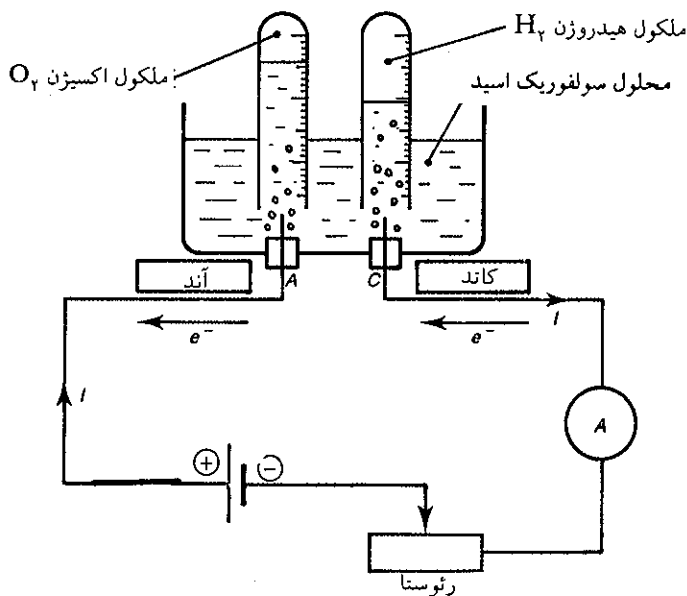
در مجاورت هر کدام از الکترودها شدت تعویض یونها برابر با شدت جریان عبور کرده از مدار است.

(b) الکترولیز آب

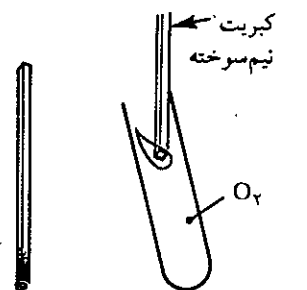
آب خالص جریان الکتریکی را بخوبی هدایت نمی‌کند، بنابراین نمی‌توان آنرا الکترولیز نمود. با وجود این اگر قدری سولفوریک اسید، سدیم هیدروکسید و یا برخی از نمکها نظیر سدیم سولفات و یا کلرید فلزات را به آب اضافه کنیم هادی جریان شده و می‌توان محلول حاصل را الکترولیز نمود. پس از افزایش یکی از ترکیبات نام برده چگونگی الکترولیز محلول را مطالعه می‌کنیم.

(c) الکترولیز محلول سولفوریک اسید:

دستگاهی مطابق شکل (۹-۱۸) تهیه نموده و به کمک سولفوریک اسید PH محلول را برابر با یک تنظیم کرده و الکترودهای پلاتینی را به مولدی با نیروی محرکه الکتریکی ۶ ولت وصل می‌کنیم. حبابهای گاز از اطراف کاتد و آند خارج می‌شوند. موقعی که به اندازه کافی گاز در لوله‌ها جمع شد. جریان را قطع کرده و حجم گازهای داخلی لوله‌ها را با هم مقایسه می‌کنیم. حجم گاز متصاعد شده در کاتد دو برابر حجم گاز متصاعده در آند است.



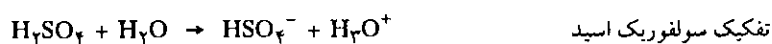
شکل (۹-۱۸) الکترولیز محلول سولفوریک اسید با $PH=1$



کبریت نیم سوخته در اکسیژن مجدداً مشتعل می‌شود

اگر کبریت روشنی را به لوله کاتدی نزدیک کنیم صدای انفجاری بلند خواهد شد و نیز اگر کبریت نیم سوخته‌ای را که هنوز سرخی آتش زغال بر روی آن دیده می‌شود به داخل لوله دیگر وارد کنیم، کبریت نیم سوخته مجدداً مشتعل می‌شود. بنابراین لوله‌ای که در کاتد بوده محتوی هیدروژن و لوله دیگر محتوی اکسیژن است.

(d) واکنشهایی که در محلول انجام می‌گیرد



در کاتد یا الکتروود منفی تولید هیدروژن به علت کاهش یون هیدرونیوم (H_3O^+) است.

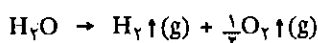


الکترون لازم برای این عمل همانگونه که در شکل دیده می‌شود از طریق مدار الکتریکی و به وسیله مولد تأمین شده است.

در آند یا الکتروود مثبت هر مولکول آب دو الکترون از دست داده و تخریب می‌شود.



در واقع در هر ثانیه تعداد الکترونهايي که در آند تولید می‌شود دقیقاً برابر با تعداد الکترونهاي مصرف شده در کاتد است^۱. جمع جبری واکنش (۱) و (۲) تخریب و یا تجزیه مولکول آب را مشخص می‌کند.



باید اضافه کرد که این واکنش برخلاف طبیعت فراورده‌ها بوده و لذا گرماگیر است و انرژی لازم برای تخریب مولکول از طریق مولد جریان برق تأمین شده است. حال چگونگی واکنشهای دیگر را در محلول بررسی می‌کنیم. در محلول علاوه بر مولکولهای آب یونهای H_3O^+ و SO_4^{2-} و HSO_4^- (یا $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) نیز وجود دارند.

(A) کاهنده‌هایی که در آند می‌توانند در محیط اسیدی اکسیده شوند^۱:



(B) اکسنده‌هایی که می‌توانند در کاتد کاهیده شوند:

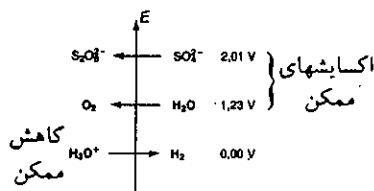


ممکن است بتوان در یک واکنش شیمیایی یونهای سولفات را کاهش داده و مبدل به SO_2 نمود ولی این واکنش از یک سو، بسیار کند و از سوی دیگر امکان انجام آن در حین الکترولیز آب در چنین شرایطی غیرممکن است و در عمل تاکنون اتفاق نیافتاده است. بنابراین در کاتد تنها واکنشی که اتفاق می‌افتد همانا کاهش یون هیدرونیوم می‌باشد. و اما در مورد واکنشهای آندی پتانسیل زوج‌ها را برحسب ارزش صعودی آنها در جدول

۱. این الکترونها به وسیله مدار به درون مولد (پیل) رفته و در آنجا واکنش اکسایش در داخل پیل انجام می‌دهند و به تدریج پیل تخلیه می‌شود

۲. توجه کنید پتانسیل‌ها برحسب محیط اسید، محیط خنثی و یا محیط قلیایی متفاوت از هم هستند.

مقابل می نویسیم:



با توجه به این جدول، مشاهده می شود که آب با پتانسیل ۱/۲۳ ولت راحت تر از یونهای SO_4^{2-} اکسید می شود. عملاً نیز در جریان الکترولیز متوجه شدیم که اکسیژن در آند متصاعد می شود بنابراین تعریفی عمومی از آن استخراج می کنیم

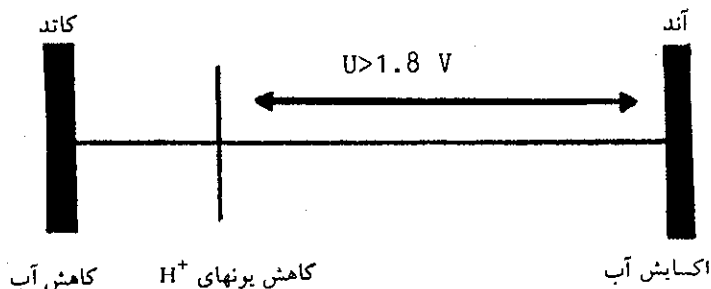
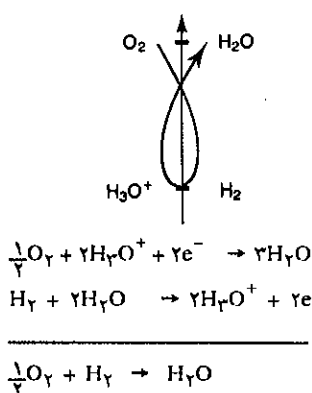
در واقع در آند ترکیبی اکسید می شود که پتانسیل کمتری دارد

یادآوری مهم: طبق قاعده ۷ و با توجه به جدول فوق واکنش خود بخودی که قاعدتاً باید انجام گیرد واکنش ترکیب اکسیژن و هیدروژن باهم و تولید آب است. ولی در اینجا واکنش به وسیله الکترولیز و به کمک نیروی محرکه مولد بر مولکولها و یونها اجبار می شود. با وجود این واکنشی ساده تر انجام خواهد گرفت که نیروی محرکه کمتری لازم داشته باشد. در این الکترولیز واکنش $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2$ با پتانسیل $\varepsilon_0 = 1/237$ راحت و سریعتر انجام می گیرد.

درواقع پتانسیل اکسایش یون سولفات بیشتر است و امکان انجام آن در این شرایط کم است.

$$\varepsilon_0(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) < \varepsilon_0(\text{SO}_4^{2-} / \text{S}_2\text{O}_8^{2-})$$

در الکترولیز محلول سولفوریک اسید در کاتد یونهای هیدرونیوم کاهیده می شوند نه مولکول آب و در آند مولکول آب اکسید می شود و یون هیدرونیوم تولید می کند بنابراین غلظت اولیه تغییر نمی کند و نیز با توجه به شکل زیر نیروی محرکه کمتری مصرف می شود.

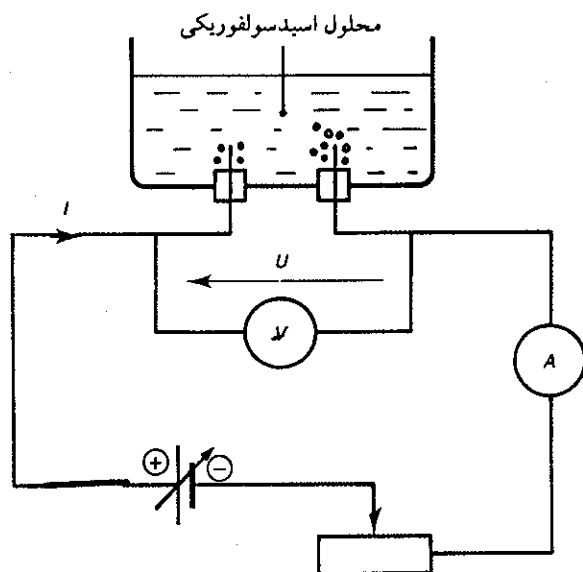


e) مشخصات الکتریکی دستگاه الکترولیز:

دستگاه الکترولیز را مطابق شکل (۹-۱۹) سوار کرده ولت متری در مسیر قرار می دهیم. دستگاه مولد می تواند ولتاژ پایدار ولی قابل تغییر بین ۰ تا ۶ ولت تولید کند. حال می خواهیم مشخصات تجربی $I = f(U)$ دستگاه الکترولیز را تعیین کنیم. تا زمانی که نیروی محرکه U کمتر از ۱/۸ ولت است حبابی در ظرف الکترولیز ظاهر نمی شود و شدت جریان از مدار عبور نمی کند بعد از ولتاژی که آنرا (ولت ۱/۸) $(E' \geq 1/8)$ نیروی محرکه مقاومت داخلی می نامیم جریان از مدار عبور کرده و حبابهای اکسیژن و هیدروژن در آند و کاتد ظاهر می شوند.

شدت جریان عبور کرده بعد از $1/8 < E$ به صورت خطی با زاویه ای نزدیک به ۷۵ درجه با محور طولها افزایش می یابد شکل (۹-۲۰). نیروی محرکه U در دو سر الکترودها برابر است با:

$$U = E' + rI$$

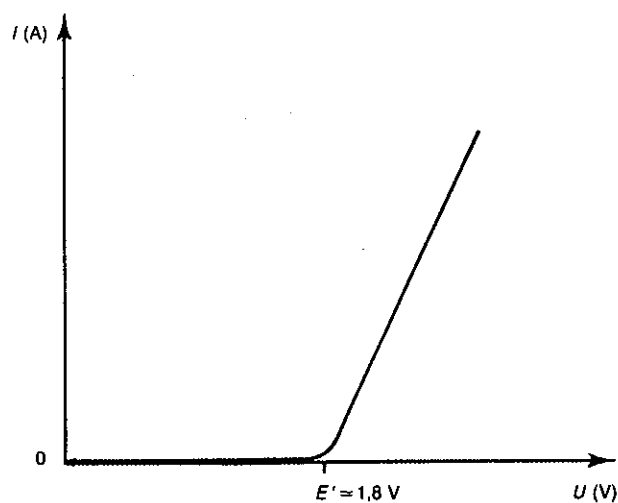


شکل (۹-۱۹) تعیین تجربی مشخصات دستگاه الکترولیز و شناخت تغییرات $I=f(U)$ دستگاه

موقعی I خنثی می‌شود که $U = E'$ باشد. در مورد این دستگاه $U = E' = 1/8$ ولت است یعنی نیروی محرکه‌ای بیشتر از $1/8$ ولت لازم است تا مقاومت داخلی دستگاه صفر شود. حال این نیروی محرکه را با پتانسیل نرمال زوج‌ها مقایسه می‌کنیم:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (O_2 / H_2O) - \varepsilon_0 (H_2O^+ / H_2O) = 1/23$$

$$U > E' > 1/23 \quad \text{ولت}$$



شکل (۹-۲۰) منحنی تغییرات $I=f(U)$

قاعده عمومی در تمام سیستمهای الکترولیز همین است نیروی محرکه وصل شده به دو الکتروود همیشه باید بیشتر و یا حداقل برابر با پتانسیل زوج‌هایی که در الکتروودها اکسیده و یا کاهیده می‌شوند باشد. در این حالت بخصوص (الکترولیز محلول سولفوریک اسید) اختلاف این دو در اثر کند بودن واکنش اکسایش آب در آند است.

$$\eta = E' - E \approx 0.6 \text{ V}$$

η را اضافه ولتاژ یا (Overvoltage) گویند.

f) الکترولیز محلول سدیم هیدروکسید (NaOH):

دستگاه الکترولیز مشابه حالت قبل است. غلظت محلول سدیم هیدروکسید معادل با یک مولار است ($\text{pH} = 14$). در این مورد نیز در کاتد گاز هیدروژن و در آند گاز اکسیژن متصاعد می‌شود و نسبت آنها نیز به هم $\frac{V_{H_2}}{V_{O_2}} = 2$ است.

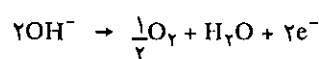
یونهای موجود در محلول عبارتند از Na^+ و OH^- و مولکول آب.

A) کاهنده‌هایی که می‌توانند در آند اکسید شوند عبارتند از:

$$\varepsilon_0(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V} \quad \text{زوج: اکسیژن در محیط اسید: آب}$$

$$\varepsilon_0(\text{O}_2 / \text{OH}^-) = 0.39 \text{ V} \quad \text{زوج: اکسیژن / هیدروکسید}$$

بنابراین چون محیط قلیایی است زوج O_2/OH^- جانشین زوج $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ می‌شود زیرا نیروی محرکه کمتری برای اکسید شدن آن لازم است. واکنشی که در آند رخ می‌دهد.



B) اکسنده‌هایی که می‌توانند در کاتد کاهیده شوند عبارتند از:

$$\varepsilon_0(\text{Na}^+ / \text{Na}) = -2.71 \text{ V} \quad \text{زوج: یون سدیم / سدیم فلزی}$$

$$\varepsilon_0(\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2) = 0.84 \text{ V} \quad \text{زوج: آب / هیدروژن}$$

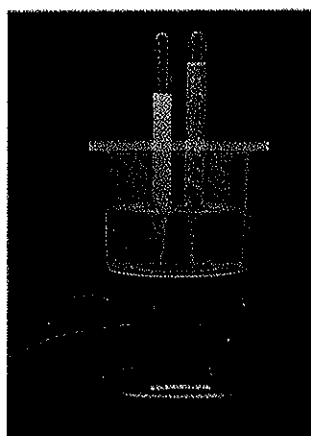
اگر پتانسیل‌ها را برحسب پتانسیل صعودی آنها به صورت جدول مقابل بنویسیم، مشاهده می‌کنیم که آب با پتانسیل ۰/۸۴ ولت راحت‌تر از سدیم کاهیده می‌شود و تجربه نشان می‌دهد که گاز هیدروژن فقط در کاتد متصاعد می‌شود. بنابراین تعریفی عمومی از آن استخراج می‌کنیم:

در واقع در کاتد جسمی کاهیده می‌شود که پتانسیل بیشتری داشته باشد

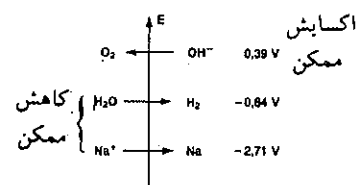


$$\varepsilon = \varepsilon_0(\text{O}_2 / \text{OH}^-) - \varepsilon_0(\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2) = 0.39 - (-0.84) = 1.23 \text{ V}$$

باز در این حالت نیز باید توجه داشت که واکنش خود بخود عکس این واکنش است. در

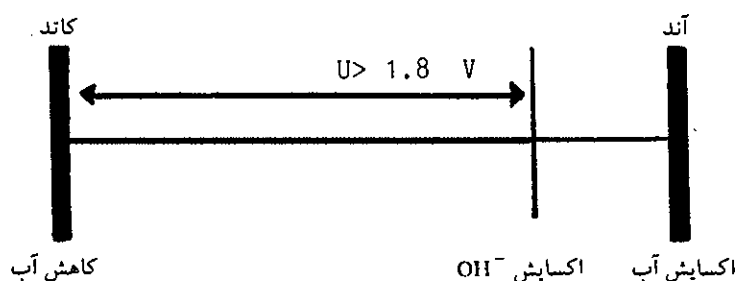


یک دستگاه الکترولیز آب که برای مطالعه چگونگی الکترولیز محلولها به کار برده می‌شود.



پدیده الکترولیز به کمک نیروی محرکه مولد عناصر یا ترکیبات را اجباراً اکسید و یا کاهش می‌کنیم بنابراین واکنشهایی ساده‌تر انجام می‌گیرند که نیروی محرکه کمتری لازم داشته باشند.

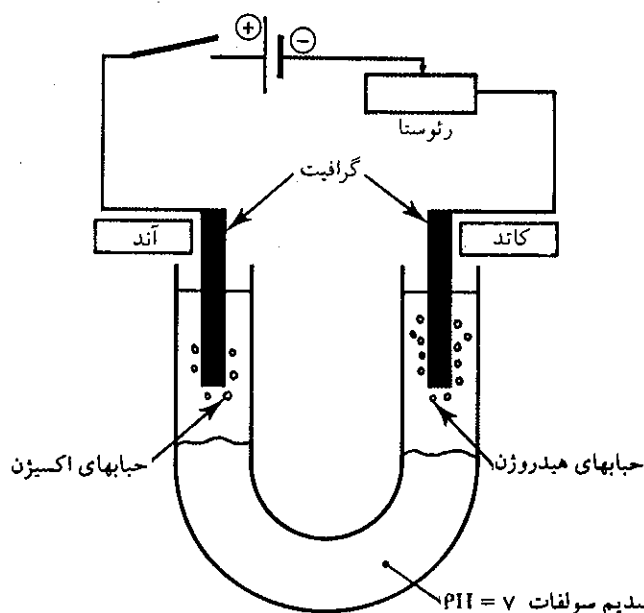
در الکترولیز محلول سدیم هیدروکسید در آند (OH^-) مصرف می‌شود ولی در کاتد به همان اندازه (OH^-) تولید می‌شود، پس غلظت اولیه هیدروکسید تغییر نمی‌کند و نیز با توجه به شکل زیر به علت اکسید شدن یون (OH^-) در آند نیروی محرکه کمتری از اکسایش آب لازم است.



در این حالت نیز اگر تغییرات شدت جریان را برحسب نیروی محرکه پیل مشخص کنیم تجربه نشان می‌دهد که $U \geq 1/8$ ولت است.

g) الکترولیز محلول سدیم سولفات در محیط خنثی:

دستگاه الکترولیز را این بار به صورت لوله‌ای به شکل U انتخاب می‌کنیم و در آن محلول یک مولار سدیم سولفات با $PH = 7$ وارد می‌کنیم. در اطراف آند و کاتد چند قطره معرف B.B.T اضافه نموده و الکترودها را به مولدی با نیروی محرکه ۶ ولت وصل می‌کنیم شکل (۹-۲۱).



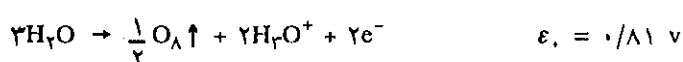
شکل (۹-۲۱) الکترولیز محلول سدیم سولفات در محیط خنثی در آند محلول اسیدی است و در کاتد محلول بازی می‌باشد ولی بعد از اختلاط محلول همواره خنثی باقی می‌ماند.

مانند حالات قبل گاز هیدروژن در کاتد و گاز اکسیژن در آنده به صورت حبابهایی خارج می‌شوند. در اطراف آنده محلول اسیدی است و معرف B.B.T رنگ زرد خواهد داشت ولی در کاتد محلول قلیایی است و رنگ معرف آبی می‌باشد. با وجود این اگر در پایان الکترولیز الکترودها را خارج کرده و محلول را در پشتر تمیزی ریخته و به هم بزنیم محلول خنثی خواهد بود و رنگ سبز B.B.T که حالت خنثی را نشان می‌دهد ظاهر می‌شود. زیرا در کاتد و آنده غلظت OH^- و H_3O^+ با هم برابر و بعد از بهم زدن با هم ترکیب شده و آب تولید می‌شود:

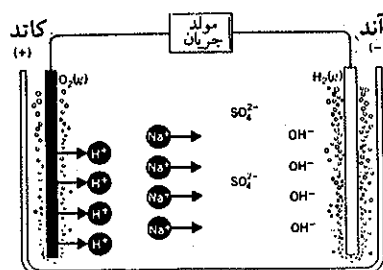


یونهای موجود در محلول عبارتند از: SO_4^{2-} و Na^+ و SO_4^{2-}

(A) اکسایش‌های ممکن در آنده با توجه به اینکه محیط قلیایی است عبارتند از:



(B) کاهش ممکن در کاتد عبارتند از:



مهاجرت یونها در الکترولیز سدیم سولفات

تجربه نشان می‌دهد که در آنده اکسیژن و در کاتد هیدروژن تولید شده و به علاوه محلول در حوالی کاتد قلیایی و در حوالی آنده اسیدی است. لذا باید گفت که مولکولهای آب هستند که هم اکسیده و هم کاهش شده‌اند با توجه به جدول مقابل و تعریفی که در دو حالت قبل نمودیم:

می‌توان نتیجه کلی برای غالب الکترولیزها بدست آورد:

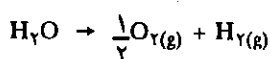
ترکیبی در کاتد کاهش می‌شود که پتانسیل بیشتری داشته باشد. برعکس ترکیبی در آنده اکسید می‌شود که پتانسیل کمتری داشته باشد.

پس واکنشهای انجام گرفته عبارتند از:

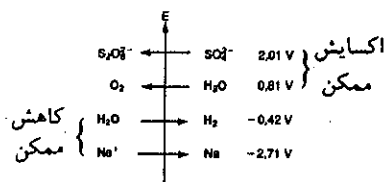


$$\varepsilon = \varepsilon_0 (\text{H}_2\text{O} / \text{O}_2) - \varepsilon_0 (\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2) = 0.81 - (-0.42) = 1.23 \text{ V}$$

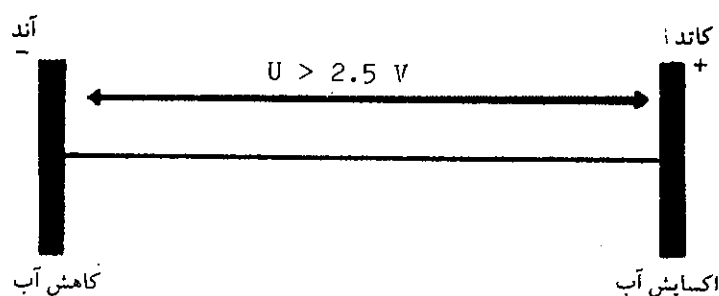
بعد از بهم زدن محلول H_3O^+ و OH^- با هم ترکیب می‌شوند بنابراین بعد از حذف آنها جمع جبری واکنش فوق عبارتست از:



اگر مانند حالات قبل پتانسیل تجربی را در مورد محلول سدیم سولفات اندازه بگیریم مشاهده خواهیم کرد که $U \geq 2/5$ ولت است. زیرا در این شرایط در آنده آب اکسید می‌شود و



در کاتد آب کاهیده می‌گردد و به علت کند بودن این دو واکنش مقاومت درونی E' بیشتر از حالات قبل است.



به‌طور نظری نیروی محرکه لازم برای الکترولیز آب $\varepsilon = 1/23$ ولت می‌باشد و اضافه ولتاژ یا η نیروی محرکه لازم را دو برابر می‌کند.

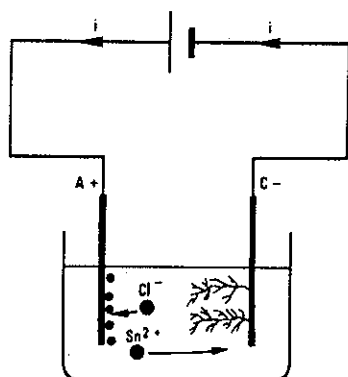
$$U = \varepsilon + \eta = 1/23 + 1/27 = 2/5 \text{ ولت} \quad \eta \cong 1/27 \text{ v}$$

ب) الکترولیز محلولهایی که خودشان الکترولیز می‌شوند که ما آنها را الکتروفعال گوییم

ترکیباتی چون سولفوریک اسید، سدیم هیدروکسید و سدیم سولفات که در سه حالت قبل به کار برده شدند الکترولیتهای بی تفاوت بودند. خود آنها مصرف نشده بلکه وسیله‌ای بودند برای الکترولیز آب. ترکیباتی دیگر نظیر قلع کلرید، مس سولفات و یا سدیم کلرید الکتروفعال هستند و در هنگام الکترولیز خودشان تخریب می‌شوند.

ا) الکترولیز قلع کلرید (SnCl_2) در محیط اسیدی:

دستگاه الکترولیزی متشکل از دو الکترود مانند دستگاههای قبل انتخاب نموده و درون آن محلول یک مولار قلع کلرید در محیط اسیدی وارد می‌کنیم. بعد از مدتی مشاهده می‌شود که فلز قلع به صورت ذرات بسیار ریزی در کاتد مشابه شاخ و برگ درخت انباشته شده و گاز کلر در آند متصاعد می‌شود شکل (۹-۲۲).

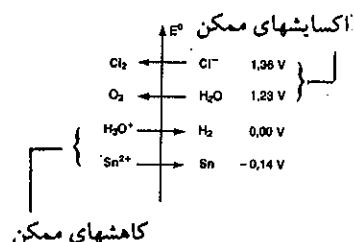
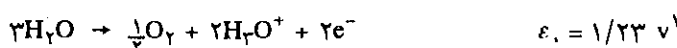


شکل (۹-۲۲) نموداری از ظرف الکترولیز قلع کلرید و تشکیل قلع فلزی در کاتد به صورت شاخه‌های درخت.

ترکیبات موجود در محلول: علاوه بر مولکول آب یونهای Sn^{2+} ، Cl^- و H_3O^+ در محلول وجود دارند.
(A) کاهش ممکن در کاتد:



(B) اکسایش‌های ممکن در آند با توجه به اینکه محیط اسیدی است عبارتند از:



با توجه به جدول مقابل و بنابه تعریف عمومی که در سه حالت قبل بیان شد قاعدتاً در آند زوجی اکسید می‌شود که پتانسیل کمتری دارد و در کاتد زوجی کاهش می‌شود که پتانسیل بیشتر دارد یعنی: $(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2)$ در آند و $(\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2)$ در کاتد (ولی در اینجا نتایج تجربی با پیش‌بینی نظری مطابقت ندارد و عملاً مشاهده می‌شود که قلع در کاتد و گاز کلر در آند تولید می‌گردد. تفسیر این پدیده بسیار ساده است. اولاً پتانسیل زوج‌ها در آند و در کاتد نزدیک به هم و ثانیاً همانطور که در سه حالت قبل دیدیم واکنشهای اکسایش و کاهش آب کند می‌باشند. در عمل می‌بایستی اضافه ولتاژ $0/6$ ولت (اگر مربوط به اکسایش و کاهش تنها باشد) و $1/2$ ولت (در مورد هر دو حالت) برای از بین بردن نیروی مقاومت داخلی سیستم بدهیم.

اگر به دستگاه الکترولیز نیروی محرکه‌ای تصاعدی وصل کنیم مشاهده می‌شود که الکترولیز قلع کلرید به ازاء ارزش $1/6 \cong U$ ولت شروع می‌شود. بنابراین حد مقاومت داخلی دستگاه $E^0 = 1/6 \text{ v}$ است. این ارزش قدری بیشتر از ارزش زوج‌هایی است که در آند و کاتد اکسید و کاهش می‌شوند:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \text{Cl}_2 / \text{Cl}^- - (\varepsilon_0 \text{Sn}^{2+} / \text{Sn})$$

$$\varepsilon = 1/36 - (0/14) = 1/5 \text{ v}$$

نیروی محرکه‌ای که دستگاه لازم دارد قدری بیشتر از این مقدار یعنی $1/6$ ولت است. در عوض در این ولتاژ آب نه اکسید می‌شود و نه کاهش می‌یابد زیرا برای آب:

$$\varepsilon_0 + \eta = 1/8 \text{ v} \quad (\text{اکسایش یا کاهش}) \quad (\text{در محیط اسیدی یا بازی})$$

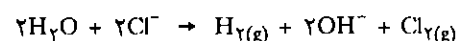
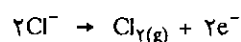
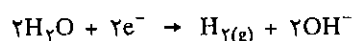
$$\varepsilon_0 + 2\eta = 2/5 \text{ v} \quad (\text{اکسایش و کاهش}) \quad (\text{در محیط خنثی سدیم سولفات})$$

(b) الکترولیز سدیم کلرید:

در فصل هفتم به کمک اشکال (۷-۷) و (۷-۹) در حال مذاب و در حالت محلول الکترولیز سدیم کلرید بررسی شد در اینجا فقط پتانسیل زوج‌ها را داده و از آن نتیجه‌گیری می‌کنیم:

۱. در محیط اسید $\varepsilon_0 = 1/23$ ولی در محیط خنثی $\varepsilon_0 = 0/81$ است.

الکترولیز سدیم کلرید مذاب همانگونه که در فصل هفتم مطالعه شد عبارتست از تخریب کامل مولکول NaCl است زیرا در محیط فقط یونهای Na^+ و Cl^- وجود دارند. سدیم در کاتد کاهیده و یون کلر در آند اکسید می‌شوند. ولی در مورد محلول سدیم کلرید در آب پیش‌بینی نظری بنابه جدول پتانسیل زوجها، باید اکسایش و کاهش آب باشد. ولی در عمل به همان دلائلی که در مورد قلع گفته شد چون اکسایش کلر با پتانسیل $1/36$ ولت راحت‌تر از پتانسیل عملی اکسایش آب $E' = \varepsilon_0 + \eta = 1/8$ ولت است. لذا عملاً برخلاف پیش‌بینی نظری کلر است که در آند اکسید می‌شود و در کاتد همان کاهش آب و تولید یونهای OH^- و آزاد شدن گاز هیدروژن است. بنابراین طبق واکنشهای داده شده در زیر عملاً الکترولیز سدیم کلرید منجر به تولید سه فراورده مهم گاز کلر (Cl_2)، سدیم هیدروکسید (NaOH) و گاز هیدروژن (H_2) می‌شود که در صنعت مصرف زیاد دارند



(c) الکترولیز مس سولفات:

(A) در سلول الکترولیز محلول اسیدی مس سولفات (Cu^{++} و SO_4^{--}) وارد کرده و دو الکتروود پلاتینی در داخل محلول قرار می‌دهیم، سپس دو الکتروود را به مولدی وصل می‌نماییم. اگر نیروی محرکه الکتریکی مولد کمتر از یک ولت باشد هیچ چیز در محلول تغییر نخواهد کرد، ولی اگر نیروی محرکه الکتریکی مولد بیشتر از یک ولت باشد، مشاهده می‌کنیم که در کاتد رسوب قرمز رنگی ظاهر و حال آنکه از اطراف آند حبابهای اکسیژن خارج می‌شود.

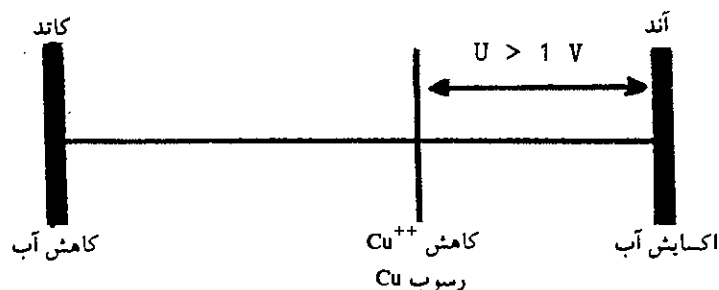
واکنشی که در آند اتفاق می‌افتد عبارتست از اکسایش آب، در صورتی که در کاتد کاهش یونهای Cu^{++} صورت می‌گیرد.

با توجه به جدول مقابل و تعریفی که در سه حالت قبل نمودیم:

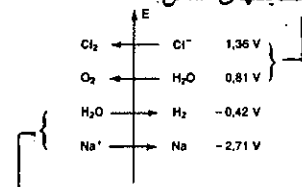
نیروی محرکه الکتریکی نظری مولد باید برابر با:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) - \varepsilon_0 (\text{Cu}^{++} / \text{Cu})$$

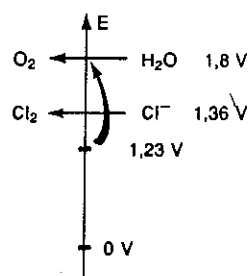
$$\varepsilon = 1/23 - 0/34 = 0/89 \text{ V}$$



اکسایشهای ممکن

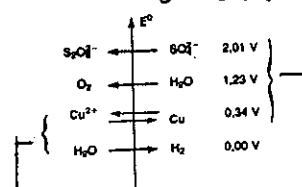


کاهشهای ممکن



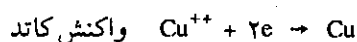
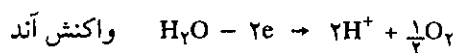
یون کلر با پتانسیل $1/36$ ولت ساده‌تر از آب با پتانسیل $1/8$ ولت، اکسید می‌شود.

اکسایشهای ممکن



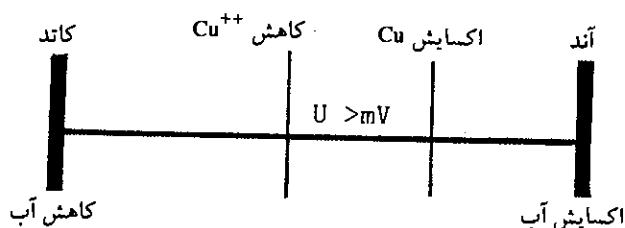
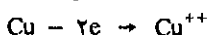
کاهشهای ممکن

بنابراین واکنش‌های ممکن در آند و کاتد باید به صورت زیر باشند و پتانسیل عملی الکترولیز $U > ۱$ ولت است.

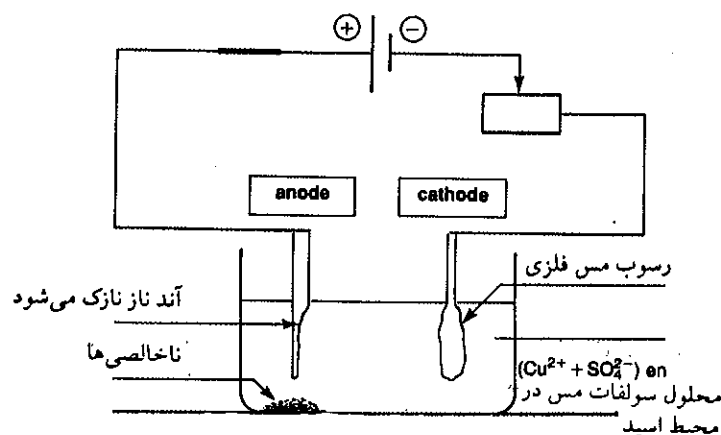


یونهای Cu^{++} اکسندۀ تر از آب هستند لذا کاهیده می‌شوند. همین آزمایش را تکرار کرده فقط این بار آند را عوض می‌کنیم و به جای آن میله‌ای از فلز مس قرار می‌دهیم.

در این حال مشاهده می‌کنیم که چند میلی ولت اختلاف پتانسیل فقط کافی است که واکنش گفته شده در فوق تکرار شود، با این اختلاف که در کاتد رسوبی از مس تشکیل می‌شود در صورتی که آند مسی اکسیده شده و به صورت کاتیون وارد در محلول می‌شود.



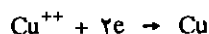
اتمهای مس کاهندۀ تر از آب هستند لذا اکسیده می‌شوند. در این حال غلظت یونهای Cu^{++} تغییر نخواهد کرد زیرا همان اندازه که از آند مسی حل شده به همان اندازه در کاتد فلز مس رسوب کرده است، درست مثل اینکه به مرور زمان اتمهای مس آند محل خود را تغییر داده و در روی کاتد رسوب کرده‌اند (شکل ۲۳-۹).



شکل (۲۳-۹) تخلیص مس ناخالص بوسیله الکترولیز در محلول مس سولفات در محیط سولفوریک اسید.

از همین اصل برای تخلیص فلزات ناخالص استفاده می‌کنند. بدین معنی که در صنعت برای تهیه مس خیلی خالص، مس ناخالص را به صورت الکترودی داخل در محلول مس سولفات کرده و الکتروود دیگر را از گرافیت و یا پلاتین انتخاب می‌نمایند بعد از متصل کردن دو الکتروود به دستگاه مولدی، مس فلزی خالص را که در روی الکتروود پلاتینی رسوب کرده است جدا می‌نمایند.

پ) قانون کمی الکترولیز یا قانون فاراده



برای الکترولیز محلول مس سولفات باید دو الکترون به کاتیون Cu^{++} بدهیم تا مس فلزی در کاتد رسوب کند. حال مسأله مورد نظر ما به وجود آوردن قانونی در مورد تعیین مقدار الکتریسیته لازم برای الکترولیز مقدار مشخصی از کاتیون Cu^{++} یا هر الکترولیت دیگر است. مقدار الکتریسیته لازم را می‌توان به سهولت اندازه گرفت. اگر i شدت جریان دستگاه مولد الکتریسیته در زمان t باشد، مقدار الکتریسیته مصرف شده در زمان dt برابر است با:

$$dq = idt$$

$$q = \int_{t_1}^{t_2} idt$$

$$q = i(t_2 - t_1) \quad \text{اگر شدت جریان ثابت باشد.}$$

q عبارتست از کولن (یک کولن برابر است با جریانی بشدت یک آمپر در ثانیه) اگر واکنش یک الکتروود را به صورت عمومی و به فرم زیر نشان دهیم:



این واکنش به ما نشان می‌دهد که برای تبدیل یک مولکول (یا یک یون) از جسم اکسنده OX به یک مولکول (یا یک یون) دیگر که شکل کاهیده دارد ne الکترون لازمست، اگر یک دستگاه مولد الکتریسیته n الکترون در حوالی کاتد به یک یون و یا یک مولکول (OX) اکسنده بدهد، یک یون و یا یک مولکول از فرم (Red) کاهیده بوجود خواهد آمد، بنابراین تعداد الکترون لازم برای تبدیل یک مول از فرم اکسیده (OX) به فرم کاهیده برابر است با $n.N$ که در آن N عدد آووگادرو است یعنی:

$$n \times 6/03 \times 10^{23} \quad \text{تعداد الکترون}$$

و یا مقدار الکتریسیته لازم عبارتست از:

$$n.N.e = n \times 6/03 \times 10^{23} \times 1/6 \times 10^{-19} = n \cdot 96500 \quad \text{کولن الکتریسیته}$$

مقدار ۹۶۵۰۰ کولن را یک فاراد گویند و به F نمایش می‌دهند.

از طرف دیگر وزن (P) فرم کاهیده (Red) متناسب است با مقدار الکتریسیته مصرف شده و جرم اتمی یا مولکولی فرم اکسنده (OX).

گفتیم که برای ایجاد یک مول (M) از فرم کاهیده (Red) $n.F$ فاراد الکتریسیته لازم است، پس برای ایجاد P گرم از این فرم چقدر الکتریسیته لازم است؟

$$q = \frac{n.F.P}{M} \quad \text{مقدار الکتریسیته لازم برای رسوب P گرم از جسم}$$

وزن رسوب حاصل در کاتد

$$P = \frac{q.M}{n.F}$$

(a) محاسبه حجم گاز در الکترولیز آب

فراورده‌های الکترولیز متناسب با مقدار الکتریسته‌ایست که در زمان الکترولیز از مدار عبور کرده. فرض کنیم جریانی به شدت $I = 200 \text{ mA}$ در مدت ۱۰ دقیقه از ظرف الکترولیز محتوی محلول سولفوریک اسید عبور می‌نماید حجم گازهای جمع شده را در شرایط استاندارد به نحو زیر می‌توان حساب کرد. مقدار الکتریسته مصرفی عبارتست از:

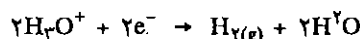
$$q = I \times t = 200 \times 10^{-3} \times 10 \times 60 = 120 \text{ کولن}$$

تعداد مولهای الکترون متناسب با این بار را حساب می‌کنیم. یک مول الکترون در واقع همانطور که گفتیم برابر با یک فاراد یعنی حاصلضرب قدر مطلق بار الکترون در عدد آووگادرو است یعنی کولن $F = 96500$

بنابراین تعداد مولهای الکترون منتقل شده در حین الکترولیز آب عبارتست از:

$$n = \frac{q}{F} = \frac{120}{96500} = 1/24 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

حال محاسبه حجم فراورده‌های الکترولیز.



یعنی یک مول الکترون نیم مول گاز هیدروژن تولید می‌کند:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{ne}{2} = \frac{1/24 \times 10^{-3}}{2}$$

$$n_{\text{H}_2} = 6/2 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

و چون هر مول گاز 22400 سانتیمتر مکعب حجم دارد لذا حجم هیدروژن حاصل در شرایط استاندارد عبارتست از:

$$V_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} \times 22400$$

$$V_{\text{H}_2} = 6/2 \times 10^{-4} \times 22400 \cong 14 \text{ cm}^3$$

و چون حجم اکسیژن نصف حجم هیدروژن است لذا $V_{\text{O}_2} = 7 \text{ cm}^3$

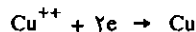
$$P = \frac{q.M}{n.F}$$

تمرین (۸-۹) برای رسوب یک گرم مس مقدار الکتریسته لازم را حساب کنید:

$$q = \frac{n.F.P}{M} = \frac{2 \times 96500 \times 1}{63/6} = 3000$$

$$M_{\text{Cu}} = 63/6$$

حل:



کولن الکتریسته لازم برای رسوب یک گرم مس در کاتد

معلومات عمومی

الکترولیز در مقیاس صنعتی

(۱) الکترولیز سدیم کلرید مذاب در صنعت:

آزمایشگاهی مطالعه کردیم. در شکل (۷-۷) دیدیم که یونهای سدیم به حالت مذاب الکترون جذب کرده و به صورت سدیم فلزی در اطراف کاتد جمع می‌شوند. یونهای کلر در آند الکترون از دست می‌دهند و

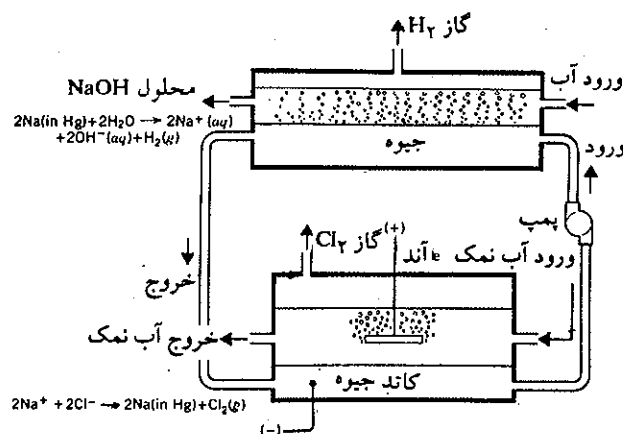
در فصل هفتم اصول الکترولیز سدیم کلرید را در مقیاس

مشیک به دو قسمت تقسیم شده است. در بالای کاتد نوعی فیلتر تشکیل شده از جسم خلل و فرج داری قرار گرفته (جنس این فیلتر از پنبه کوهی نسوز است amiante) و آند را از کاتد جدا می سازد. از این فیلتر فقط محلول عبور می نماید بنابراین گاز کلر تولید شده در آند به صورت حبابهایی در بالای این بخش که دیافراگم نامیده می شود ظاهر و از مجرای تعبیه شده در بالای ظرف خارج می شود. آند صفحه ای از گرافیت است که در قسمت فوقانی ظرف الکترولیز و در داخل محلول سدیم کلرید قرار دارد شکل (۲). از قسمت تحتانی دستگاه مخلوطی متشکل از سدیم کلرید و سدیم هیدروکسید (سود) به نسبت ۱۰ تا ۱۲ درصد خارج می شود که سپس سود را از سدیم کلرید جدا می سازند. عظمت سلولها را با توجه به کارگری که در مقابل سلولها ایستاده است مجسم کنید. با این روش در فرانسه ۱/۵ میلیون تن کلر و بیش از ۱/۷ میلیون تن سود در سال تهیه می کنند.



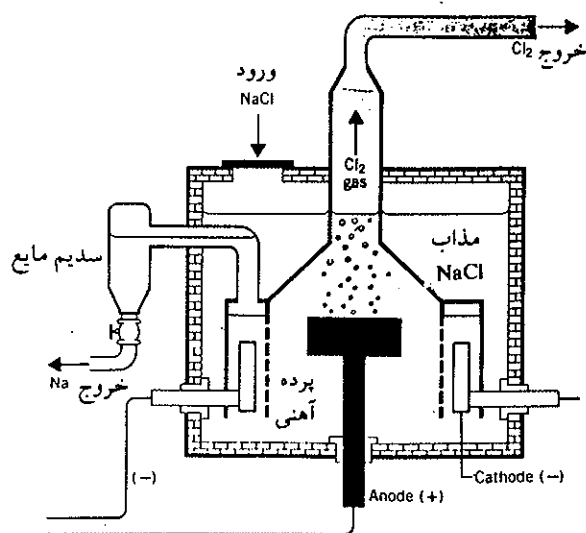
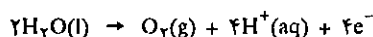
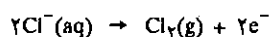
شکل (۳) کارخانه الکترولیز سدیم کلرید در فرانسه

روش دیگر برای تهیه سود و گاز کلر، الکترولیز آب نمک و کاربرد سلول الکترولیز با کاتد جیوه مایع است در این روش سود خالص تر به دست می آید. در شکل (۴) نموداری از یک سلول الکترولیز محلول



شکل (۴) نمودار سلول الکترولیز آب نمک در کاتدی از جیوه مایع. کلر گازی در آند تولید شده و بدون تماس با سدیم خارج می شود و سدیم در کاتد جیوه ای به وجود می آید و با آن ملقمه تشکیل می دهد.

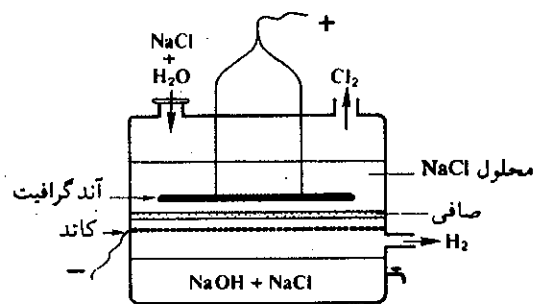
تبدیل به کلر گازی شده و در حوالی آن آزاد می شوند. کلر و سدیم فعالیت شیمیایی بسیار دارند و به مجرد تماس باهم، مجدداً مبدل به سدیم کلرید می شوند. لذا باید آند و کاتد کاملاً جدا از هم باشند. در صنعت برای الکترولیز سدیم کلرید مذاب کاتد و آند را به نحوی از هم جدا می سازند که فرآورده الکترولیز باهم تماس نداشته باشند. در شکل (۱) نموداری از دستگاه الکترولیز سدیم کلرید مذاب را داده ایم.



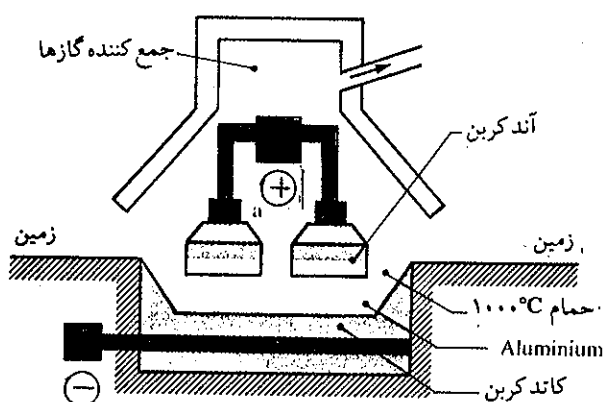
شکل (۱) نموداری از یک سلول الکترولیز سدیم کلرید مذاب

سدیم کلرید در صنعت:

۲) الکترولیز محلول سدیم کلرید: قسمت اعظم تولید جهانی کلر به وسیله الکترولیز محلول سدیم کلرید با روش دیافراگم گرم (Diaphragm cell) تهیه می شود. ظرف الکترولیز به وسیله کاتدی



شکل (۲) نموداری از یک واحد الکترولیز سدیم کلرید



شکل (۵) نموداری از چگونگی الکترولیز آلومینیم

مقدار زیاد در آب دریا وجود دارد. منیزیم موجود در آب دریا را به صورت هیدروکسید $Mg(OH)_2$ رسوب می‌دهند. سپس رسوب حاصل را در کلریدریک اسید حل کرده پس از خشک نمودن آنرا ذوب کرده و الکترولیز می‌نمایند. الکترولیز منیزیم کلرید شبیه سدیم کلرید مذاب است و منیزیم در کاتد و کلر در آند جمع می‌شود.



کاربرد آلومینیم

(۵) الکترولیز مس در صنعت:

استخراج مس از سنگ معدن آن به کمک کاهنده‌های معمولی به سهولت انجام می‌گیرد با وجود این ناخالصی‌هایی از قبیل طلا، نقره،

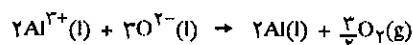
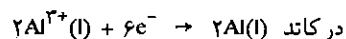
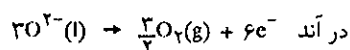
سدیم کلرید داده شده است. سدیم فلزی با جیوه آلیاژ (ملقمه) تشکیل می‌دهد ولی چون این آلیاژ در تماس با آب می‌باشد لذا سدیم که در سطح جیوه آلیاژ تشکیل داده است با آب ترکیب شده و سود می‌دهد.



ملقمه سدیم و جیوه به کمک پمپی به ناحیه‌ای در بالای سلول الکترولیز منتقل می‌شود و در آنجا با آب ترکیب شده و مبدل به سود می‌گردد. عیب این روش آلوده شدن آب با جیوه است که سمی می‌باشد و نیز قسمتی از گاز کلر در آند با یونهای OH^- ترکیب شد و یون هیپو کلریت و یون کلر تولید می‌نماید.

(۳) الکترولیز آلومینیم در صنعت

سالمی‌های متمادی آلومینیم فلز نادر و گران‌قیمتی بود زیرا به مقدار بسیار کم به کمک واکنشهای شیمیایی تهیه می‌شد. مثلاً کاهش ترکیبات آن به کمک سدیم فلزی میسر بود. تلاش در تهیه آن به روش الکترولیز مدتها ناموفق بود. زیرا از یک طرف الکترولیز محلول آن ممکن نیست چون آب ساده‌تر از آلومینیم (Al^{3+}) کاهیده می‌شود. الکترولیز کلرور مذاب $(AlCl_3)$ نیز به دو دلیل میسر نمی‌باشد چون اولاً در حالت مذاب آلومینیم به صورت یون نبوده و ثانیاً آلومینیم کلرید در دمای بالا فرار می‌باشد. الکترولیز آلومینیم به صورت اکسید مذاب Al_2O_3 نیز عملی نیست زیرا نقطه ذوب آن در حدود ۲۰۰۰ درجه سانتیگراد است. در سال ۱۸۸۶ دانشجوی ۲۲ ساله‌ای که در حال فارغ‌التحصیل شدن بود به نام شارل هال (Charles Hall)^۱ روشی برای الکترولیز آلومینیم اکسید (Al_2O_3) کشف کرد. مخلوطی از آلومینیم اکسید همراه با کریولیت Na_3AlF_6 تهیه کرده بود که در ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد ذوب می‌شد و بدین ترتیب توانست آنرا در یک ظرف آهنی به عنوان کاتد و الکترودهای زغالی به عنوان آند الکترولیز نماید شکل (۵). آند زغالی با اکسیژن حاصل ترکیب می‌شود و باید هر چند روز آنها را عوض نمود.



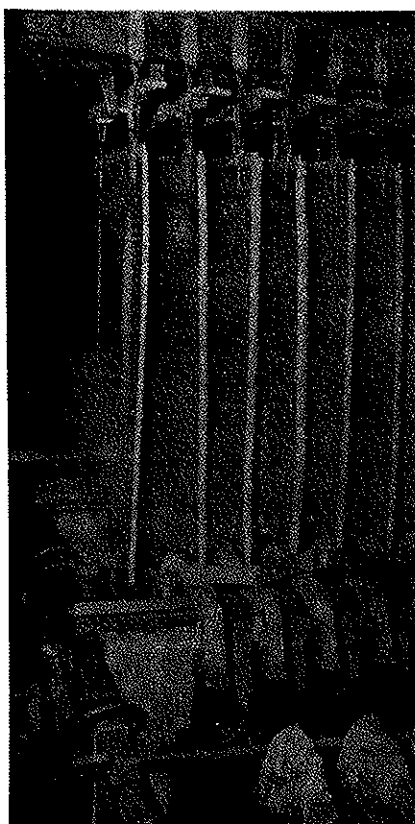
آلومینیم مذاب از قسمت پایین ظرف الکترولیز خارج می‌شود. امروزه به جای کریولیت، مخلوط سنتزی از NaF و CaF_2 را AlF_3 الکترولیز می‌کنند. با این مخلوط درجه ذوب پایین‌تر است و در ۹۷۰ درجه سانتیگراد ذوب می‌شود. مصرف برق در بهترین شرایط ۱۳۰۰۰ Kwh برای تهیه هرتن آلومینیم است.

(۴) الکترولیز منیزیم:

منیزیم فلزی است سبک و در صنعت مصرف بسیار دارد و نیز به

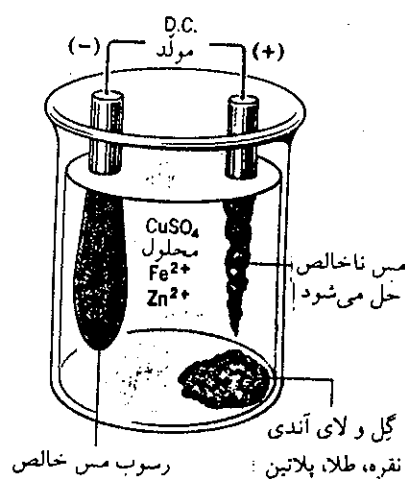
۱. Hall (Charles Martin) 1863-1914 آمریکا

کاتد تنها کاتیون مس الکترون جذب کرده و به صورت مس فلزی بر روی آن رسوب می‌کند و حال آنکه کاتیونهای آهن و روی در محلول باقی می‌مانند. از طرف دیگر چون پتانسیل آندر نیست که نقره، پلاتین و طلای موجود در مس ناخالص حل شوند لذا در حین انحلال مس در آند از آن جدا شده و در ته ظرف الکترولیز همانطور که در شکل (۶) ملاحظه می‌شود باقی خواهند ماند. مس رسوب شده بر روی کاتد ۹۹/۶۶ درصد خلوص دارد. این روش بسیار کم خرج است زیرا مقدار کیلووات ساعت برق مصرف شده به ازاء هر تن مس تولید شده نسبتاً کم می‌باشد.



سلول الکترولیز مس در صنعت.
عکس در مرقع بیرون آوردن کاتد از سلول گرفته شده است.

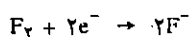
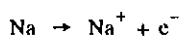
پلاتین، آهن و روی همراه مس هستند. الکترولیز مس در حضور محلول مس سولفات امکان تخلیص مس را به نحو بسیار مطلوب به دست می‌دهد. مس استخراج شده از سنگ معدن که خلوص آن تا ۹۹ درصد رسیده است را در آند قرار داده و کاتد نیز میله‌ای از مس خالص یا گرافیت می‌باشد در داخل سلول الکترولیز محلول اسیدی مس سولفات را وارد نموده. اختلاف پتانسیلی به دو الکتروود وصل می‌کنند. اختلاف پتانسیل را به تدریج اضافه کرده و سپس تا حد الکترولیز مس و فلزاتی نظیر آهن و روی تنظیم و ثابت نگه می‌دارند. مس، آهن و روی در آند الکترون از دست داده و به صورت کاتیون در محلول وارد می‌شوند در



شکل (۶) نمودار چگونگی تخلیص مس به وسیله الکترولیز

تمرینهایی از مبحث اکسایش و کاهش

مقدمه: به عنوان یادآوری باید گفت که اکسایش یعنی از دست دادن الکترون و کاهش بدست آوردن الکترون می‌باشد و البته طبیعی است که این دو عمل باید با یکدیگر توأم باشند. بعضی از آنها و یا یونها به سهولت یک یا چند الکترون از دست می‌دهند ولی این عمل در حضور آنها یا یونهای به‌وقوع می‌پیوندد که مایل به جذب الکترونها باشند یعنی جسم آکسند که خود در اثر این عمل کاهیده می‌شود. مثلاً سدیم به سهولت الکترون از دست می‌دهد و حال آنکه فلوئور به شدت الکترون جذب می‌نماید.



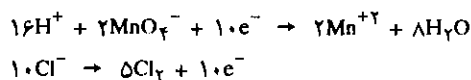
فلوئور الکترونگاتیوترین عناصر و هربار که در واکنشی شرکت می‌کند یک الکترون جذب می‌نماید و به عکس سدیم الکتروپوزیتر بوده هر بار که در واکنشی شرکت می‌کند یک الکترون از دست می‌دهد، ولی واکنشهای متعددی از اکسایش و کاهش می‌شناسیم که به این سهولت عمل انجام نمی‌گیرد. بنابراین برای اینکه واکنش تعادلی اکسایشی - کاهش به درستی نوشته شود باید دانست که سرنوشت جسم آکسند بعد از انجام واکنش چیست و چه وضعیتی دارد و

جدول (۹-۳) اکسندهای مهم و شکل کاهیده آنها

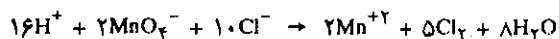
اکسنده	شکل کاهیده
$\text{MnO}_4^-(\text{S})$	Mn^{2+}
MnO_4^-	Mn^{2+}
NO_3^-	در محیط H^+ رقیق NO در محیط H^+ غلیظ NO_2
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Cr^{3+}
ClO_4^-	Cl^-
ClO_3^-	H_2O
ClO_2^-	
H_2O_2	
Cation (ظرفیت بالای کاتیون)	Cation (ظرفیت پایین کاتیون)
F_2	F^-
Cl_2	Cl^-
Br_2	Br^-
I_2	I^-

یادآوری - یونهای نیترات در محیط اسید رقیق ممکن است تبدیل به N_2 و یا حتی NH_4^+ شوند، برحسب رقت محیط و نوع کاهنده. در محیط خنثی یا قلیایی MnO_4^- مبدل به MnO_2 و یا بدل به $\text{MnO}(\text{OH})$ و یا MnO_4^{2-} می شود.

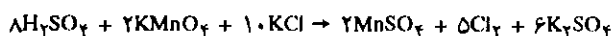
(د) عمل کاهش یا جذب تعداد صحیحی الکترون توسط اکسنده انجام می گیرد. بنابراین باید نیمه واکنش اول را در دو ضرب و دومین نیمه واکنش را در ده ضرب نمود.



از جمع جبری این دو رابطه واکنش مجموع حاصل می شود.

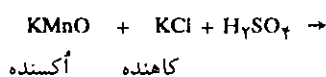


غالب اوقات لازم می آید که واکنش را به طور کامل نوشت، بنابراین باید کاتیونها همراه آنیون مربوطه خود نوشته شوند. اگرچه این آنیونها در واکنش وارد نمی شوند. و بالعکس در مورد آنیونهایی که در واکنش وارد می شوند باید کاتیون مربوطه آنها را به آنها اضافه نمود. بنابراین واکنش به صورت زیر نوشته می شود.



تمرین (۹-۹) اثر هیدروکلریک اسید را بر محلول پتاسیم بیکرمات بنویسید.

همینطور جسم کاهنده بعد از جذب الکترون چه شکلی دارد، در واقع جفت اکسنده و کاهنده را قبل از نوشتن فرمول و روابط مربوطه باید شناخت. بادر نظر گرفتن مثالی این موضوع بخوبی روشن می شود. به عنوان مثال اثر پتاسیم پرمنگنات را بر روی پتاسیم کلرید مطالعه می کنیم:



(الف) قبل از هر چیز باید دانست که MnO_4^- به Mn^{2+} احیاء شده و Cl^- اکسید شده و تبدیل به Cl_2 می شود. جدولهای (۹-۲) و (۹-۳) را در نظر بگیرید.



مرحله نخست نوشتن واکنشهای اکسایشی - کاهش می است.

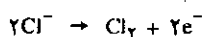
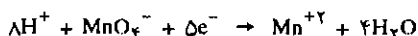
(ب) سپس باید واکنشها را از نقطه نظر تعداد اتمها موازنه نمود، مثلاً:



جدول (۹-۲) کاهنده های مهم و شکل اکسید شده آنها

کاهنده	شکل اکسید شده
فلزات	کاتیونها
Cation (ظرفیت پایین کاتیون)	Cation (ظرفیت مافوق کاتیون)
I^-	I_2
Cl^-	Cl_2
Br^-	Br_2
H_2S	$\text{H}^+ + \text{S}$
H_2SO_3	$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
	$\text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$
H_2O_2	$\text{H}^+ + \text{O}_2$
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{H}^+ + \text{CO}_2$
HNO_2	$\text{H}^+ + \text{NO}_3^-$

(ج) بعد باید اصل بقاء بارها را در نظر گرفت. در اینجا باید نیمه واکنشها را از نقطه نظر بارها موازنه کنیم.



Mn^{+2} در محلول قلیایی می‌رسد. واکنشهای اکسایش را بنویسید.

تمرین (۹-۲۵) نمکهای کلر در مجاورت پتاسیم بیکرمات در محیط اسیدی اکسیده می‌شوند. واکنشهای مربوطه را بنویسید (با استفاده از روش قید شده در تمرینهای (۹-۹) و (۹-۱۰)). چه حجمی از محلول پتاسیم بیکرمات ۰/۱ نرمال برای آزاد کردن کلر از ۱/۲ گرم سدیم کلرید موجود در محلول لازم است؟

تمرین (۹-۲۶) وزن پرمنگنات لازم برای تهیه یک محلول ۰/۱۵ نرمال را به منظور اکسایش در محیط اسیدی حساب کنید.

تمرین (۹-۲۷) چه حجمی از محلول ۰/۰۲ نرمال ید به وسیله ۲ گرم سدیم تیو سولفات ($Na_2S_2O_3$ و $5H_2O$) بیرنگ می‌شود؟ واکنش عمل را بنویسید.

تمرین (۹-۲۸) مقدار ید لازم را برای تهیه محلول دسی نرمال آن حساب کنید:

چون ید به‌سبب در آب حل نمی‌شود معمولاً ترجیح می‌دهند از روشهای دیگر استفاده کنند. مثلاً برای تیتر کردن یک محلول تیوسولفات بهتر است ید را در داخل محلول به وسیله واکنشی ثانوی ایجاد کرد.

تمرین (۹-۲۹) واکنش کمی و سریع پتاسیم بیکرمات با ید. $31/41$ سانتیمتر مکعب محلول ۰/۱۰۱ نرمال پتاسیم بیکرمات را در محیط اسیدی بر روی محلولی از سدیم یدید ریخته‌ایم 410 سانتیمتر مکعب محلول تیوسولفات برای احیای ید آزاد شده مصرف شده. نرمالیه محلول تیوسولفات را حساب کنید.

تمرین (۹-۳۰) آب اکسیژنه پرمنگنات را در محیط اسیدی با آزاد کردن اکسیژن کاهیده می‌کند. واکنش مربوطه را نوشته و غلظت آب اکسیژنه را حساب کنید، در صورتی که می‌دانیم، $3/1416$ گرم از این محلول $314/16$ سانتیمتر مکعب از محلول دسی نرمال پتاسیم پرمنگنات را کاهیده می‌کند.

تمرین (۹-۳۱) سیمی از پلاتین را در محلول نمکهای آهن (II) و آهن (III) وارد می‌کنیم، توجیه کنید چرا اختلاف پتانسیلی بین محلول و سیم برقرار می‌شود؟

تمرین (۹-۳۲) پتانسیل تعادل را بین سیمی از پلاتین و محلولی از آهن (II) و آهن (III) به غلظت مساوی حساب کنید. پتانسیل تعادل جفت Fe^{2+} / Fe^{3+} برابر $0/77$ ولت است.

تمرین (۹-۳۳) پتانسیل تعادل را برای تمرین (۹-۳۲) حساب کنید در صورتی که غلظت نمک آهن (III) دو برابر غلظت نمک آهن (II) باشد.

تمرین (۹-۳۴) اولاً اگر الکتروود بکار برده شده در تمرین (۹-۳۲) را به $0/8$ ولت اختلاف پتانسیل خارجی وصل کنیم، چه می‌شود؟ ثانیاً اگر به $0/75$ ولت وصل کنیم چه روی می‌دهد؟

تمرین (۹-۳۵) برای اکسیده کردن کلیه نمک آهن (II) در تمرین قبل چه اختلاف پتانسیل خارجی لازم است؟

تمرین (۹-۳۶) در ظرف الکترولیز محلولی از یک مولال مس کلرید

تمرین (۹-۱۰) تأثیر آب اکسیژنه را بر روی پتاسیم پرمنگنات بنویسید.

تمرین (۹-۱۱) اثر نیتریک اسید غلیظ و رقیق را بر مس بنویسید.

تمرین (۹-۱۲) اثر پتاسیم پرمنگنات را بر روی کلسیم اگزالات در محیط اسید سولفوریک بنویسید.

تمرین (۹-۱۳) آب مخلوط سولفوریک میک (سولفوریک اسید و بیکرمات) بر الکل تأثیری دارد؟ اگر دارد، واکنش کامل آن را بنویسید.

تمرین (۹-۱۴) اثر آب اکسیژنه را بر روی محلول آهن (II) کلرید در محیط کلریدریک اسید بنویسید.

تمرین (۹-۱۵) تأثیر پتاسیم پرمنگنات را بر محلول $MnCl_2$ در محیط جثی بنویسید.

تمرین (۹-۱۶) وزن آهن (II) سولفات خشک لازم برای درست کردن محلول نرمال آهن (II) برای تبدیل به نمک آهن (III) را حساب کنید.

تمرین (۹-۱۷) آهن (II) سولفات معمولاً با 7 مولکول آب متبلور می‌شود چه مقدار $7H_2O$ و $FeSO_4$ برای تهیه دو لیتر محلول $0/01$ نرمال لازم است.

تمرین (۹-۱۸) وزن پتاسیم پرمنگنات برای تهیه یک محلول نرمال به منظور اکسایش آهن را در محیط اسیدی حساب کنید.

تمرین (۹-۱۹) چه مقدار پتاسیم پرمنگنات برای تهیه یک محلول نرمال به منظور اکسایش در محیط قلیایی لازم است؟

تمرین (۹-۲۰) محلول بیکرماتها غالباً به منظور اکسایش مورد استفاده قرار می‌گیرند. مثلاً پتاسیم بیکرمات الکل را اکسیده کرده و خودش تبدیل به Cr^{+3} می‌شود. با در نظر گرفتن مورد استعمال فوق مقدار بیکرمات لازم برای تهیه یک محلول نرمال را محاسبه نمایید.

تمرین (۹-۲۱) وزن برم را در محلول میلی نرمال آن حساب کنید.

تمرین (۹-۲۲) اگر درجه خلوص محلول پتاسیم پرمنگنات را ندانیم می‌توان از یک محلول کاهنده برای تیتر محلول پتاسیم پرمنگنات استفاده کرد و معمولاً از نمک Mohr بدین منظور استفاده می‌کنند.

$FeSO_4(NH_4)_2SO_4$ و $6H_2O$

سه گرم از نمک فوق را بدقت وزن کرده و به وسیله پتاسیم پرمنگنات تیتر می‌کنیم، $82/4$ سانتیمتر مکعب پرمنگنات تمامی آهن (II) سولفات را اکسید می‌کند. نرمالیه محلول پرمنگنات چقدر است؟ اگر محلول پرمنگنات از انحلال $3/16$ گرم در لیتر تهیه شده باشد مقدار درصد ناخالصی پرمنگنات را حساب کنید.

تمرین (۹-۲۳) یک نمونه از سنگ معدن آهن به وزن $1/263$ گرم را در سولفوریک اسید حل کرده به طوری که کلیه آهن به صورت محلول در آمده است. به وسیله یک کاهنده کلیه آهن موجود را به صورت نمک آهن (II) می‌کاهیم، سپس به وسیله پرمنگنات $0/0929$ نرمال آن را تیتر نمودیم، $160/2$ سانتیمتر مکعب پرمنگنات مصرف شد، نسبت درصد آهن را در سنگ معدن حساب کرده و واکنش عمل را نیز بنویسید.

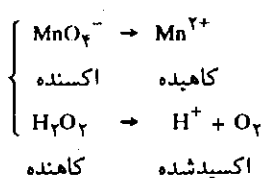
تمرین (۹-۲۴) غلظت محلول نرمال پتاسیم پرمنگنات را بر حسب گرم در لیتر حساب کنید، در صورتی که می‌دانیم به مصرف اکسیده کردن

تمرین (۹-۳۸) کلر، برم را از نمکهای برومید جدا می‌کند و یا برعکس؟ ثابت تعادل واکنش را حساب کنید. با دانستن اینکه پتانسیل نرمال جفت $\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^- = 1/36$ و $\text{Br}_2 / 2\text{Br}^- = 1/0.6$ ولت است. تمرین (۹-۳۹) یک میله مسی در محلول هیدروکلریک اسید قرار گرفته، آیا مس حل می‌شود؟ دلیل بیاورید. تمرین (۹-۴۰) یک میله از روی آیا در اسید قوی در ۲۰ درجه حل می‌شود؟ به چه دلیل؟

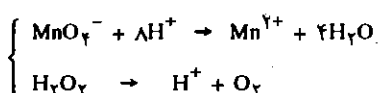
وارد کرده اختلاف پتانسیل لازم برای الکترولیز محلول مس کلرید را حساب کنید (از جدول پتانسیل الکترودها برای تمرین استفاده کنید). تمرین (۹-۳۷) ثابت تعادل واکنش $\text{Red}_1 + \text{OX}_2 \rightleftharpoons \text{OX}_1 + \text{Red}_2$ را حساب کنید. با دانستن این که پتانسیل جفتهای ۱ و ۲ عبارتند از: $E_{0,1}$ و $E_{0,2}$ ، بعد تمرین را به صورت عددی برای جفت $\text{Red}_1 = \text{Zn}$ و $\text{OX}_2 = \text{H}_2\text{O}^+$ حساب کنید.

$$E_{0,1} = 0/76 \text{ v} \quad E_{0,2} = 0/0 \text{ v}$$

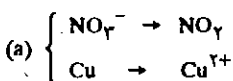
حل تمرین (۹-۱۰) الف:



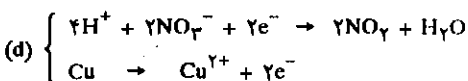
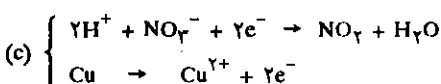
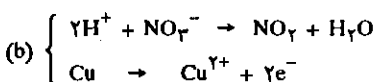
ب:



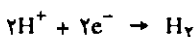
حل تمرین (۹-۱۱) الف: نیتریک اسید غلیظ



ب:



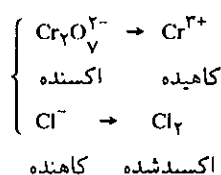
به نظر می‌رسد که بایستی هیدروژن تشکیل گردد زیرا بازاء نیمه واکنش:



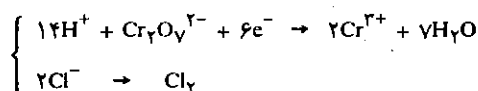
یعنی یونهای H^+ می‌توانند از مس الکترون بگیرند در صورتی که چنین نیست، زیرا با نگاهی به جدول پتانسیل الکترودها می‌توان دریافت که چون مس در زیر هیدروژن قرار گرفته پس H^+ نمی‌تواند از مس الکترون بگیرد، حال آنکه برعکس، یونهای نیترات در محیط اسید قادر به انجام این عمل هستند. نتیجه می‌گیریم یونهای نیترات اکسندتر از یون H^+ هستند.

حل تمرین‌ها

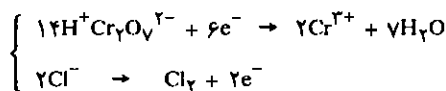
حل تمرین (۹-۹) الف: بنابر تابلوهای داده شده در مقدمه:



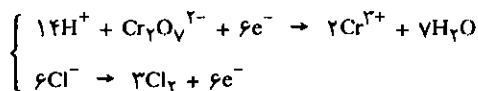
ب: اتمها را موازنه می‌کنیم



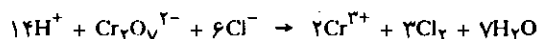
ج: بارها را نیز موازنه می‌نماییم



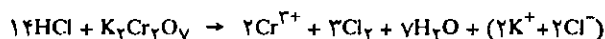
د: واکنشها را در عددی مناسب به منظور حذف کردن الکترونها ضرب می‌کنیم.



ه: دو واکنش را با یکدیگر جمع می‌کنیم



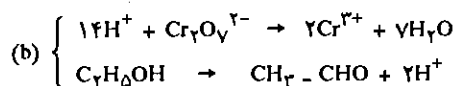
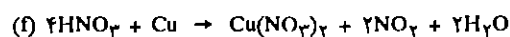
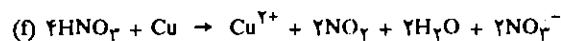
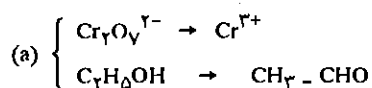
و: چون $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ به صورت $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ و H^+ به صورت HCl وارد در محلول شده، لذا فعل و انفعال بالا را می‌توان به صورت زیر نوشت:



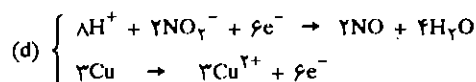
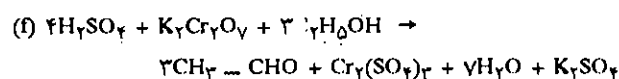
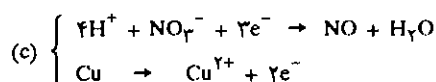
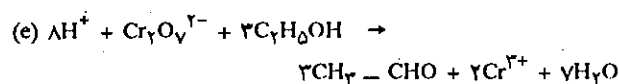
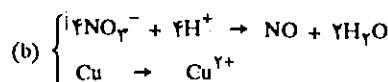
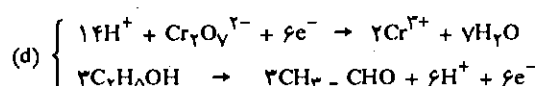
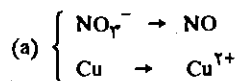
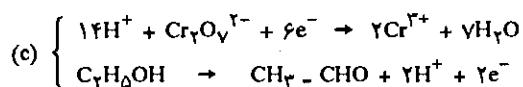
و بالاخره فرم انتهایی واکنش چنین است:



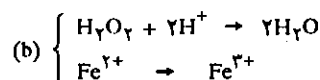
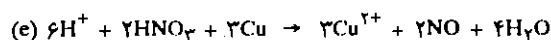
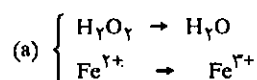
حل تمرین (۹-۱۳) $\gamma\text{HNO}_3 + \gamma\text{H}^+ + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{\gamma+} + \gamma\text{NO}_\gamma + \gamma\text{H}_2\text{O}$



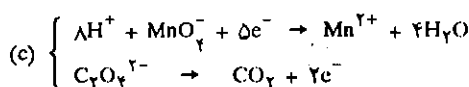
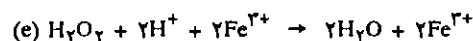
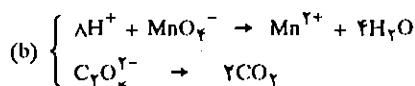
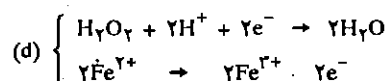
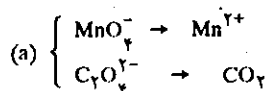
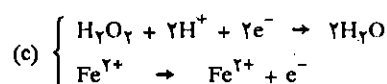
ب: نیتریک اسید رقیق



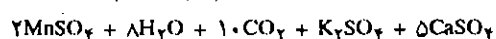
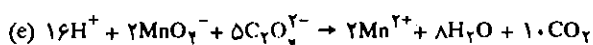
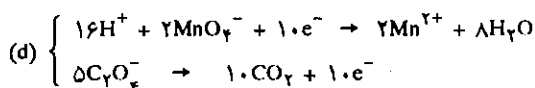
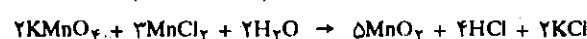
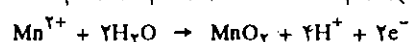
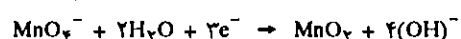
حل تمرین (۹-۱۴)



حل تمرین (۹-۱۵)



حل تمرین (۹-۱۵)



حل تمرین (۹-۱۶) چون محلولهای آهن (II) خاصیت کاهندگی دارند

بنابراین کاتیون آهن (II) خودش اکسید می‌شود:



می‌دانیم محلول کاهنده یا اکسنده نرمال محلولی است شامل یک اکسی‌والان گرم در لیتر باشد، و چون در اینجا اکسی‌والان گرم عبارتست از جرم مولکولی اکسنده یا کاهنده بخش بر تغییر ظرفیت، پس در مورد FeCl_2 اکسی‌والان گرم عبارتست از $\frac{127}{2}$ و در مورد آهن (II) سولفات $\frac{52}{1} = 52$ می‌باشد.

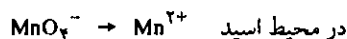
حل تمرین (۹-۱۷)

$$C = E.F \quad C = 0.01 \times \frac{278}{1} = 2.78 \text{ g/lit}$$

$$1000 \text{ cc} \quad 2.78 \text{ g}$$

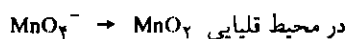
$$2000 \quad x = 5.56 \text{ g}$$

حل تمرین (۹-۱۸)



$$x = \frac{158}{5} = 31.6 \text{ g} \quad \text{وزن پرمنگنات لازم}$$

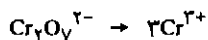
حل تمرین (۹-۱۹)



$$x = \frac{158}{3} = 52.667 \text{ g} \quad \text{پرمنگنات لازم}$$

بنابراین باید توجه داشت که کلمه نرمال کافی برای بیان غلظت جسم اکسنده یا کاهنده نیست، بلکه باید قید کرد که این جسم به منظور چه کاری مصرف خواهد شد و در چه محیطی واکنش انجام می‌گیرد.

حل تمرین (۹-۲۰)



$$x = \frac{294}{2(6-3)} = \frac{294}{6} = 49 \text{ g} \quad \text{وزن بیکرمات لازم}$$

حل تمرین (۹-۲۱)

$$x = \frac{160}{2} \times \frac{1}{1000} = 80 \text{ mgBr}_2$$

(هرمولکول برم شامل دو اتم برم است)

حل تمرین (۹-۲۲)

نرمالیه محلول ۱ × حجم محلول ۱ = نرمالیه محلول ۲ × حجم محلول ۲

$$N_2V_2 = N_1V_1$$

و طبق تعریف، محلولهای نرمال محلولهایی هستند که دارای یک

اکسی‌والان گرم در لیتر از جسم اکسنده یا کاهنده باشند. N_2 و N_1 به ترتیب نرمالیه نمک موهر و پتاسیم پرمنگنات و V_2 و V_1 حجم آنها است.

نرمالیه نمک موهر $\frac{3}{394}$ گرم در لیتر و بنابراین $V_1 = 1$ است و نیز چون $82/4 \text{ cm}^3$ محلول پرمنگنات ۳ گرم نمک موهر را اکسید می‌کند لذا نرمالیه این محلول عبارتست از:

$$\frac{3}{394} \times 1 = N_2 \cdot \frac{82/4}{1000} \quad (V_2 \text{ در فرمول باید بر حسب لیتر گذاشته شود})$$

$$N_2 = 0.0929 \text{ N}$$

یعنی محلول پرمنگنات تقریباً دسی نرمال است. چون محلول پرمنگنات ناخالص عبارتست از $3/16$ گرم در لیتر: بنابراین برای نرمالیه 0.0929 نرمال مقدار پرمنگنات خالص موجود در $3/16$ گرم عبارتست از:

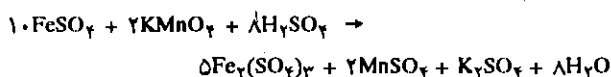
$$3/16 \times 0.0929 = 2/9356 \text{ g/lit}$$

و در مقام مقایسه با $3/16$ گرم در لیتر مقدار درصد ناخالص:

$$\frac{(3/16 - 2/9356)100}{3/16} = 7.1\%$$

این مسأله را می‌توان از راه تناسب یا روش معمولی حل کرد ولی روش بکار برده شده در فوق بهتر است.

حل تمرین (۹-۲۳)

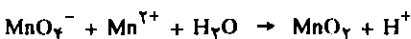


$$\begin{array}{cc} 10 \times 56 \text{ gFe} & 10000 \text{ cc} \\ x & 160/2 \times 0.0929 \end{array}$$

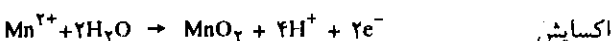
$$x = 0.8333 \text{ gr}$$

$$\text{درصد سنگ معدن} = \frac{100 \times 0.8333}{1/293} = 64.4\%$$

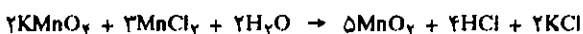
حل تمرین (۹-۲۴)



این واکنش در واقع عبارت است از مجموع دو واکنش زیر:

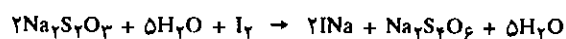


با ضرب طرفین دو واکنش در ۲ و ۳ و حذف الکترونها و با در نظر گرفتن اینکه Mn^{2+} عبارتست از MnCl_2 داریم:

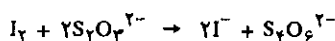


$$31/6 \times 0/15 = 4/74 \text{ g/lit}$$

حل تمرین (۹-۲۷)



سدیم تتراتیونات



در این رابطه ید مولکولی به ید یونی تبدیل می شود یعنی بیرنگ می گردد. می دانیم والانس گرم سدیم تیوسولفات برابر جرم مولکولی آنست بنابراین غلظت مولکولی یا فاکتور آن برابر است با:

$$C' = \frac{2}{248} = 0/00806$$

در نتیجه حجم ید از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$F.V = F'.V'$$

$$0/00806 \times 1 = 0/02 \times V' \quad V' = 0/4031(\text{lit}) = 403/1 \text{ cm}^3$$

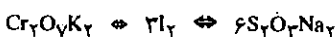
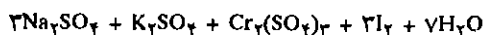
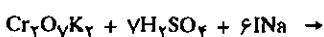
حل تمرین (۹-۲۸)

می دانیم که مقدار ید در محلولهای نرمال آن معادل یک اتم گرم ید است یعنی $127 = \frac{254}{2}$ گرم پس مقدار ید لازم برای تهیه یک لیتر محلول دسی نرمال از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$C = E.F = \frac{254}{2} \times \frac{1}{10} = 12/7$$

(مقدار ۱۲/۷ گرم در یک لیتر همان غلظت معمولی است)

حل تمرین (۹-۲۹)

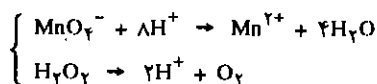
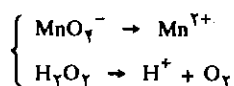


برای حل این مسأله نیز از رابطه $F.V = F'.V'$ استفاده می کنیم

$$31/41 \times 0/101 = F' \times 41$$

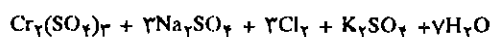
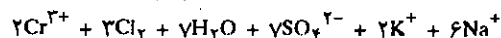
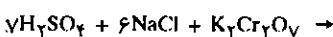
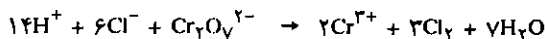
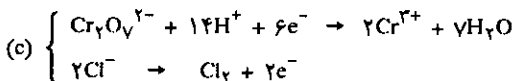
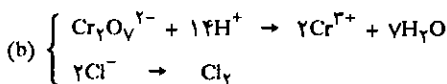
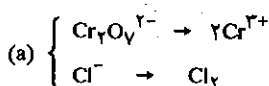
$$F' = 0/77275$$

حل تمرین (۹-۳۰)



در موقع اکسایش MnCl_2 پتانسیم پرمنگنات ظرفیت ۷+ دارد و موقعی که تبدیل به منگنز دیوکسید می شود ظرفیت ۴+ دارد لذا تغییر ظرفیت عبارتست از $7-4=3$ بنابراین محلول نرمال آن باید دارای $\frac{158}{3} = 52/66$ گرم در لیتر باشد. در مورد نمک MnCl_2 منگنز از ظرفیت ۲+ به ۴+ می رسد پس ۲ الکترون انتقال یافته است و محلول نرمال MnCl_2 بایستی برابر $\frac{126}{4-2} = 63 \text{ g/lit}$ باشد.

حل تمرین (۹-۲۵)

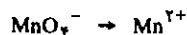


از رابطه $C' = m/M$ ابتدا غلظت «مولکول» NaCl را حساب می کنیم $C' = F = \frac{1/2}{58/5} = 0/02051$ یعنی نمک مورد استفاده یک ظرفیتی است و در مورد اجسام یک ظرفیتی غلظت مولکولی با فاکتور برابر است، بنابراین با توجه به اینکه حجم محلول یک لیتر بوده خواهیم داشت:

$$F.V = F'.V'$$

$$0/02051 \times 1 = 0/1 \quad V' \Rightarrow V' = 0/2051(\text{lit}) = 205/1 \text{ cm}^3$$

حل تمرین (۹-۲۶) پرمنگنات در محیط اسیدی طبق رابطه زیر کاهش می شود.



و چون تغییر ظرفیت منگنز ۵ است (۷-۲) بنابراین والانس گرم پرمنگنات برابر است با:

$$E_{\text{MnO}_4\text{K}} = \frac{158}{5} = 31/6$$

اکنون با استفاده از رابطه $C = E.F$ غلظت معمولی آن را محاسبه می کنیم.

(II) و آهن (III) با غلظت مساوی برابر پتانسیل نرمال آهن (III) است (چون وجود پلاتین عملاً تأثیری ندارد)

حل تمرین (۹-۳۳)

واضح است که اگر غلظت نمک آهن (III) تغییر کند پتانسیل نرمال هم (E) تغییر خواهد کرد، طبق رابطه نرنست:

$$E = E_0 + \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E = 0.77 + 0.059 \log 2 = 0.7974$$

با زیاد شدن غلظت Fe^{3+} نیروی محرکه الکتریکی پیل هم زیاد می‌شود، یعنی واکنش خود بخود از چپ به راست صورت می‌گیرد و در نتیجه راندمان واکنش بیشتر از حالت قبل است. پس نتیجه می‌گیریم که زیاد شدن غلظت آهن (III)، باعث کاهش غلظت آهن می‌شود.

حل تمرین (۹-۳۴)

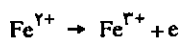
اگر الکتروود را به یک پتانسیل خارجی متفاوت از پتانسیل جفت آهن در حال تعادل وصل نماییم تغییری در دستگاه ایجاد نموده‌ایم و این تغییر سبب بوجود آمدن تعادل دیگری خواهد شد.

$$E = E_0 + \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$0.80 = 0.77 + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$\log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0.5 \quad \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 3/29$$

به وسیله پتانسیل ۰/۸ غلظت $Fe^{3+} = 3/29 Fe^{2+}$ در اینجا نمک آهن (II) اکسید شده و تبدیل به نمک آهن (III) می‌گردد:



و الکترونها مصرف شده در این حالت به وسیله منبع خارجی کسب شده‌اند. حال اگر پتانسیل خارجی ۰/۷۵ ولت باشد چه رخ می‌دهد؟

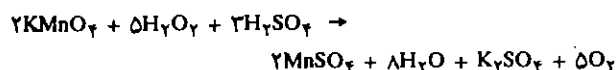
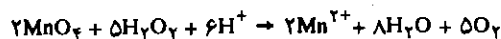
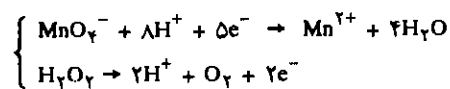
$$0.75 = 0.77 + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$\log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = -0.344 \quad \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0.22$$

بطوری که ملاحظه می‌شود غلظت Fe^{3+} برابر است با:

$$[Fe^{3+}] = 0.22 [Fe^{2+}]$$

یعنی به وسیله پتانسیل خارجی ۰/۷۵ غلظت Fe^{2+} از Fe^{3+} بیشتر



اکی‌والان گرم $F \times V = E$ ناکتور

حجم بر حسب لیتر

$$0.1 \times 0.31416 = 0.31416 \text{ گرم اکی‌والان گرم}$$

جرم مولکولی آب اکسیژنه ۳۴ گرم است و در واکنش یک اکسیژن آزاد می‌کند $H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$ پس یک اکی‌والان گرم آب اکسیژنه برابر ۱۷ g/lit است.

$$1 \text{ اکی‌والان گرم} \quad 17 \text{ g/lit}$$

$$0.31416 \quad x = 0.5341 \text{ g اکسیژنه}$$

$$3/1416 \text{ g} \quad 0.5341 \text{ g}$$

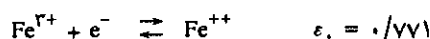
$$1 \quad x = 0.17 \text{ یا } 17\%$$

مقدار آب اکسیژنه در یک گرم

حل تمرین (۹-۳۱)

یونهای آهن (III) اکسند و موقعی که یک الکترون جذب می‌نمایند کاهش یافته و تبدیل به یون آهن (II) می‌شوند و برعکس یونهای آهن (II) کاهش یافته و مادامی که یک الکترون از دست می‌دهند اکسید می‌شوند. بنابراین سیم فلزی بنابراینکه یونهای آهن الکترون از دست دهند یا بگیرند باردار خواهد شد و از آنجا اختلاف پتانسیلی بین محلول و سیم بوجود می‌آید.

حل تمرین (۹-۳۲)



پلاتین چون نه اکسید و نه احیا می‌شود بنابراین در رابطه نرنست به جای E_0 همان E که پتانسیل نرمال جفت Fe^{2+} و Fe^{3+} است قرار می‌دهیم:

$$E = E_0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

به جای n تعداد الکترونها تعویض شده را قرار می‌دهیم (n=1)

$$E = 0.771 + \frac{0.059}{1} \log \frac{1}{1}$$

$$E = 0.771 \quad (\log 1 = 0)$$

یعنی پتانسیل تعادل بین سیمی از پلاتین و محلول نمکهای آهن

می‌شود و واکنش به صورت زیر خواهد بود:



در اینجا Fe^{3+} احیاء شده و تبدیل به Fe^{2+} می‌شود.

حل تمرین (۹-۳۵)

عملاً وقتی که غلظت آهن ۳ ظرفیتی ۱۰۰۰ برابر آهن ۲ ظرفیتی رسید خاتمه عمل اکسایش است. بنابراین می‌توان نوشت:

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \geq 1000$$

و با استفاده از فرمول نرنست پتانسیل خارجی لازم برای این منظور را محاسبه می‌کنیم:

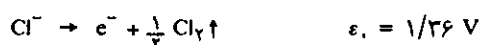
$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{0.059}{n} \log 1000 = 0.77 + \frac{0.059}{1} \times 3 = 0.94 \text{ V}$$

یعنی برای اکسید کردن کلیه نمک آهن (II) به آهن (III) احتیاج به پتانسیل ۰/۹۴ ولت است.

حل تمرین (۹-۳۶)

الکترولیز یعنی تخریب یک مولکول به وسیله جریان الکتریکی. در اینجا مولکول مورد نظر مس کلرید است که در اثر الکترولیز تبدیل به Cu و Cl می‌شود.

البته باید متذکر شد که یونهای حاصله از CuCl_2 یعنی Cu^{2+} و Cl^- هریک تحت پتانسیل به ترتیب کاهیده و اکسیده می‌شوند. بنابراین با استفاده از جدول پتانسیل می‌توان نوشت:



طبق رابطه نرنست پتانسیل لازم برای اینکه Cu^{2+} کاهیده شده و به Cu^0 تبدیل گردد برابر است با:

$$\varepsilon_{\text{Cu}} = 0.34 + \frac{0.059}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] = 0.34$$

در رابطه از وارد کردن غلظت Cu^0 خودداری می‌شود، چه جسم مزبور جامد بوده و غلظتش عملاً تأثیری ندارد. چون یک مولال از مس کلرید داشته‌ایم و نیز چون مس کلرید تفکیک می‌شود و ۲ یون گرم Cl^- و یک یون گرم Cu^{2+} می‌دهد لذا غلظت Cl^- برابر با ۲ یون گرم در لیتر خواهد شد و اگر در رابطه بگذاریم پتانسیل Cl^-/Cl_2 برابر است با:

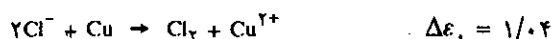
$$\varepsilon_{\text{Cl}} = \varepsilon_0 + \frac{0.059}{1} \log [\text{Cl}^-]$$

$$\varepsilon_{\text{Cl}} = 1.36 + 0.059 \log (2) = 1.37754 \approx 1.38$$

و یا:

$$-\text{Cu}^{2+} \pm 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0 \quad -0.34 \text{ V} \quad \varepsilon_{\text{Cl}} - \varepsilon_{\text{Cu}} = \Delta \varepsilon$$

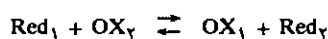
$$2\text{Cl}^- + 2e^- \rightarrow \text{Cl}_2 \quad 1.38 \quad -0.34 = 1.04$$



یعنی حداقل پتانسیل محلول مس کلرید ۱/۰۴ است. بنابراین باید پتانسیلی بیشتر از این مقدار به الکترود وصل نمود تا عملاً ($\Delta V > 1/0.4 \text{ V}$) مس کلرید الکترولیز گردد. (مانند تمرین ۹-۳۴)

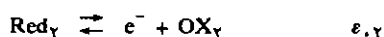
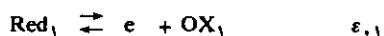
حل تمرین (۹-۳۷)

برای اینکه ثابت تعادل واکنش:



را به دست آوریم کافی است که آن را تفکیک کرده و پتانسیلهای هر جفت را با استفاده از رابطه نرنست حساب کرده و با یکدیگر مساوی قرار دهیم:

(پتانسیل نرمال جفتهای ۱ و ۲ عبارت از $\varepsilon_{0,1}$ و $\varepsilon_{0,2}$ است).

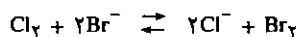
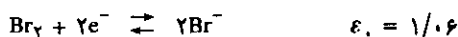


$$E_1 = E_2$$

$$\varepsilon_{0,1} + 0.059 \log \frac{[\text{OX}_1]}{[\text{Red}_1]} = \varepsilon_{0,2} + \log \frac{[\text{OX}_2]}{[\text{Red}_2]}$$

جواب عددی برابر جواب تمرین (۹-۴۰) است.

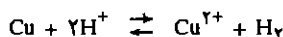
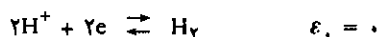
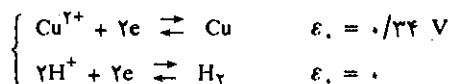
حل تمرین (۹-۳۸)



$$\Delta \varepsilon_0 = 1.36 - 1.06 = 0.3$$

کلر برم را از نمکهایش جدا می‌نماید زیرا $\Delta \varepsilon_0$ مثبت می‌باشد.

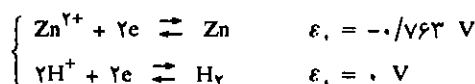
حل تمرین (۹-۳۹)



$$\Delta \varepsilon = 0 - 0.34 = -0.34$$

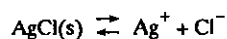
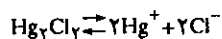
بنابراین مس در کلریدریک اسید حل نمی‌شود زیرا $\Delta \varepsilon$ منفی است.

حل تمرین (۹-۴۰)

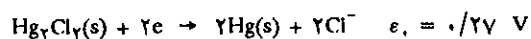
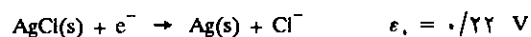


خود بخود انجام می‌گیرد.

تمرین (۹-۴۷) حاصلضرب انحلالی واکنش‌های



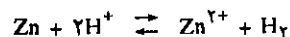
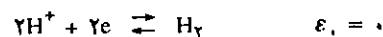
را حساب کنید. پتانسیل‌ها عبارتند از:



تمرین (۹-۴۸) پبلی متشکل از زوج‌های Zn^{2+}/Zn و Fe^{2+}/Fe است جهت خود بخود واکنش را مشخص نموده و بگویید اگر غلظت Fe^{2+} برابر 0.1 مولار و غلظت Zn^{2+} یک مولار باشد نیروی محرکه الکتریکی پیل چقدر است؟

تمرین (۹-۴۹) آلومینیم را از الکترولیز مخلوط آلومین در کریولیت به دست می‌آورند. وزن آلومینیم تولید شده در شبانه‌روز در سلولی که با شدت جریان 10^5 آمپر کار می‌کند حساب کنید جرم اتمی آلومینیم $26/98$ است.

تمرین (۹-۵۰) وزن منیزیم تولید شده از منیزیم کلرید را در شبانه‌روز حساب کنید. دستگاه الکترولیز با شدت جریانی معادل با 50 هزار آمپر کار می‌کند.



$$\Delta\epsilon_0 = 0 + 0.763 = 0.763 \text{ V}$$

بنابراین روی در کلریدریک اسید حل می‌شود زیرا $\Delta\epsilon_0$ مثبت می‌باشد.

تمرین (۹-۴۱) پبلی متشکل از الکتروود مس و الکتروود هیدروژن را برای تعیین PH محلول مجهولی به کار بردیم. غلظت Cu^{2+} یک مولار و نیروی محرکه الکتریکی این پیل در PH مجهول برابر با 0.48 ولت است. PH محلول چیست؟

تمرین (۹-۴۲) پتانسیل استاندارد پبلی متشکل از Ag^+/Ag و Cd^{2+}/Cd معادل $1/2.22$ ولت است. پتانسیل همین پیل با محلولی به غلظت مجهول از Cd^{2+} برابر $1/2.871$ ولت است اگر غلظت Ag^+ یک مولار باشد غلظت Cd^{2+} چیست؟

تمرین (۹-۴۳) نیروی محرکه الکتریکی پبلی از Zn/Cu را در غلظت‌های $[\text{Zn}^{2+}] = 0.04$ و $[\text{Cu}^{2+}] = 0.02$ را حساب کنید.

تمرین (۹-۴۴) وزن مس رسوب کرده از محلول CuSO_4 را بعد از عبور $1/5$ آمپر در مدت 2 ساعت حساب کنید.

تمرین (۹-۴۵) زمان لازم برای تولید 25 گرم Cr را در ظرف الکترولیزی که جریانی به شدت $2/75$ آمپر از آن عبور می‌کند حساب کنید.

تمرین (۹-۴۶) واکنش بین Cr^{3+}/Cr و $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ در چه جهتی

شیمی عمومی

دکتر علی افضل صمدی

نشر نی

بخش دهم

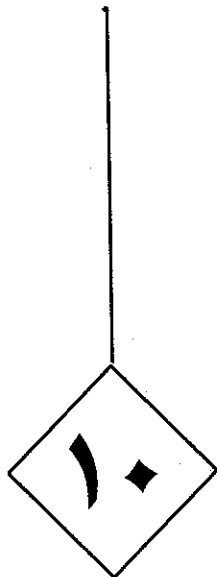
ترموشیمی

چاپ دوم به صورت اینترنتی و رایگان

بهمن ماه ۱۳۸۸

بخش دهم ترموشیمی

۴۷۴	۱۰-۱۴ ترمودینامیک شیمیایی
۴۷۴	الف) سیستم، حالت و تابع حالت
۴۷۹	ب) تبدیل انرژی مکانیکی به انرژی گرمایی
۴۸۲	پ) رسانایی و تبادل گرمایی
۴۸۶	۱۰-۲ اصل اول ترمودینامیک
۴۸۶	الف) اندازه گیری ΔU
۴۸۷	ب) آنتالپی
۴۸۹	پ) قانون هس
۴۹۲	ت) ظرفیت گرمایی
۴۹۵	ث) بستگی ΔH به دما
۴۹۶	ج) دلیل تبدیلات خود بخود
۴۹۷	چ) برگشت پذیری و خود بخودی
۵۰۱	۱۰-۳ اصل دوم ترمودینامی
۵۰۱	الف) آنتروپی و اصل دوم ترمودینامیک
۵۰۱	ب) محاسبه آنتروپی
۵۰۴	پ) تغییرات آنتروپی بر حسب دما
۵۰۵	ت) توجیه آنتروپی مولکولی
۵۰۷	ث) آنتروپی مطلق و اصل سوم ترمودینامیک
۵۱۱	ج) انرژی آزاد
۵۱۳	چ) پیش بینی خود بخودی واکنش ها
۵۱۵	ح) انرژی آزاد و ثابت تعادل



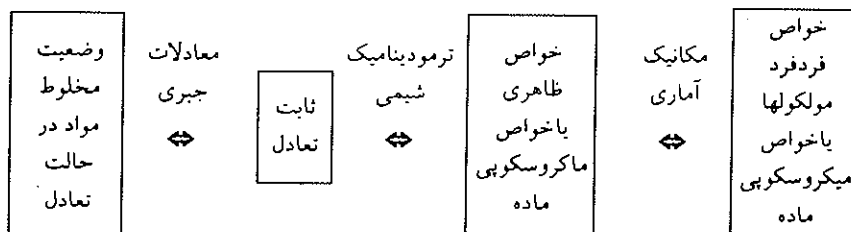
ترموشیمی

- ۱- ۱۰ ترمودینامیک شیمیایی
- ۲- ۱۰ اصل اول ترمودینامیک
- ۳- ۱۰ اصل دوم ترمودینامیک

۱۰-۱ ترمودینامیک شیمیایی

مقدمه: در سه فصل قبل توصیف کمی واکنشهای شیمیایی مطرح شد. در این فصول به دو طریق تمایل مواد اولیه را به تشکیل فراورده واکنش بیان نمودیم (به کمک ثابت تعادل K و یا به کمک ΔE نیروی محرکه الکتریکی استاندارد در یک واکنش اکسایش-کاهش) اگر چه توانستیم به کمک این دو ثابت، تمایل واکنشهای شیمیایی را نسبت به انجام آنها تعیین نماییم ولی برعکس تا به حال متوجه نشدیم چرا برخی از واکنشهای شیمیایی تمایل بیشتری نسبت به انجام دارند و معکوساً بعضی دیگر تمایل کمتری و یا به عبارت دیگر چرا ثابت تعادل (K) یا (ΔE) تعدادی از واکنشها عددی بزرگ و برعکس درمورد تعدادی دیگر ارزش بسیار کوچکی دارد.

مطالعه ترمودینامیک شیمیایی در فهم فعالیت شیمیایی مواد ما را کمک و به ما نشان خواهد داد که چگونه ثابت تعادل یک واکنش مستقیماً تابع خواص شیمیایی هرکدام از مواد (خواه مواد اولیه و خواه فراورده) است. شکل ساده زیر عمل ترمودینامیک شیمی را در تفهیم علم شیمی مشخص می نماید.



با وجود این باید خاطر نشان نمود که ترمودینامیک منحصرراً خواص ظاهری ماده (خواص ماکروسکوپی) را به وضعیت ماده در پدیده های فیزیکی یا شیمیایی مربوط می کند و همین نکته سبب اهمیت و یا در واقع موفقیت ترمودینامیک می شود، زیرا بدون در نظر گرفتن ساختار مولکولی ماده قادر است پدیده های مختلف فیزیکی یا شیمیایی را تفسیر کند و بدین علت کاربرد ترمودینامیک عمومیت داشته و نتیجه آن مطمئن است. دلایل ترمودینامیک مبتنی بر سه اصل است که دوتای آن مستقیماً قابل اجرا در تجربه است.

۱. انرژی جهان ثابت است
The energy of the universe is constant

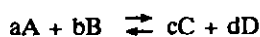
۲. آنتروپی جهان در حال افزایش است
The entropy of the universe is increasing
این دو اصل از چیزی مشتق نشده و مستقیماً نتیجه تجارب حاصله از وضعیت ماکروسکوپی ماده است.

برای توصیف این اصول باید دانست که انرژی و آنتروپی چیست و چگونه آنها را اندازه

ترمودینامیک در قرن نوزدهم به وجود آمد. در آغاز توجه و دقت در آن منحصرراً جنبه عامیانه داشت و متکی بر اساس کاربرد اقتصادی آن بود. سپس در قرن بیستم درک و فهمی جهانی از آن ظهور نمود که قادر است تحول اغلب سیستم های فیزیکی جهان را در مقیاس میکروسکوپی مولکولها و سلولهای زنده تا در مقیاس تشکیل ستارگان و کهکشانها توجیه کند.

می گیرند.

به چه نحوی آنها را به خواص ماده ربط می دهند، سپس قادر خواهیم بود مثلاً بگوییم درمورد یک واکنش عمومی به شکل زیر متشکل از مواد کامل:



ثابت تعادلی به صورت:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (10-1)$$

وجود دارد.

رابطه (۱۰-۱) منحصراً حاصل از تجربه نبوده بلکه نتیجه‌ای از کاربرد اصول ترمودینامیک است، علاوه می توان به هر ماده یا هر عنصر ارزشی به نام انرژی آزاد استاندارد نسبت داد و در نتیجه ثابت تعادل کلیه واکنشهای تعادلی را می توان برحسب انرژی آزاد استاندارد مواد اولیه و فراورده واکنش بیان نمود و بدین ترتیب چگونگی ارتباط خواص مواد اولیه و فراورده واکنش با ثابت تعادل به کمک ترمودینامیک آشکار می شود.

الف) سیستم، حالت و تابع حالت

System, States and state functions

مادامی که یک آزمایش ترمودینامیکی انجام می دهیم گوشه‌ای از جهان را انتخاب می کنیم که مورد نظر ما باشد و سعی داریم دستگاه از کلیه عوامل خارجی که سبب بی نظمی آن می شود مصون باشد، این ناحیه از جهان را که از بقیه مجزا نموده ایم System یا دستگاه و محیط و عوامل خارجی آن را حوالی یا Surroundings می گوییم. در بعضی تجارب حوالی ممکن است تأثیری بر روی سیستم داشته باشد، مثلاً تأثیرات دمای محیط خارجی و یا فشار که البته در تجارب دقیق می توان سیستم را از تأثیرات این قبیل عوامل محفوظ داشت.

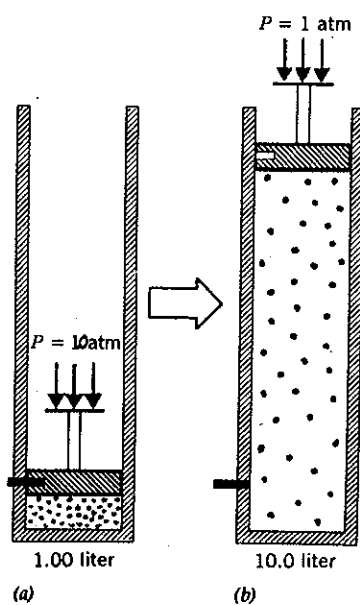
۵) موضوع بحث ترمودینامیک مربوط به حالت‌های تعادلی است.

Equilibrium states

حالت تعادلی سیستم حالتی است که در آن خواص ماکروسکوپی سیستم مثلاً درجه حرارت، دانسیته، وضعیت شیمیایی و غیره ثابت و کاملاً مشخص است. بنابراین ترمودینامیک کاری به نحوه رسیدن به حالت تعادل ندارد، مثلاً به سرعت واکنش شیمیایی و یا حالات حد واسط کاری نداشته بلکه حالت آغازی و پایانی سیستم مورد نظر ترمودینامیک است.

دلایل ترمودینامیک امکان رسیدن از حالتی به حالت دیگر را برای ما مشخص می نماید ولی نسبت به زمان لازم درمورد این تغییرات اطلاعی نمی تواند بدهد.

اگر کاربرد ترمودینامیک غیر ممکن بودن واکنش را مشخص نماید بهیچ وجه جایز نیست که خود را بی جهت معطل کرده و آن واکنش را به مرحله تجربه بگذاریم زیرا نتیجه عمل غیر ممکن بودن واکنش است که قبلاً ترمودینامیک پیش بینی نموده بود، ولی برعکس اگر ترمودینامیک امکان انجام واکنشی را نشان دهد آن واکنش حتماً انجام خواهد پذیرفت و باید به کمک تجربه راه رسیدن را دریافت. مثال جالبی در این مورد تبدیل گرافیت به الماس



در تغییرات همدمای (Isothermal) انبساط یک گاز ایده‌آل توأم با نزول فشار است به نحوی که حاصلضرب $P \cdot V$ در حالت آغازی و پایانی باهم برابر است.

است که ترمودینامیک امکان انجام واکنش را پیش‌بینی کرده اگر چه تجربه بارها با عدم موفقیت روبرو شده باوجود این تهیه الماس از گرافیت عملی است ممکن و همین اواخر عده‌ای از دانشمندان توانستند در دمای بسیار زیاد و تحت فشارهای خیلی زیاد گرافیت را تبدیل به الماس نمایند و این نمونه‌ای از صحت پیش‌بینیهای ترمودینامیک است.

توصیف سیستمهای ترمودینامیکی با دادن ارزشهایی به مقادیری که تابع حالت نامیده می‌شوند انجام می‌گیرد. تابع حالت از خواص سیستمی است که دارای ارزشی مشخص برای هر حالتی است و مستقل از روش رسیدن به این حالت می‌باشد. فشار و دما و حجم تابع حالت هستند. پنج تابع حالت دیگر نیز وجود دارند که در ترمودینامیک بسیار با اهمیت هستند. توابع حالت دو خاصیت جالب دارند این دو خاصیت نقش بسیار مهمی در استدلالات ترمودینامیکی دارند و ما آنها را در طی مثالی تفسیر می‌کنیم.

خاصیت اول - تابع حالت در مورد هر مول گاز به صورت $P = \frac{RT}{V}$ بیان می‌شود اگر ارزشهای T و V مشخص باشند ارزش تابع حال سوم که فشار باشد مشخص می‌شود یا به عبارت دیگر توابع حالت با روابطی یا یکدیگر مربوط هستند. مثلاً اگر ارزش دو تابع حالت در دست باشند ارزش تابع حالت دیگر به دست خواهد آمد.

خاصیت دوم - عبارت از استقلال توابع حالت نسبت به مسیر طی شده است. مثلاً اگر ارزش فشار و حجم و درجه حرارت به ترتیب $(P_1 = 1 \text{ جو})$ و $(V_1 = 22/4 \text{ لیتر})$ و $(T_1 = 273^\circ \text{ کلوین})$ باشند و در اثر تغییری که در درون سیستم بوجود آمده ارزش آنها به ترتیب به $(P_2 = 10 \text{ جو})$ و $(V_2 = 4/48 \text{ لیتر})$ و $(T_2 = 546^\circ \text{ کلوین})$ تغییر یابد می‌توان نوشت:

$$\Delta P = P_2 - P_1 = 9 \text{ atm}$$

$$\Delta V = V_2 - V_1 = -17/9 \text{ litre}$$

$$\Delta T = T_2 - T_1 = 273^\circ \text{ K}$$

(Δ) یعنی همیشه ارزش اولیه هر مقدار باید از ارزش پایانی آن مقدار تفریق شود مثلاً):

$$\Delta P = P_f - P_i = P_2 - P_1$$

(P_i و P_f به ترتیب عبارتند از فشارهای پایانی و فشار آغازی سیستم). مفهوم عبارت فوق اینست که تغییرات در توابع حالت به راه طی شده بستگی ندارد، مثلاً مهم نیست اگر فشار در ضمن تغییرات از یک به ۱۰۰ جو برسد و یا حجم به ۰/۲۲۴ لیتر تقلیل یابد و سپس ارزش حالت پایانی یعنی به ترتیب ۱۰ جو ۴/۴۸ لیتر را پیدا نماید. منحصراً ارزشهای آغازی و پایانی این توابع مورد نظر ترمودینامیک است نه حالت حد واسطه، بنابراین توابع حالت مستقل از راه طی شده به وسیله سیستم هستند.

این خواص اگرچه بظاهر خیلی معمولی و ساده می‌آید ولی بسیار قابل اهمیت هستند. مقادیری که ارزشهای آنها تابع تغییرات وارده است، تابع حالت نیستند: مثلاً فاصله دو نقطه در روی زمین مقدار ثابتی است که ارزش آن تابع مختصات آن دو نقطه است ولی مسافت طی شده به وسیله یک مسافر تابع راهی است که مسافر انتخاب نموده، بنابراین فاصله بین دو نقطه تابع حالت و حال آنکه مسافت طی شده به وسیله مسافر تابع حالت نیست.

(b) کار و گرما Work and Haet

در مکانیک کار عبارتست از حاصلضرب نیرو در تغییر مکان:

$$W = F \times r$$

که در آن F عبارتست از نیروی ثابت وارد شده در جهت تغییر مکان. کار وسیله‌ای برای تغییر انرژی سیستم مکانیکی است. اگر جرم m را به اندازه ارتفاع h از زمین بلند کنیم مخالفتی است که با شتاب ثقل (g) کرده‌ایم، در این حالت کار عبارتست از $W = mg \times h$ زیرا نیروی وارده به جرم m برای اینکه در ارتفاع h قرار گیرد برابر mg است در این حالت انرژی پتانسیل جرم m از ارزش قراردادی صفر در سطح زمین به مقدار mgh صعود کرده است. اگر به یک ذره با جرم m شتاب ثابتی برابر با a در فاصله $r_2 - r_1$ اعمال کنیم کار انجام شده بر روی ذره عبارتست از:

$$W = ma (r_2 - r_1)$$

$$r_2 - r_1 = \left(\frac{V_2 + V_1}{2} \right) t$$

که در آن $\frac{V_2 + V_1}{2}$ عبارتست از سرعت متوسط بین فاصله $(r_2 - r_1)$ و عبارتست از زمانی که ذره این فاصله را طی کرده است، به نحوی که خواهیم داشت:

$$\Delta V = V_2 - V_1 = at$$

$$a = \frac{\Delta V}{t} = \frac{(V_2 - V_1)}{t}$$

$$W = ma (r_2 - r_1) = m \left(\frac{V_2 - V_1}{t} \right) \times \left(\frac{V_2 + V_1}{2} \right) t$$

$$W = \frac{mV_2^2}{2} - \frac{mV_1^2}{2}$$

$$W = dEc$$

عبارت طرف راست تساوی فوق عبارتست از انرژی جنبشی نهایی ذره منهای انرژی جنبشی اولیه‌اش، پس می‌توان گفت کار عبارتست از تغییرات انرژی جنبشی. شکل بسیار جالب و مهمتر کار عبارتست از تغییرات حاصله از تغییرات فشار و حجم. شکل (۱-۱۰) استوانه‌ای را نشان می‌دهد که در آن گازی به وسیله پیستونی نگهداری شده است، انبساط گاز مقاومتی است علیه نیروی خارجی F_{ex} بنحوی که می‌توان نوشت:

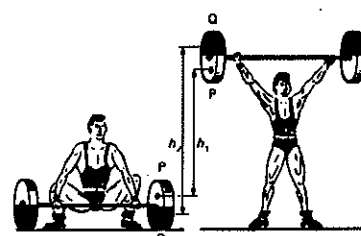
$$P = \frac{F}{A}$$

که در آن F نیروی خارجی و A سطح مقطع استوانه است. حجم گاز درون استوانه برابر با سطح مقطع استوانه ضرب در ارتفاع h : ($V = Ah$) است. موقعی که گاز انبساط پیدا می‌کند و استوانه را به عقب می‌زند A تغییر پیدا نکرده ولی برعکس h تغییر می‌نماید. بنابراین حجم تغییر یافته عبارتست از حالت پایانی منهای حالت آغازی.

$$\Delta V = V_f - V_i$$

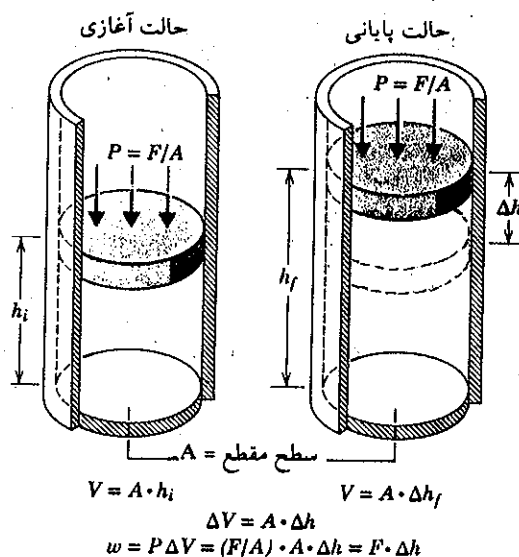
$$= Ah_f - Ah_i$$

$$= A(h_f - h_i) = A(\Delta h)$$



کار عبارتست از حاصلضرب نیرو در تغییر مکان

$$W = m \cdot g \cdot h$$



شکل (۱۰-۱) انبساط یک گاز در مقابل نیروی خارجی

حاصلضرب فشار در حجم تغییر یافته عبارتست از:

$$P \Delta V = \frac{F}{A} A(\Delta h) = F \Delta h$$

این رابطه نشان می‌دهد که تغییرات حجم در فشار معادل با نیرو در تغییر مکان است یعنی: $W_{\text{surroundings}} = P \Delta V$. در این حالت کار انجام شده به وسیله پیستون مثبت است یعنی حوالی انرژی کسب کرده ولی برعکس سیستم به اندازه کار انجام داده انرژی از دست داده است

$$W_{\text{system}} = -P \Delta V$$

در فصل چهارم گفته شد که حاصلضرب PV بر حسب انرژی بیان می‌شود یک لیتر در یک اتمسفر معادل با $1/0.13 \times 10^9$ ارگ و یا $101/3$ ژول و چون $4/18$ ژول معادل یک کالری است لذا در این تحول سیستم به اندازه $101/3$ ژول و یا $24/2$ کالری انرژی از دست داده و حوالی همین مقدار انرژی کسب کرده است به نحوی که حاصل این تحول معادل با صفر می‌شود

$$\Delta E(\text{سیستم}) + \Delta E(\text{حوالی}) = 0$$

اگر تحول سیستم همراه با تراکم باشد کار اعمال شده بر روی سیستم سبب بالابردن انرژی درونی مولکولهای گاز می‌شود مثال زیر مطلب را بهتر تشریح می‌کند.

نشان دهید که کار حاصل از نیروی اعمال شده بر روی گاز از رابطه $W = -P_{\text{ext}}(V_1 - V_2)$ تبعیت می‌کند. در این رابطه P_{ext} معرف فشار وارده بر گاز و V_1 و V_2 حجم گاز در حالت آغازی و پایانی است.

حل:

الف) فشار گاز به وسیله رابطه $P = \frac{F_1}{S} = \frac{m_1 g}{S}$ داده می‌شود. نیروی مجموع حاصله از برخورد مولکولهای گاز در حالت تعادل برابر با وزن

تمرین (۱۰-۱) گاز محبوس شده در استوانه بسته به وسیله پیستونی متحرک مطابق شکل (۱۰-۲) را مجسم کنید. سطح پیستون S و وزن آن $F_1 = m_1 g$ می‌باشد. سطح فوقانی پیستون در خلاء قرار دارد بنحوی که فشار جو تأثیری بر روی گاز موجود در استوانه ندارد. الف) فشار p گاز را حساب کنید.

ب) بر روی پیستون وزنه دیگری به جرم m_2 و وزن $F_2 = m_2 g$ قرار می‌دهیم.

پیستون می‌باشد.

چون $\vec{u} = 1$ لذا: $\delta W = (F_1 + F_2) \cdot \delta x$

کار اعمال شده بر سیستم مثبت است زیرا حجم گاز به اندازه $S \cdot \delta x$ نقصان یافته و معادلات ریاضی آن چنین نوشته می‌شود $\delta V = -S \cdot \delta x$ (و چون حجم کاهش یافته $\delta V < 0 \Rightarrow \delta x > 0$ بنابراین کار اعمال شده عبارتست از: $\delta W = -(F_1 + F_2) \frac{\delta V}{S}$ و چون $\frac{F_1 + F_2}{S}$ معرف نیروی وارده بر واحد سطح است لذا می‌توان آنرا فشار خارجی P_{ex} دانست و از آنجا: $\delta W = -P_{\text{ex}} \cdot \delta V$

حجم گاز در آغاز V_1 بوده و بعد از نهادن وزنه F_2 مبدل به V_2 شده است لذا در حین این تحول کار وارد شده بر روی گاز عبارتست از:

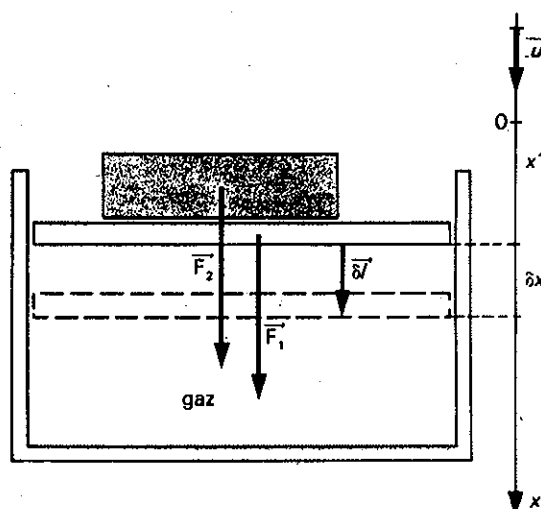
$$W = \sum_{V_1 \rightarrow V_2} \delta W = \sum_{V_1 \rightarrow V_2} -P_{\text{ex}} \cdot \delta V$$

و چون مقدار فشار خارجی P_{ex} ثابت است:

$$W = -P_{\text{ex}} \cdot \sum_{V_1 \rightarrow V_2} \delta V$$

$$W = -P_{\text{ex}} \cdot (V_2 - V_1)$$

در این رابطه P_{ex} بر حسب پاسکال و حجم برحسب متر مکعب است، لذا W برحسب ژول خواهد بود. اعمال این کار بر مولکولهای گاز واقع در استوانه سبب بالارفتن انرژی درونی مولکولها و یا تحرک حرارتی آنها و در نتیجه دمای ماکروسکوپی مجموعه اتمها یا مولکولها بالا می‌رود.



شکل (۲-۱۰) تراکم گاز در اثر نیروی خارجی

ب) در اثر افزایش وزنه F_2 تعادل اولیه به هم خورده و پیستون به اندازه δl به سوی پایین رانده می‌شود. در اثر این تغییر محل کار انجام شده در اثر وزن مجموع $\vec{F}_1 + \vec{F}_2$ برابر است با δl . $\delta W = (F_1 + F_2) \cdot \delta l$ که مطابق با انتقال بر روی محور $x'x$ به سوی پایین است و بردار $\vec{u}$ معرف واحد این انتقال می‌باشد.

$$\vec{F}_1 + \vec{F}_2 = F_1 \cdot \vec{u} + F_2 \cdot \vec{u} = (F_1 + F_2) \cdot \vec{u}$$

$$\delta l = \delta x \cdot \vec{u}$$

معادلات فوق در واقع موقعی صادق است که فشار درونی گاز ثابت باشد.

برای تغییرات (حجم - فشار) در حالت عمومی که فشار گاز ثابت نیست می‌توان کار را با در نظر گرفتن تغییرات بی‌نهایت کوچک حجم dV محاسبه کرد.

$$dW = P_{\text{ex}} \times dV$$

در زمان این تغییر حجم بسیار کوچک، فشار P_{ex} تقریباً ثابت مانده است بنابراین کار انجام گرفته عبارتست از:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ex}} \times dV$$

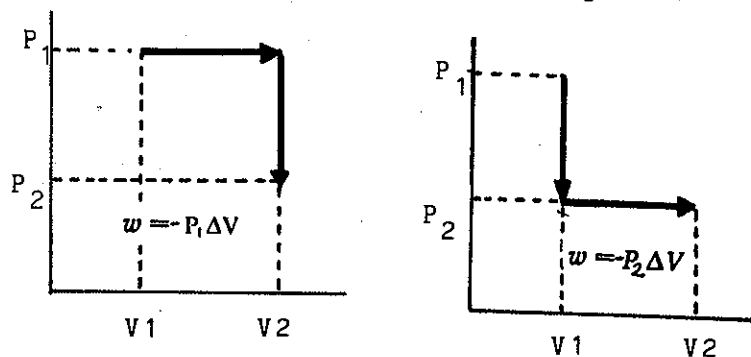
اگر فشار خارجی در مدت انبساط ثابت باشد می‌توان نوشت:

$$W = P_{\text{ex}} \int_{V_1}^{V_2} dV = P_{\text{ex}} (V_2 - V_1) = P_{\text{ex}} \times \Delta V$$

باید در نظر داشت که این فشار خارجی است که برای محاسبه کار مورد استفاده قرار می‌گیرد، فشار داخلی هرچه می‌خواهد باشد. بنابراین اگر سیستم به خارج از محیط خود به وسیله نیرویی مربوط نباشد کاری تولید نخواهد شد. در واقع اگر این نیرو صفر باشد کار

مکانیکی سیستم صفر است.

رابطه $W = \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} dV$ نشان می‌دهد که کار انجام شده تابع نحوه تغییر حجم از V_1 به V_2 است. بنابه شکل (۱۰-۳) دو روش برای تغییر حالت $P_1 V_1$ به $P_2 V_2$ وجود دارد.



شکل (۱۰-۳) کار انجام شده با عبور از حالت آغازی برای رسیدن به حالت پایانی که تابع راه طی شده است.

در شکل (a) ابتدا حجم را از V_1 به V_2 در فشار ثابت P_1 تغییر می‌دهیم و سپس فشار را از P_1 به P_2 انتقال می‌دهیم (در حجم ثابت V_2) و حال آنکه در شکل b ترتیب این تغییرات را عوض می‌نماییم به این ترتیب که ابتدا فشار را از P_1 به P_2 در حجم ثابت می‌رسانیم و سپس در فشار ثابت حجم را از V_1 به V_2 تغییر می‌دهیم. سطح منحنیهای فوق مقدار کار انجام شده را نمایش می‌دهد. بنابراین متوجه می‌شویم که کار انجام شده بستگی به مسیر تغییرات دارد یعنی در واقع کار یک تابع حالت نیست زیرا ارزش آن بستگی به راه طی شده دارد.

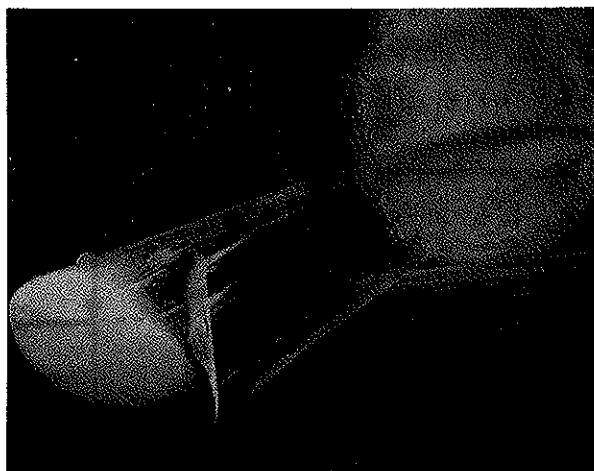


در سراسیمه برای کم کردن سرعت مجبور به ترمز کردن هستیم، در اثر این عمل لنتهای ترمز گرم می‌شوند یعنی انرژی مکانیکی تبدیل به انرژی گرمایی شده است.

ب) تبدیل انرژی مکانیکی به انرژی گرمایی

خودرویی که از گردنه‌ای با شیب نسبتاً زیاد با سرعت ثابت پایین می‌آید، سعی دارد تا انرژی جنبشی (ϵ_c) خود را ثابت نگه دارد. بنابراین انرژی پتانسیلش (ϵ_p) نزول می‌کند زیرا انرژی مکانیکی عبارتست از: $\epsilon = \epsilon_c + \epsilon_p$. بنابراین انرژی مکانیکی در حین پایین آمدن تنزل می‌کند ولی راننده برای ثابت نگه داشتن انرژی جنبشی خود مجبور به ترمز کردن می‌باشد لذا به ناچار لنتهای ترمز گرم می‌شوند. یعنی اصطکاک از یک سو انرژی جنبشی را کم می‌کند و از سوی دیگر لنتهای ترمز را گرم می‌کند و این تبدیل انرژی مکانیکی به انرژی گرمایی است. نمودار بهتر این تبدیل در موقع برگشت سفینه فضایی به زمین و برخورد آن با جو زمین است که در شکل (۱۰-۴) نمایش داده شده است. یک سفینه فضایی موقعی که وارد در جو زمین می‌شود در اثر اصطکاک دمای سطح خارجی اش به طور قابل ملاحظه‌ای بالا می‌رود.

در این برخورد انرژی جنبشی و انرژی پتانسیل سفینه توأمأ کاهش می‌یابند. برای جلوگیری از متلاشی شدن سفینه سپر حرارتی در جدار خارجی آن قرار داده‌اند موقع فرود آمدن و برخورد سفینه با جو زمین این سپر در اثر حرارت زیاد تصعید می‌شود. در هر کدام از این دو حالت تغییرات و نزول انرژی مکانیکی به علت اصطکاک است که



شکل (۴-۱۰) عکسی از سفینه فضایی در موقع برخورد با جو زمین هاله‌ای که در خارج از آن مشاهده می‌شود بخار حاصل از تصعید سپر حرارتی آنست.

آنرا می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\epsilon_c(2) - \epsilon_c(1) = W_{\text{گرمایش}} + W_{\text{اسطکای}}$$

$$\epsilon_c(2) - \epsilon_c(1) = \epsilon_p(1) - \epsilon_p(2) + W_{\text{اسطکای}}$$

$$\epsilon_c(2) - \epsilon_c(1) = W_{\text{اسطکای}} < 0$$

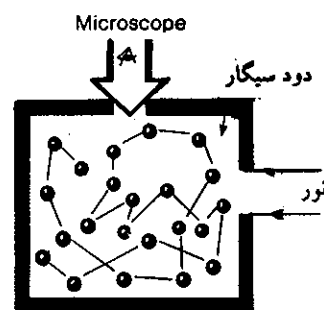
درمورد خودرو چون سعی دارد انرژی جنبشی ثابتی داشته باشد $\epsilon_c(2) = \epsilon_c(1)$ لذا این انرژی پتانسیل است که تبدیل به گرما می‌شود و لنت‌های ترمز را گرم می‌کند $\epsilon_p(2) < \epsilon_p(1)$ انرژی از بین رفته در این دو حالت سبب افزایش انرژی درونی ذرات تشکیل دهنده لنت و یا اتمهای فلز تشکیل دهنده سپر فضایی می‌شوند. در تمرین (۱-۱۰) به کمک شکل (۲-۱۰) دیدیم که افزایش وزن F_2 سبب فشردن شدن گاز و کم شدن حجم آن در درون استوانه می‌شد. اگر استوانه آدیاباتیک (بدون مبادله گرما) و گاز تک اتمی و خیلی نزدیک به گاز ایده‌آل باشد دمای درونی گاز بالا خواهد رفت و همانطور که در فصل چهارم مطالعه شد افزایش دما سبب بالا رفتن تحرک بی‌نظم اتمهای گاز می‌شود. هر قدر وزن بیشتر باشد کار بیشتری اعمال شده و دما بالاتر و در نتیجه تحرک حرارتی اتمها بیشتر خواهد بود.

افزایش دما که در مقیاس ماکروسکوپی مشاهده می‌شود، در حقیقت یک خصلت میکروسکوپی است که به صورت یک متغیر حالت ماکروسکوپی جلوه گر می‌شود. کاری که به گاز اعمال کردیم باعث تحرک حرارتی اتمهای گاز و در نتیجه بالا رفتن انرژی جنبشی متوسط مولکولها یعنی $\frac{mc^2}{2} = \frac{3}{2} KT$ شد. بنابراین بهتر است که این افزایش انرژی را به صورت تغییرات انرژی درونی گاز نمایش دهیم: $\Delta U = W$.

کار تنها وسیله‌ای برای انتقال انرژی به سیستمهای مکانیکی و یا شیمیایی نیست بلکه به کمک انتقال حرارت و یا تابش پرتوها و یا هدایت می‌توان انرژی درونی سیستمهای حقیقی را بالا برد. قبلاً گرما را ماده سیال می‌دانستند ولی باید گفت که گرما ماده نبوده بلکه آن نیز مانند کار وسیله‌ای برای تبدیل انرژی سیستم است و ژول بود که این عقیده را ثابت کرد و



اتمهای گاز در دو حالت تحرکی متفاوت. افزایش فشار تحرک اتمها را بیشتر می‌کند.



دلیل واضحی بر تحرکات درونی مولکولها یا اتمهای گازی حرکات برون Brownian می‌باشد که به کمک دود سیگار و میکروسکوپ می‌توان آنرا آشکار نمود.

نشان داد که خواه در اثر افزایش دما و خواه با اِعمال کاری در روی یک سیستم می توان تغییر مشابهی در آن به وجود آورد.

در تمرین (۱-۱۰) به جای قرار دادن وزنه دوم بر روی گاز پیستون را ثابت نگه داشته و در حجم ثابت گاز را گرم می کنیم در این حال نیز حرارت داده شده به سیستم باعث افزایش تحریک حرارتی اتمهای گاز و در نتیجه بالا رفتن انرژی جنبشی انتقالی ذرات گاز می شود و در این حال نیز تغییرات انرژی درونی گاز $\Delta U = Q$ است که در آن مقدار گرمای منتقل شده به اتمهای گاز است یعنی مقدار حرارتی برابر با یک کالری همیشه تغییر حالتی مشابه تغییر حالت به وجود آمده در اثر $4/18$ ژول کار ایجاد می نماید^۱ (ژول $4/18 = 1$ کالری). به طور کلی کار و یا گرما و یا هر دو سبب تغییراتی در انرژی درونی گاز می شوند که می توان آنرا به صورت کلی $\Delta U = W + Q$ نشان داد.

اگر $W, Q > 0$ باشند، انرژی درونی سیستم بوسیله عوامل خارجی افزایش یافته است. اگر $W, Q < 0$ باشند، انرژی درونی سیستم کاهش یافته و این سیستم است که به محیط خارج کار و یا گرما و یا پرتو منتقل کرده است. کار و گرما تابع حالت نبوده زیرا همانطور که گفته شد می توان تغییر حالت در سیستم را خواه به کمک گرما و خواه به کمک کار ایجاد نمود.



ژول فیزیک دان مشهور انگلیسی بنیان گذار تبدیلات مکانیکی به حرارتی و بالعکس و نیز بنیان گذار تبدیلات الکتریکی به حرارت به نام قانون ژول است.

$$W = -P_{ex}(V_1 - V_0)$$

که در آن P_{ex} مجموع فشار خارجی اعمال شده بر روی این سیستم است که می توان به طریق زیر آنرا حساب نمود. فشار اولیه گاز P_0 بوده و بعد از قرار دادن جرم M به وزن Mg فشار داخلی به اندازه $\frac{Mg}{S}$ افزوده خواهد شد پس می توان نوشت:

$$P_{ex} = P_0 + \frac{Mg}{S}$$

$$P_{ex} = 1.05 + \frac{4.0 \times 10}{20 \times 10^{-4}} = 3 \times 10^5 \text{ پاسکال}$$

حجم نیز در این حالت تغییر کرده است که به کمک رابطه توابع حالت با یکدیگر می توان نوشت:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_1 V_1}{T_1}$$

$$V_1 = V_0 \cdot \frac{P_0}{P_1} \cdot \frac{T_1}{T_0} \quad \text{و از آنجا:}$$

P_1 همان فشار مجموع خارجی است که 3×10^5 پاسکال محاسبه نمودیم بنابراین:

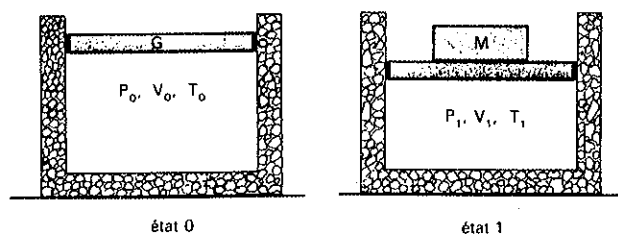
$$V_1 = 1 \times \frac{1.05}{3 \times 10^5} \times \frac{540}{300} = 0.6 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$\Delta U = W = -P_{ex}(V_1 - V_0)$$

$$\Delta U = -3 \times 10^5 (0.6 - 1) \times 10^{-3} = 120 \text{ ژول}$$

یعنی با قرار دادن وزنه M انرژی درونی مولکولهای گاز به اندازه ۱۲۰ ژول افزایش می یابد.

تمرین (۲-۱۰) یک گاز کامل در استوانه ای با پیستون متحرک به سطح مقطع $S = 20 \text{ cm}^2$ مطابق شکل (۵-۱۰) وجود دارد. حالت ابتدایی گاز با $P_0 = 1.05$ پاسکال و حجم $V_0 = 1$ لیتر و دمای $T = 300^\circ \text{K}$ درجه مطلق ($^\circ \text{K}$) مشخص می شود. پیستون و جدار استوانه آدیاباتیکی می باشند. بر روی استوانه وزنه ای به جرم 40 کیلوگرم قرار می دهیم. دماسنج درونی بعد از این تحول 540°K درجه مطلق را نمایش می دهد. تغییرات انرژی درونی سیستم را حساب کنید. نیروی گرانش را معادل با $g = 10 \text{ m/sec}^2$ در نظر بگیرید.



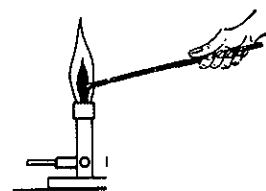
شکل (۵-۱۰) تغییر حالت در اثر افزایش جرم M

حل: همانطور که گفته شد تغییرات انرژی درونی معادل با $\Delta U = W + Q$ است و چون جدار خارجی استوانه آدیاباتیکی می باشد بنابراین گاز با خارج مبادله حرارتی ندارد پس $Q = 0$ و کار اِعمال شده بر روی سیستم معادل با:

۱. ژول James Prescott Joule فیزیک دان انگلیسی (۱۸۸۹-۱۸۱۸).

پ) رسانایی و تبادل گرمایی

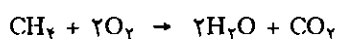
انتهای میله فلزی را به وسیله چراغ گازی گرم می‌کنیم چند لحظه بعد میله آنقدر گرم می‌شود که قادر به گرفتن آن در دست نیستیم. میله فلزی گرمای شعله چراغ را منتقل می‌کند. انتشار گرما به وسیله میله فلزی نتیجه حرکات نوسانی اتمهای فلز یا در واقع تحریکات حرارتی اتمهای تشکیل دهنده آن است. این مبادله را رسانایی گرمایی گویند. آزمایش نشان می‌دهد موقعی که دو جسم به دمای متفاوت را کنار یکدیگر قرار می‌دهیم انتقال گرما از جسم گرم به جسم سرد انجام می‌گیرد و عمل عکس آن هرگز ممکن نیست. با وجود این باید گفت که هیچ سیستمی مخزن گرمایی نیست و یا به عبارت دیگر گرما انبار شدنی نیست. در واقع انرژی درونی سیستم است که ذخیره کار، گرما و یا انتشار پرتوها است. عبارت عامیانه منبع گرمایی کاملاً غلط و قابل انتقاد می‌باشد. زیرا گرما وسیله بخصوصی برای انتقال انرژی درونی سیستم‌ها به یکدیگر می‌باشد. کار و یا انتشار پرتو نیز وسائلی برای انتقال انرژی درونی سیستم‌ها می‌باشند. شعله چراغ گاز نیز وسیله‌ای برای انتقال انرژی از جسمی به جسم دیگر است. شعله حاصل از امتزاج گازهایی است با دمای بالا و نتیجه تغییرات شیمیایی در انرژی درونی مواد سوختنی یعنی اکسیژن و متان است.



انتقال حرارت در میله فلزی که در اثر تحریکات درونی اتمهای فلز است.

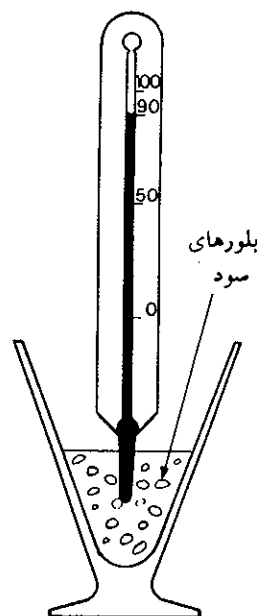


انتقال حرارت از جسم گرم به جسم سرد



پیوند اتمها در حالت آغازی و حالت پایانی یکسان نیست. در اینجا تبدیل انرژی پتانسیل در حالت میکروسکوپی بین مولکولهای متان و اکسیژن برای تبدیل به مولکولهای آب و دی اکسید کربن است. انرژی جنبشی میکروسکوپی، تحریکات گرمایی به وجود آورده و نتیجتاً به صورت شعله با دمای بالا و در حالتی ماکروسکوپی جلوه گر می‌شود و همین گرما به اتمهای میله فلزی منتقل شده و حالت میکروسکوپی و غیر قابل رؤیت اولیه خود را به دست می‌آورند به نحوی که فقط در موقع سوزش دست، شما این انتقال را حس می‌کنید.

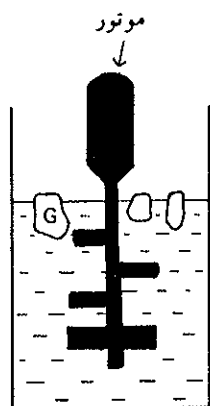
انحلال بلورهای سود در آب نیز نوعی انتقال گرمایی است. زیرا انرژی واکنشهای میکروسکوپی انحلال سود در آب باعث تحریکات گرمایی مولکولهای آب شده که به کمک دماسنج در حالت ماکروسکوپی آشکار می‌شود و با چشم می‌بینیم که سریعاً بعد از انحلال سود در آب، جیوه در داخل دماسنج بالا می‌رود افزایش حجم جیوه در داخل دماسنج نیز نموداری از تحریکات درونی اتمهای جیوه و افزایش انرژی درونی اتمهای آن است که در لوله موین قابل رؤیت می‌شود.



انحلال سود در آب توأم با افزایش دمای آب یعنی افزایش انرژی درونی مولکولهای آب و اتمهای جیوه در درون دماسنج است.

الف) تبدیل کار به گرما

در تمرین (۲-۱۰) چگونگی انتقال کار به گرما را بر روی مولکولهای گاز مطالعه کردیم و دیدیم که با افزایش وزنه‌ای بر روی پیستون دمای درونی مولکولهای گاز بالا می‌رود. روشهای مکانیکی دیگر نیز می‌توانند همین عمل را انجام بدهند مثلاً بهم‌زنی که برای مخلوط کردن مایعات به کار برده می‌شود می‌تواند نوعی انتقال کار بوسیله موتور بهم‌زن به داخل محلول باشد. اصابت پره‌های بهم‌زن قادر به بالا بردن انرژی درونی مولکولهای مایع است. بنابراین انرژی مکانیکی را تبدیل به انرژی گرمایی نموده‌ایم و برای اندازه‌گیری کار اِعمال شده به درون مایع، کافیت مشخصات موتور و زمان بهم‌زدن را بشناسیم. کار اِعمال



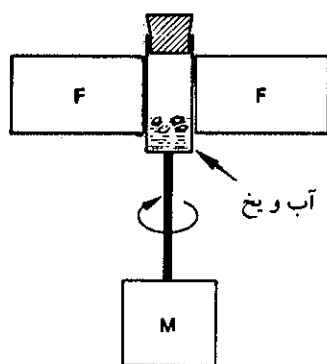
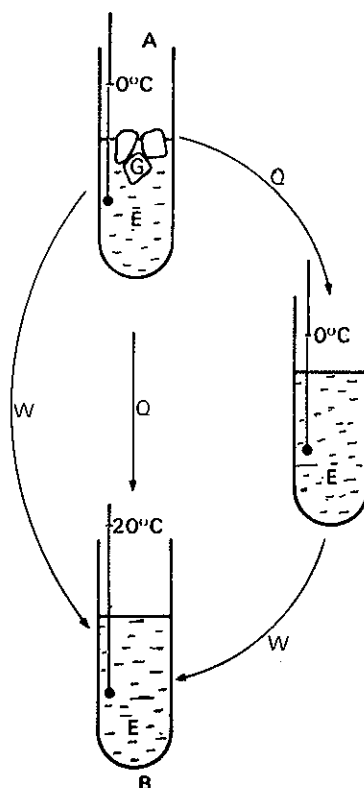
بهم‌زن الکتریکی در داخل مخلوط آب و یخ

شده به مولکولها برابر خواهد بود با $\delta W = M \cdot \omega \cdot \delta t$ که در آن δt زمان بهم‌زدن مایع و ω سرعت چرخش و M گشتاور موتور است.

(b) ترازنامه انرژی - اصل بقاء انرژی

به عنوان مثال سیستم آب و یخ را از صفر درجه سانتیگراد (حالت آغازی) با سه روش مختلف تبدیل به سیستم آب ۲۰ درجه سانتیگراد (حالت پایانی) می‌کنیم. در لوله‌ای مخلوط آب و یخ را می‌توان به وسیله کار مکانیکی مثلاً با ترمز کردن بهم‌زن الکتریکی در داخل محلول به حالت پایانی یعنی آب ۲۰ درجه سانتیگراد رساند. کار اِعمال شده بر این سیستم عبارتست از $W_1 = M\alpha$ که در آن $\alpha = 2\pi Nt$ (بسامد چرخشی موتور و t زمان لازم برای این تبدیل).

- بازهمین تحول به کمک چراغ گازی انجام می‌گیرد. در این حالت Q_2 مقدار گرمای منتقل شده به سیستم برای تبدیل حالت از مرحله ابتدایی به حالت پایانی است. - یخ‌های موجود در ظرف را با حرارت دادن به کمک چراغ گازی ذوب کرده و به آب صفر درجه می‌رسانیم سپس با کار مکانیکی بهم‌زن آنرا به ۲۰ درجه سانتیگراد می‌رسانیم در این حال $Q_3 + W_1$ مقدار گرما و کار منتقل شده به سیستم است. شکل (۶-۱۰) خلاصه



تبدیل کار به حرارت
 M = موتور بهم‌زن
 F = ترمز

شکل (۶-۱۰) تغییر حالت سیستم آب و یخ به روش‌های مختلف A مخلوط آب و یخ (حالت آغازی)، B آب ۲۰°C (حالت پایانی)

اِعمالی را که بر سیستم وارد شده تا از حالت آغازی به حالت پایانی برسد نشان می‌دهد. با وجود آنکه راه‌های مختلفی را انتخاب نمودیم ولی تغییرات انرژی درونی سیستم یکی است.

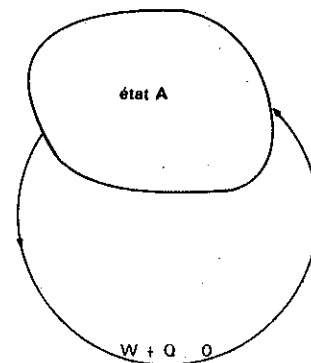
$$\Delta U = W_1 = Q_2 = Q_2 + W_2 > 0$$

تبدیلات استوانه‌ای

اگر حالت آغازی و پایانی سیستم یکی باشد تحولات انجام شده را تبدیلات استوانه‌ای مسدود گویند. در این حال قبول می‌کنیم که مجموعه انرژی سیستم تغییر نکرده است، یعنی $\Delta U = 0$. حتی اگر کاری به سیستم اعمال شده و سیستم به اندازه کار گرفته گرما پس داده باشد و بالعکس.

$$\Delta U = W + Q = 0 \quad \Leftrightarrow \quad W = -Q$$

این رابطه نوعی برابری بین کار و گرما را مشخص می‌کند.



$$: W + Q = 0$$

تحول استوانه‌ای مسدود

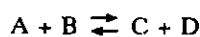
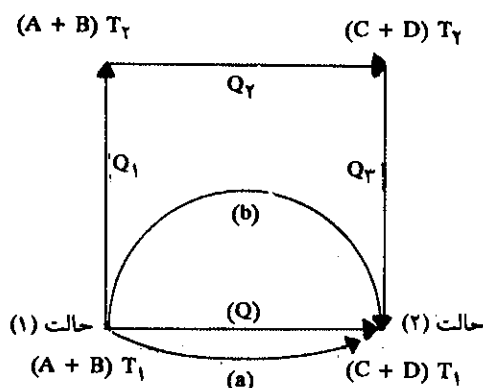
۲-۱۰ اصل اول ترمودینامیک

The first law of thermodynamics

مقدمه: نتیجه بحث فوق این است که فهمیدیم اختلاف مهمی بین گرما و کار از یک سو و انرژی از سوی دیگر وجود دارد. گرما و کار پدیده‌ها و یا اعمالی هستند که به‌ازاء آنها انتقال یا تغییر دما در سیستم به وجود می‌آید و حال آنکه برعکس انرژی عبارتست از خاصیتی که ما می‌توانیم به یک حالت ساده تعادل نسبت دهیم. بنابراین انرژی باید یک تابع حالت باشد. این عقیده با در نظر گرفتن انرژی سیستم‌های مکانیکی ساده برای ما روشن شد. حال می‌خواهیم بدانیم که آیا یک ماده شیمیایی را نیز می‌توان مجموعه‌ای از سیستم‌های مکانیکی ساده تصور نمود؟ آیا ممکن است به چنین سیستمی یک انرژی درونی نسبت دهیم به نحوی که این انرژی تابع حالت باشد؟

برای جواب به سؤال فوق عناصر یا ترکیبات A و B را به روشهای مختلف تبدیل حالت می‌دهیم. مثلاً ابتدا جسم B و A را در دمای T_1 با دادن گرما و یا گرفتن گرما Q_1 از آن مبدل به ترکیبات C و D در همان دما می‌نماییم. و یا اینکه ابتدا ترکیبات A و B را از دمای T_1 به T_2 برده و سپس با هم ترکیب نموده اجسام C و D را در دمای T_2 به دست می‌آوریم. حال با سرد کردن اجسام C و D به دمای T_1 می‌رسیم. چون انرژی تابع حالت است لذا جمع جبری انرژی‌های مصرف شده یا گرفته شده از راه طولانی Q_1 و Q_2 و Q_3 که آنرا راه (b) می‌نامیم برابر با انرژی‌های مصرف شده یا گرفته شده در راه (a) است یعنی:

$$\Delta U_a = \Delta U_b$$



شکل (۷-۱۰) راههای ممکن برای واکنش

و این باید حقیقتاً درست باشد زیرا تغییرات یک تابع حالت مستقل از حالات حد واسط است. ولی فرض کنیم که انرژی تابع حالت نباشد و مثلاً فرض کنیم $\Delta U_b > \Delta U_a$ است. نتیجه این فرض چیست؟ در چنین حالتی می‌توان راهی برای تهیه انرژی مجسم نمود. مثلاً می‌توانیم سیستم را در حالت یک با طی راه a به حالت ۲ برده یعنی به سیستم به اندازه

ΔU انرژی بدهیم. سپس می‌توانیم سیستم را از حالت ۲ به حالت ۱ رسانده ولی در این باره b را انتخاب می‌نماییم. این عمل به ما اجازه می‌دهد به اندازه ΔU_b انرژی کسب نماییم. نتیجه این دو عمل کسب مقداری انرژی است بدون اینکه سیستم تغییری نموده باشد. پس چرا بشر از این راه ساده برای کسب انرژی استفاده نمی‌کند؟ درحقیقت تجارب بسیاری در این مورد بعمل آمده و همه با عدم موفقیت توأم بوده‌اند، تعداد ناکامی در این مورد بحدی بود که از آن اصلی عمومی به نام اصل بقاء انرژی حاصل گشته: انرژی نه می‌تواند بوجود آید و نه می‌تواند از بین رود، فقط می‌تواند تغییر شکل و تغییر محل دهد. به عنوان نتیجه اصل فوق باید قبول کرد که در مثال فوق $\Delta U_b = \Delta U_a$ است، یعنی تغییرات انرژی مستقل از راه طی شده بین دو حالت آغازی و پایانی است یا به عبارت دیگر انرژی درونی یک تابع حالت است و این نتیجه مبتنی بر دلایل تجربی قانع کننده می‌باشد. حال اگر به یک سیستم، انرژی به صورت گرما (Q) اضافه کنیم، چون همیشه باید اصل بقاء انرژی را در نظر داشته باشیم. لذا این انرژی باید به صورت کار ظاهر شود و یا به صورت تغییرات انرژی سیستم باشد یعنی:

$$Q = \Delta U - W$$

این اصل اول ترمودینامیک است و در واقع اصل بقا انرژی می‌باشد که عموماً به صورت:

$$\Delta U = Q + W \quad (10-2)$$

نشان داده می‌شود.

(کار انجام گرفته به وسیله سیستم) + (گرمای داده شده به سیستم) = (تغییرات انرژی درونی)

باید یادآور شد که در ترمودینامیک به گرمای داده شده به سیستم علامت مثبت و نیز به کار انجام شده به وسیله سیستم علامت مثبت را می‌دهند و این به علت آن است که در اصل ترمودینامیک برای ماشینهای بخار مورد استعمال داشته و در واقع کار حاصل از ماشین مورد توجه بوده است و نیز باید یادآور شویم که گرمای داده شده به سیستم سبب افزایش انرژی درونی و برعکس کار حاصل سبب نقصان انرژی درونی سیستم می‌شود، این عیناً در رابطه (۱۰-۲) مشخص نمی‌شود و در گرمایشی این رابطه را به صورت $\Delta U = Q - W$ در نظر می‌گیرند.

انرژی نه می‌تواند به وجود آید و نه می‌تواند از بین رود، فقط می‌تواند تغییر شکل و تغییر محل دهد. این حقیقت را اصل بقا انرژی گویند.

الف) اندازه گیری ΔU

فرض کنیم که در یک پدیده شیمیایی مواد اولیه در ۲۵ درجه سانتیگراد کاملاً تبدیل به فراورده با همان درجه حرارت شود. بنابراین واکنش شیمیایی تغییر حالتی است که در سیستم بوقوع پیوسته و بازاء این تغییر حالت، ΔU باید مقدار مشخصی داشته باشد. ارزش ΔU از این نظر جالب است که اختلاف بین انرژی درونی مواد اولیه و فراورده را تعیین نموده و بخصوص پایداری نسبی مواد اولیه و فراورده واکنش را مشخص می‌نماید و برای اندازه گیری این مقدار انرژی باید از رابطه (۱۰-۲) کمک گرفت.

$$\Delta U = Q - W$$

در حقیقت موقعی که یک واکنش شیمیایی بوقوع می‌پیوندد، کار انجام شده عبارتست از تغییرات فشار و حجم یعنی:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

$$\Delta U = Q - \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

ولی اگر واکنش در یک ظرف سر بسته انجام شود بنحوی که V_1 ثابت باشد.

$$\Delta U = Q - \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

و چون V ثابت است لذا:

$$\Delta U = Q + 0 \quad \Delta U = Q_{(V)}$$

مشاهده می‌کنیم که از نظر مقدار عددی تغییرات انرژی سیستم برابر است با گرمای جذب شده به وسیله سیستم، لذا برای اندازه‌گیری ΔU کافی است که واکنش را در حجم ثابت انجام داده و گرمای جذب شده یا آزاد شده را اندازه گرفت.

اگر گرما آزاد شده باشد $Q_{(V)}$ منفی است در این حالت انرژی درونی سیستم پایین آمده است یعنی در واقع انرژی درونی فرآورده‌ها پایین‌تر از انرژی درونی مواد اولیه است.

واکنشهایی که گرما ایجاد می‌کنند واکنش گرمازا یا exothermic نامیده می‌شوند ولی برعکس اگر سیستم گرما جذب کند در زمان انجام واکنش $Q_{(V)}$ مثبت خواهد بود و ΔU نیز مثبت می‌باشد و معنی آن اینست که فرآورده‌ها انرژی بیشتری از مواد اولیه دارند. این نوع واکنشها را گرماخواه یا endothermic گویند.

ب) آنتالپی Enthalpy

معمولاً واکنشهای شیمیایی در حجم ثابت انجام نمی‌گیرند ولی بر عکس در فشار ثابت یک جو واکنش اتفاق می‌افتد، بنابراین گرمای جذب شده در این حالت برابر با ΔU یا q_V نیست. برای تفسیر آثار گرمایی در موقعی که واکنش در فشار ثابت انجام می‌گیرد ضروری به نظر می‌رسد که تابع حالت جدیدی به فرم زیر تعریف نمود.

$$H = U + PV \quad (۱۰-۳)$$

آنتالپی H که به وسیله رابطه (۱۰-۳) تعریف می‌شود و مطمئناً یک تابع حالت است، زیرا ارزش آن منحصرأ تابع ارزشهای U و P و V است و نیز باید یادآور شد که واحد آنتالپی باید بر حسب واحد انرژی بیان شود. تغییرات آنتالپی به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

$$\Delta H = Q - W + \Delta(PV)$$

حال در تغییراتی که در فشار ثابت انجام می‌گیرد می‌توان نوشت.

$$W = P\Delta V$$

$$\Delta(PV) = P\Delta V \quad \text{در فشار ثابت}$$

$$\Delta H = Q - P\Delta V + P\Delta V$$

$$\Delta H = Q_p$$

در این حالت تغییرات آنتالپی برابر با گرمای جذب شده می‌باشد و نیز می‌توان گفت که برای یک واکنش گرمازا یا ΔH , Exothermic منفی است. و برعکس برای یک واکنش گرماخواه یا ΔH Endothermic مثبت است. اختلاف موجود بین ΔH و ΔU چیست؟

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

برای واکنشهای بین مایع و جامد تغییرات حجم ناچیز است، به نحوی که اگر واکنش در فشار کم انجام گیرد $\Delta(PV)$ ناچیز بوده بنابراین:

$$\Delta H = \Delta U$$

ولی از طرف دیگر اگر در واکنش گاز حاصل شود ΔU متفاوت از ΔH خواهد شد، چون برای گاز کامل داریم:

$$PV = nRT$$

$$\Delta(PV) = \Delta nRT$$

که در آن n تغییرات تعداد مولهای گاز حاصل از واکنش شیمیایی در دمای ثابت T است:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

$$\Delta U = 6019/2 - (-0/162) = 6019/36 \text{ ژول}$$

تمرین (۳-۱۰) برای واکنش $C(\text{graf}) + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO$ در ۲۹۸ درجه مطلق و فشار یک جو $\Delta H = -26/416$ کیلوکالری. مقدار ΔU چیست؟ حجم مولی گرافیت برابر با $0/053$ لیتر است.

حل: بنابه رابطه $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ چون تغییرات در تعداد مولها است لذا می‌توان نوشت $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$ و نیز چون در واکنش فوق تغییرات تعداد مولها بطور آشکار $\Delta n = +\frac{1}{2}$ که معادل با تغییر حجمی برابر با $\frac{1}{2} \times 22/4 = 11/2$ لیتر می‌شود. حجم مولی گرافیت $0/053$ لیتر است که می‌توان از آن در مقابل $11/2$ لیتر تغییر حجم گازها صرفنظر کرد.

چون ΔU برحسب ژول محاسبه می‌شود لذا باید سایر مقادیر برحسب ژول نوشته شود

$$R = 8/3 \times 10^{-3} \frac{\text{کیلوژول}}{\text{مول} \cdot \text{درجه}} \quad \text{ارزش R معادل}$$

$$\Delta H = -26/416 \times 4/18 = -110/4 \text{ کیلوژول}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT = -110/4 - \frac{1}{2} \times 8/3 \times 10^{-3} \times 298$$

$$\Delta U = -110/4 - 1/24 = -111/64 \text{ کیلوژول}$$

(تمرین ۳-۱۰) در موقع ذوب یخ در دمای صفر و در فشار ثابت یک جو ۱۴۴۰ کالری گرما جذب می‌شود، حجم مولی یخ و آب به ترتیب $0/018$ و $0/0196$ لیتر است مقدار ΔH و ΔU را حساب کنید. حل: چون ΔH عبارتست از گرمای جذب شده، لذا مقدار آن $\Delta H = 1440$ کالری است که برحسب ژول باید ضرب در $4/18$ شود یعنی:

$$\Delta H = 1440 \times 4/18 = 6019/2 \text{ ژول}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

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

$$\Delta(PV) = P(V_2 - V_1) = 1 \times (0/018 - 0/0196) = -0/0196 \text{ جو در لیتر}$$

باید حاصلضرب $P\Delta V$ نیز برحسب ژول حساب شود لذا حجم برحسب متر مکعب و فشار بر حسب پاسکال در نظر گرفته می‌شوند.

$$\Delta(PV) = \frac{(1/013 \times 10^5)}{\text{فشار}} \left(\frac{-0/0196 \times 10^{-3}}{\text{تغییرات حجم}} \right) = -0/162 \text{ ژول}$$

$$\Delta(PV) = -0/162 \text{ ژول}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV)$$

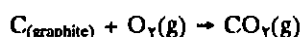
پ) قانون هس (Hess)

حال متوجه می شویم که ΔH نسبت داده شده به تغییرات حالت را باید به وسیله گرمای جذب شده توسط سیستم در فشار ثابت (روش مستقیم) و یا به کمک ارزش q_p و رابطه $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ (روش غیرمستقیم) بدست آورد.

تغییرات آنتالپی استاندارد یا ΔH° چیست؟

عبارتست از تغییرات آنتالپی سیستم موقعی که مواد اولیه از حالت استاندارد خود تبدیل به فراورده که آنها نیز در حالت استاندارد هستند شود.

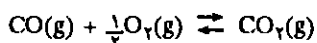
حالت استاندارد یک ماده به وسیله پایدارترین حالت آن ماده در فشار یک جو و دمای عادی یعنی ۲۹۸ درجه مطلق معرفی می شود. مثلاً:



$$\Delta H_{298}^\circ = -394 \text{ kJ/mol}^1$$

رابطه فوق این معنی را دارد که در تبدیل کامل یک مول کربن به یک مول گازکربنیک (مواد اولیه و فراورده در فشار جو و در ۲۹۸ درجه مطلق) ۳۹۴ کیلوژول حرارت تولید و تغییرات آنتالپی استاندارد عبارتست از ۳۹۴- کیلوژول بر مول است.

سوختن کربن و تبدیل آن به گازکربنیک را می توان به طور کمی در یک کالریمتر انجام داده و ΔH را به سبب اندازه گرفت و نیز در مورد واکنش زیر همینطور است:



$$\Delta H_{298}^\circ = -282/9$$

ولی محاسبه کمی ΔH سوختن گرافیت برای تبدیل به اکسید دو کربن دشوارتر است زیرا سوختن در این حالت نیمه کامل است و بخصوص در مجاورت مقدار زیادی اکسیژن قسمتی از اکسیژن صرف اکسیده کردن اکسید دو کربن شده و تولید گازکربنیک می نماید. باوجود این چون آنتالپی تابع حالت است لذا اندازه گیری مستقیم ΔH تشکیل CO الزامی نبوده و می توان از راه غیر مستقیم ΔH چنین واکنشی را محاسبه نمود.

گرافیت و اکسیژن به دو صورت تولید

انیدرید کربنیک می نمایند. از ترکیب مستقیم

گرافیت با مقدار زیادی اکسیژن می توان طبق راه

(۱) انیدرید کربنیک بدست آورد.

و می توان به سبب ΔH_1 را محاسبه نمود.

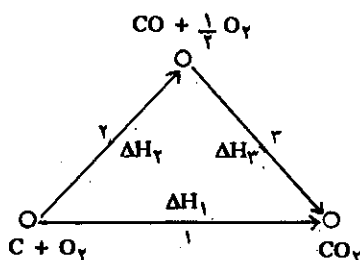
و نیز از ترکیب غیرمستقیم یعنی ابتدا با

تشکیل CO و سپس ترکیب CO با اکسیژن تولید

انیدرید کربنیک می شود.

روش اخیر شامل راه حل (۲) و (۳) است که

تغییرات آنتالپی در این دو راه عبارتند از ΔH_2 و



۱. طبق قرارداد بین المللی اخیراً ژول را به عنوان تنها واحد انرژی در نظر می گیرند. بنابراین تمام ارزشهای داده شده را باید بر حسب ژول و یا کیلوژول بیان نمود کافی است ارزشهای داده شده بر حسب کالری یا کیلوکالری را ضرب در ۴/۱۸۳ نمود.

ΔH_f و چون H تابع حالت است لذا ΔH تبدیل کربن به گاز کربنیک مستقل از راه طی شده است، لذا می توان نوشت:

$$\Delta H_1 = \Delta H_f + \Delta H_r$$

و چون محاسبه ΔH_1 و ΔH_r مستقیماً میسر است، لذا می توان نوشت:

$$\Delta H_r = \Delta H_1 - \Delta H_f$$

$$\Delta H_r = -393/7 - (-283/1) = -110/6 \text{ KJ/mole}$$

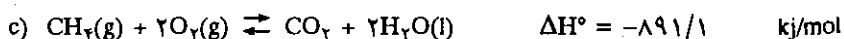
این خلاصه ای از قانون هس Hess است، یعنی در کلیه پدیده های شیمیایی گرمای ایجاد شده و یا جذب شده در فشار ثابت، مستقل از راه طی شده واکنش شیمیایی بوده و منحصرأ تابع حالت آغازی و پایانی واکنش است. برای محاسبه آنتالپی می توان واکنشهای فوق را به صورت جبری زیر نوشت: واکنش دوم را ضرب در (-) نموده و سپس همه را باهم جمع جبری می کنیم.



یا برای محاسبه ΔH واکنش زیر:



بنابر ارزش ΔH برای واکنشهای زیر می توان ΔH واکنش فوق را محاسبه نمود.



برای محاسبه ΔH واکنش (۱) لازم است که واکنش (b) را در دو ضرب نموده و واکنش (a) را به آن اضافه و بالاخره واکنش (c) را از آن کسر نماییم.



$$\Delta H^\circ = -394 - 2 \times 286 + 891/1 = -74/9$$

بطور خلاصه برای هر واکنشی ΔH وجود دارد. موقعی که چند واکنش را بطور جبری با یکدیگر جمع می نماییم تا واکنش مجموعی حاصل شود، ارزش ΔH واکنش مجموع نیز از جمع جبری ΔH های کلیه واکنشها حاصل می شود.

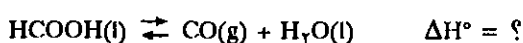
کاربرد قانون هس به ما اجازه می‌دهد که بدون احتیاج به آزمایشهای کالریمتری ΔH بعضی از واکنشها را مشخص نماییم. شناخت ارزش ΔH تشکیل واکنشهای شیمیایی غالباً ضروری و کاربرد بسیاری در شیمی دارد.

آنتالپی تشکیل عبارتست از ΔH تشکیل یک جسم مرکب خالص از عناصر متشکله اولیه‌اش با در نظر گرفتن اینکه کلیه مواد (اولیه و فراورده) در حالت استاندارد خود هستند. مثلاً واکنشهای زیر:



تغییرات آنتالپی عبارتند از آنتالپی تشکیل اکسید دو کربن در حالت گازی و آب و اسید فرمیک در حالت مایع.

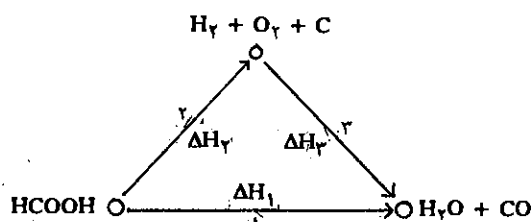
برحسب قرارداد آنتالپی تشکیل عناصر در حالت استانداردشان صفر است. برای فهمیدن لزوم آنتالپی تشکیل اجسام ΔH واکنش زیر را محاسبه نماییم.



می‌توانیم از مشخصات ترمودینامیکی واکنشهای دیگر استفاده نموده و مثلاً محاسبه کنیم که اسید فرمیک به عناصر متشکله‌اش H_2 و C و O_2 تبدیل و نیز فرض کنیم که این عناصر برای تشکیل CO و آب بکار روند. این دو فرض را به صورت شکل ساده زیر شکل (۸-۱۰) محاسبه نموده و چون ΔH° برای واکنش مجموع مستقل از راه طی شده است لذا می‌توان ΔH واکنش تجزیه اسید فرمیک را محاسبه نمود.

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

و از طرف دیگر ΔH_3 عبارتست از آنتالپی تشکیل CO و H_2O



شکل (۸-۱۰) قانون هس در مورد تجزیه $HCOOH$.

$$\Delta H_3 = \Delta H^\circ_{f(CO)} + \Delta H^\circ_{f(H_2O)}$$

بعلاوه ΔH_2 عبارتست از ارزش منفی آنتالپی تشکیل اسید فرمیک، چون مرحله ۲ عبارتست از حالت عکس تشکیل اسید فرمیک از عناصر متشکله‌اش.



و بالاخره:

$$\Delta H_1 = \Delta H^\circ_{f(CO)} + \Delta H^\circ_{f(H_2O)(l)} - \Delta H^\circ_{f(HCOOH)} \quad (10-3)$$

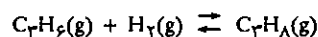
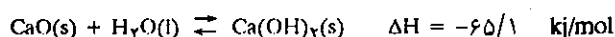
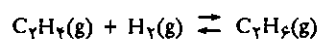
$$\Delta H_1 = -13/4 \text{ kJ/mol}$$

مشاهده می‌کنیم که ارزش آنتالپی یک واکنش به کمک آنتالپی تشکیل مواد اولیه و فراورده قابل محاسبه بوده و رابطه (۱۰-۳) را می‌توان عمومیت داده و به صورت زیر نوشت:

$$\Delta H = \sum \Delta H_f^\circ(\text{Products}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{Reactants}) \quad (10-4)$$

این رابطه برای کلیه واکنشهای شیمیایی که در آنها مرحله اول واکنش تجزیه مواد اولیه به عناصر متشکله و مرحله دوم تشکیل فراورده‌ها از عناصر متشکله باشد عمومیت داشته و سهمیه مرحله اول در ΔH مجموع عبارتست از ΔH_f° - برای هرکدام از مواد اولیه و سهمیه مرحله دوم عبارتست از ΔH_f° هرکدام از فراورده‌ها. ΔH_f° بعضی از ترکیبات معدنی و آلی در جدول (۱۰-۱) داده شده است.

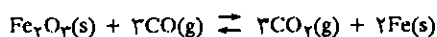
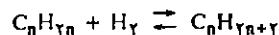
تمرین (۱۰-۵) آنتالپی تشکیل Ca(OH)_2 را حساب کنید می‌دانیم که: تمرین (۱۰-۷) اتیلن (C_2H_4) و پروپیلن (C_3H_6) طبق واکنشهای زیر هیدروژنه می‌شوند:



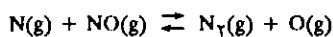
بنابه مشخصات جدول (۱۰-۱) ΔH این واکنشها را حساب کنید.

ΔH دو واکنش فوق تأیید می‌کند که ΔH هر واکنشی به شکل عمومی زیر:

تمرین (۱۰-۶) ΔH واکنشهای زیر را با استفاده از مشخصات جدول (۱۰-۱) حساب کنید.



تقریباً مقدار ثابتی است. این عقیده را با انتخاب چند واکنش دیگر که مشخصات آنها در جدول (۱۰-۱) داده شده است بررسی کنید.



ت) ظرفیت گرمایی Heat Capacity

ظرفیت گرمایی یک ماده عبارتست از مقدار گرمای جذب شده به وسیله یک مول از این ماده برای اینکه دمای جسم یک درجه اضافه شود. چون گرما تابع حالت نیست لذا ظرفیت گرمایی همانطور که در فصل چهارم (خواص گازها) اشاره شد بستگی به راه طی شده داشته و از این رو ظرفیت گرمایی دو تعریف متفاوت دارد.

۱) ظرفیت گرمایی در فشار ثابت:

$$C_p = \frac{dq(p)}{dT} = \frac{dH}{dT} \quad (10-5)$$

۲) ظرفیت گرمایی در حجم ثابت:

$$C_v = \frac{dq(v)}{dT} = \frac{dU}{dT} \quad (10-6)$$

مقدار گرمای لازم برای تبدیل دمای n مول ماده از T_1 به T_2 عبارتست از:

$$q(p) = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad \text{اگر فشار ثابت باشد:}$$

Standard heats of formation of some substances at 25 °C and 1 atm

Substance	ΔH_f° (kJ/mol)	Substance	ΔH_f° (kJ/mol)	Substance	ΔH_f° (kJ/mol)
Al(s)	0	HCHO ₂ (g)	-363	LiCl(s)	-408.8
AlCl ₃ (s)	-704	(formic acid)		Mg(s)	0
Al ₂ O ₃ (s)	-1676	HC ₂ H ₃ O ₂ (l)	-487.0	MgCl ₂ (s)	-641.8
Al ₂ (SO ₄) ₃ (s)	-3441	(acetic acid)		MgCl ₂ · 2H ₂ O(s)	-1280
As(s)	0	HCHO(g)	-108.6	Mg(OH) ₂ (s)	-924.7
AsH ₃ (g)	+66.4	(formaldehyde)		KMnO ₄ (s)	-813.4
As ₄ O ₆ (s)	-1314	CH ₃ CHO(g)	-167	MnSO ₄ (s)	-1064
As ₂ O ₃ (s)	-925	(acetaldehyde)		N ₂ (g)	0
Ba(s)	0	(CH ₃) ₂ CO(l)	-248.1	NH ₃ (g)	-46.0
BaCO ₃ (s)	-1219	(acetone)		NH ₄ Cl(s)	-314.4
BaCl ₂ (s)	-860.2	C ₆ H ₅ CO ₂ H(s)	-385.1	NO(g)	+90.4
Ba(OH) ₂	-998.22	(benzoic acid)		NO ₂ (g)	+34
BaSO ₄ (s)	-1465	CO(NH ₂) ₂ (s)	-333.5	N ₂ O(g)	+81.5
Br ₂ (l)	0	(urea)		HNO ₃ (l)	-174.1
Br ₂ (g)	+30.9	Cl ₂ (g)	0	O ₂ (g)	0
HBr(g)	-36	HCl(g)	-92.5	O ₃ (g)	+143
Ca(s)	0	HCl(aq)	-167.2	P(s, white)	0
CaCO ₃ (s)	-1207	Cr ₂ O ₃ (s)	-1141	P ₄ O ₁₀ (s)	-2984
CaCl ₂ (s)	-795.8	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ (s)	-1807	H ₃ PO ₄ (s)	-1279
CaO(s)	-635.5	K ₂ Cr ₂ O ₇ (s)	-2033.01	K(s)	0
Ca(OH) ₂ (s)	-986.6	Cu(s)	0	KCl(s)	-436.8
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (s)	-4119	CuCl ₂ (s)	-172	SiH ₄ (g)	+33
CaSO ₃ (s)	-1156	CuO(s)	-155	SiO ₂ (s, alpha)	-910.0
CaSO ₄ (s)	-1433	Cu ₂ S(s)	-79.5	Na(s)	0
CaSO ₄ · ½H ₂ O(s)	-1573	CuS(s)	-53.1	NaF(s)	-571
CaSO ₄ · 2H ₂ O(s)	-2020	CuSO ₄ (s)	-771.4	NaCl(s)	-413
C(s, graphite)	0	CuSO ₄ · 5H ₂ O(s)	-2279.7	NaBr(s)	-360
C(s, diamond)	+1.88	F ₂ (g)	0	NaI(s)	-288
CCl ₄ (l)	-134	HF(g)	-271	NaHCO ₃ (s)	-947.7
CO(g)	-110	H ₂ (g)	0	Na ₂ CO ₃ (s)	-1131
CO ₂ (g)	-394	H ₂ O(l)	-286	Na ₂ O ₂ (s)	-504.6
CO ₂ (aq)	-413.8	H ₂ O(g)	-242	NaOH(s)	-426.8
H ₂ CO ₃ (aq)	-699.65	H ₂ O ₂ (l)	-187.8	Na ₂ SO ₄ (s)	-1384.49
CS ₂ (l)	+89.5	I ₂ (s)	0	S(s, rhombic)	0
CS ₂ (g)	+117	I ₂ (g)	+62.4	SO ₂ (g)	-297
CH ₄ (g)	-74.9	HI(g)	+26	SO ₃ (g)	-396
C ₂ H ₂ (g)	+227	Fe(s)	0	H ₂ SO ₄ (l)	-813.8
C ₂ H ₄ (g)	+51.9	Fe ₂ O ₃ (s)	-822.2	SnCl ₄ (l)	-511.3
C ₂ H ₆ (g)	-84.5	Fe ₃ O ₄ (s)	-1118.4	SnO ₂ (s)	-580.7
C ₃ H ₈ (g)	-104	Pb(s)	0	Zn(s)	0
C ₄ H ₁₀ (g)	-126	PbO(s)	-217.3	ZnO(s)	-348
C ₆ H ₆ (l)	+49.0	PbO ₂ (s)	-277	ZnSO ₄ (s)	-982.8
CH ₃ OH(l)	-238	Pb(OH) ₂ (s)	-515.9		
C ₂ H ₅ OH(l)	-278	PbSO ₄ (s)	-920.1		
		Li(s)	0		

جدول (۱۰-۱) گرمای تشکیل استاندارد برخی از مواد در ۲۵ درجه سانتیگراد و فشار یک جو

$$q_{(p)} = nC_p \int_{T_1}^{T_2} dT = nC_p \Delta T$$

$$q_{(v)} = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

اگر حجم ثابت باشد:

$$q_{(v)} = nC_v \Delta T$$

اختلاف بین C_p و C_v بسادگی مشخص می شود زیرا:

$$H = U + PV$$

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(PV)}{dT}$$

$$C_p = C_v + \frac{d(PV)}{dT}$$

برای جامدات و مایعات معمولاً کوچک است $\frac{d(PV)}{dT}$ می توان نوشت: $C_p = C_v$
ولی برای یک مول از هر گاز $PV = RT$ و از آنجا:

$$\frac{d(PV)}{dT} = \frac{RdT}{dT}$$

$$C_p = C_v + R$$

در فصل چهارم این رابطه را با در نظر گرفتن انرژی متوسط مولکولهای گاز و کار انجام شده به وسیله انبساط در فشار ثابت مدلل نمودیم. به هر صورت نتیجه یکسان است.
ثابت گازهای کامل برابر (مول/درجه/ژول $R = 8/3$) و در مقایسه با ظرفیت گرمایی در فشار ثابت متوجه می شویم که اختلاف بین C_p و C_v در مورد گازها مهم بوده و سهمیه بسیاری در ظرفیت گرمایی گازها دارد.

در جدول (۲-۱۰) ظرفیت گرمایی برخی از جامدات - مایعات و گازها داده شده است.

(۱) جامدات

solide	$c \text{ (J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	solide	$c \text{ (J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
Al	24,4	C	8,5 (graphite)
Ag	25,4	C	6,1 (diamant)
Cu	24,4	Si	20
Fe	25,1	S	22,6
Ni	26,1	Al ₂ O ₃	79,1
Pt	25,9	CaCl ₂	72,8
Zn	25,4	Fe ₂ O ₃	103,9
Na	28,4	ZnO	40,3
Ca	25,3		

(۲) مایعات

liquide	$c \text{ (J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	liquide	$c \text{ (J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
H ₂ O	75,3	HNO ₃	109,9
Hg	28	H ₂ SO ₄	139
CH ₃ CH ₂ OH (*)	111,6	SO ₃	95,6
H ₂ O ₂	89,2		

(*) Ethanol

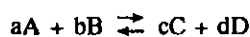
(۳) گازها

gaz	$c \text{ (J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	gaz	$c \text{ (J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
He	20,8	H ₂ O	33,8
Ar	20,8	NH ₃	35,1
H ₂	28,8	CO ₂	37,1
O ₂	29,4	C ₂ H ₂	43,9
CO	29,1	CH ₄	35,3
Cl ₂	33,9		

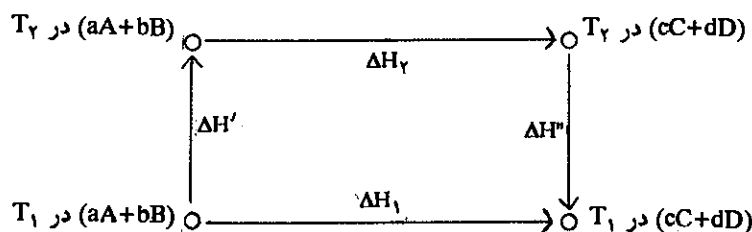
جدول (۲-۱۰) ظرفیت گرمایی جامدات - مایعات و گازها در فشار ثابت

ت بستگی ΔH به دما Temperature dependence of ΔH

تا اینجا ΔH را در دمای ثابت مطالعه نمودیم. در این بخش متوجه خواهیم شد که چگونه ΔH با وجود آنکه مستقل از مسیر واکنش است ولی تابع دما نیز می‌باشد. واکنش زیر را در نظر بگیرید:



تبدیل مواد اولیه به فراورده در دمای T_1 ممکن است طبق دو راه مشخص شده در شکل (۹-۱۰) صورت گیرد. فرض کنیم که ΔH_1 تغییرات آنتالپی مواد اولیه و فراورده موقعی که در دمای T_1 هستند باشد. می‌خواهیم تغییرات آنتالپی یعنی ΔH_2 را موقعی که واکنش در دمای T_2 انجام می‌گیرد محاسبه نماییم. با استفاده از شکل (۹-۱۰) و دانستن اینکه ΔH مستقل از مسیر است می‌توانیم بنویسیم:



شکل (۹-۱۰) راههای ممکن برای تبدیل مواد اولیه به فراورده

$$\Delta H_1 = \Delta H' + \Delta H_2 + \Delta H''$$

در این رابطه $\Delta H'$ عبارتست از تغییرات آنتالپی نسبت داده شده به تغییر دمای مواد اولیه در فشار ثابت از T_1 به T_2 و $\Delta H''$ عبارتست از تغییرات آنتالپی در نتیجه تغییر دمای فراورده‌ها از T_2 به T_1 در فشار ثابت. ظرفیت گرمایی مجموع مواد اولیه عبارتست از:

$$C_p(\text{مواد اولیه}) = aC_p(A) + bC_p(B)$$

بنحوی که:

$$\Delta H' = \int_{T_1}^{T_2} C_p(\text{مواد اولیه}) dT$$

و همینطور برای فراورده‌ها:

$$C_p(\text{فراورده}) = cC_p(C) + dC_p(D)$$

$$\Delta H'' = \int_{T_2}^{T_1} C_p(\text{فراورده}) dT$$

تنها مجهول عبارتست از ΔH_2 بنحوی که:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H' - \Delta H''$$

$$\Delta H_T = \Delta H_1 - \int_{T_1}^{T_2} C_p (\text{فراورده}) dT - \int_{T_1}^{T_2} C_p (\text{مواد اولیه}) dT$$

با تغییر محل حد انتگرال قسمت دوم طرف راست رابطه فوق، علامت این قسمت مثبت می‌شود.

$$\Delta H_T = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} C_p (\text{فراورده}) dT - \int_{T_1}^{T_2} C_p (\text{مواد اولیه}) dT$$

اگر فرض کنیم

$$\Delta C_p = C_p (\text{فراورده}) - C_p (\text{مواد اولیه})$$

$$\Delta C_p = cC_p(C) + dC_p(D) - aC_p(A) - bC_p(B)$$

با در نظر گرفتن رابطه فوق می‌توان انتگرالها را به صورت جمع شده بنویسیم:

$$\Delta H_T = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

مشاهده می‌کنیم که اختلاف ΔH در دو دمای متفاوت منحصرأ مربوط می‌شود به اختلاف ظرفیت گرمایی فراورده‌ها و مواد اولیه. اختلاف در ظرفیت گرمایی مواد غالباً ناچیز و با تقریب جزئی می‌توان گفت ΔH تقریباً مستقل از دما است بخصوص موقعی که اختلاف درجه ناچیز باشد.

$$\Delta C_p = C_p(\text{CO}_2) - [C_p(\text{CO}) + \frac{1}{2}C_p(\text{O}_2)]$$

$$\Delta C_p = 27/1 - (29/1 + \frac{29/4}{2}) = 6/7 \text{ j/mol.k}^\circ$$

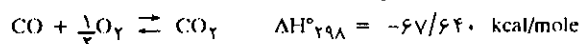
$$\Delta H_{398}^\circ = -282/73 - \left[\frac{6/7(398-298)}{1000} \right]$$

$$\Delta H_{398}^\circ = -282/4 \text{ kj}$$

$$\Delta H_{398}^\circ = -67/8 \text{ kcal}$$

و یا برحسب ΔH مشاهده می‌شود که حتی در این درجه حرارت بالا ΔH واکنش به مقدار جزئی تغییر کرده است.

تمرین (۸-۱۰) ΔH واکنش زیر را در ۳۹۸ درجه مطلق محاسبه نمایید.



حل: ابتدا ارزش ΔH را برحسب ژول حساب کرده و سپس به کمک جدول (۲-۱۰) ارزش C_p مواد اولیه را پیدا می‌کنیم:

$$\Delta H_{298}^\circ = -67/64 \times 4/18 = -282/73 \text{ kj/mole}$$

$$C_p(\text{CO}) = 29/1 \quad C_p(\text{CO}_2) = 27/1 \quad C_p(\text{O}_2) = 29/4 \text{ j/mol.k}^\circ$$

$$\Delta H_{398}^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

ج) دلیل تبدیلات خودبخود Criteria for spontaneous change

با استفاده از اصل اول ترمودینامیک روابط متعددی پیدا نمودیم که کمک وافری به درک جنبه‌های حرارتی واکنشهای شیمیایی نمود. باوجود این هنوز به هدف اصلی خود که درک خواص بخصوص ماده است نایل نیامده‌ایم و هنوز قادر به پیش‌بینی چگونگی انجام یک واکنش نیستیم. درست است که می‌توانیم به هر ترکیبی یک آنتالپی تشکیل نسبت داده و به کمک آن ΔH واکنشهای دیگر را محاسبه نماییم، ولی ارزش ΔH به تنهایی قادر نیست بگوید مثلاً واکنش شیمیایی خودبخود انجام خواهد گرفت یا نه و یا حد انجام واکنش چقدر است.

واکنشهای گرمازا غالباً ثابت تعادلی بزرگ دارند. ولی تجربه نشان می‌دهد که واکنشهای گرماخواه نیز در بعضی اوقات قادرند بطور کامل انجام گیرند.

پدیده‌های فیزیکی نیز وجود دارند که خودبخود در یک مسیر دلخواه انجام می‌پذیرند، بنحوی که قادر نیستیم به کمک اصل اول ترمودینامیک دلیل انجام آنها را توجیه نماییم. چرا همیشه گرما از جسم گرم به جسم سرد منتقل می‌شود؟ این پدیده و پدیده عکس آن از اصل بقا انرژی تبعیت می‌کند، ولی گرما هرگز از جسم سرد به جسم گرم منتقل نخواهد شد، بنابراین واضح است که اصل اول قادر به پیش‌بینی مسیر پدیده‌های فیزیکی یا شیمیایی خودبخود نیست.

حقیقت فوق تعجب‌آور نیست. در فصول قبل گفته شد که کلیه سیستمهای فیزیکی و یا شیمیایی تمایل به کسب حالتی با انرژی مینیم دارند ولی باید اذعان داشت که این تمایل به تنهایی قادر به تفسیر و توجیه بسیاری از تبدیلات شیمیایی و فیزیکی نیست و ما باید تمایل دیگری را بر این تمایل اضافه کنیم و آن میل به بی‌نظمی مولکولی ماکزیمم است. در سطور آینده به کمک ترمودینامیک این تمایل به سوی بی‌نظمی مولکولی را به‌طور وضوح تفسیر نموده و مشاهده خواهیم کرد که مسیر خودبخود پدیده‌های فیزیکی و شیمیایی با کاربرد اصل دوم ترمودینامیک مشخص خواهد شد.

چ) برگشت‌پذیری و خودبخودی Reversibility and spontaneity

یک پدیده برگشت‌پذیر عبارتست از اعمالی که طی آن تابع حالت سیستم تغییرات بسیار ناچیزی در هر لحظه داشته باشد. یکی دیگر از مشخصات پدیده‌های برگشت‌پذیر اینست که توابع حالت سیستم، نظیر فشار و دما اختلاف بینهایت ناچیزی با توابع حالت حوالی سیستم دارند. به عنوان مثال برای انبساط برگشت‌پذیر می‌توان نوشت:

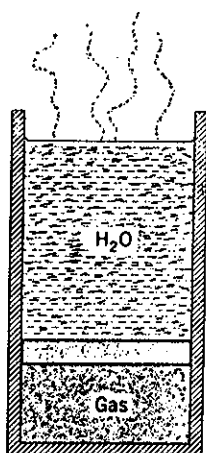
$$P_{int} = P_{ex} + dP$$

(P_{int} فشار درونی و P_{ex} فشار خارجی سیستم) و نیز برای یک تراکم برگشت‌پذیر می‌توان نوشت:

$$P_{int} = P_{ex} - dP$$

چون اختلاف فشار بین سیستم و حوالی‌اش بینهایت جزیی است شتاب مؤثر بر روی این سیستم بینهایت ضعیف و کلیه تغییرات نیمه تعادلی (Quasistatically) است. به همین نحو در مورد تغییرات برگشت‌پذیر دما $T_{ex} = T_{int} \pm dT$ بنا به اینکه گرم کردن و یا سرد نمودن سیستم مورد نظر باشد.

یک تغییر حالت خودبخود و یا برگشت‌ناپذیر Irreversible با سرعت مشخص و محدودی بوقوع می‌پیوندد، مثلاً اگر موضوع تغییرات فشار و یا دما مطرح باشد، اختلاف ارزش این متغیرها بین سیستم و حوالی‌اش محدود می‌باشد. بنابراین اختلاف مهمی بین یک پدیده برگشت‌پذیر وجود دارد. مسیر یک پدیده برگشت‌پذیر در هر لحظه به وسیله یک تغییر بینهایت کوچک حوالی ممکن است عوض شود، بنحوی که می‌توان تراکم سیستم را با کاهش بسیار ناچیز فشار خارجی تبدیل به انبساط نمود، ولی برعکس تغییر بینهایت کوچک شرایط خارجی هرگز نخواهد توانست یک پدیده برگشت‌ناپذیر را متوقف و یا معکوس کند زیرا تغییرات بسیار کوچک قادر نیستند اختلاف فشار و درجه حرارت و یا هر تابع حالت



نوعی پدیده برگشت‌پذیر. وزن آب و فشار جو تعادلی با گاز موجود در استوانه به وجود آورده‌اند. تبخیر یک مولکول آب انبساطی متناسب با وزن این مولکول در توده گاز ایجاد می‌کند. برعکس موقعی که یک مولکول گازی آب تبدیل به مایع می‌شود گاز تراکمی متناسب با وزن این مولکول متحمل می‌شود.

دیگر ترمودینامیکی را که مسئول بوجود آمدن پدیده برگشت‌ناپذیری می‌باشند جبران نمایند، یا به عبارت ساده‌تر در پدیده‌های برگشت‌ناپذیر تغییرات توابع حالت بینهایت کوچک نیست.

اختلاف مهم دیگر بین پدیده‌های برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر این است که کار انجام شده در یک تحول برگشت‌پذیر دو حالت مشخص، بیشتر از کار انجام شده در تحول برگشت‌ناپذیر بین همان دو حالت است، مثلاً در مورد یک انبساط برگشتنی P_{int} و P_{ex} به مقدار بینهایت جزیی با یکدیگر اختلاف دارند بنحوی که می‌توانیم بنویسیم:

$$W_{rev} = \int P_{ex} dV = \int (P_{int} - dP) dV \cong \int P_{int} dV$$

زیرا می‌توان حاصلضرب دو مقدار بسیار ناچیز را صرف‌نظر نمود. ولی در مورد یک انبساط برگشت‌ناپذیر $P_{ex} < P_{int}$ بنحوی که می‌توان نوشت:

$$W_{irrev} = \int P_{ex} dV < \int P_{int} dV = W_{rev}$$

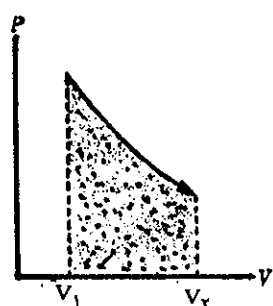
$$W_{irrev} < W_{rev} \quad (۱۰-۷)$$

برای متصور نمودن رابطه (۱۰-۷) انبساط ایزوترم یک گاز کامل را در نظر بگیرید. چون در یک پدیده برگشت‌پذیر $P_{int} \cong P_{ex}$ و نیز در مورد یک گاز کامل $P = nRT/V$ می‌توان نوشت:

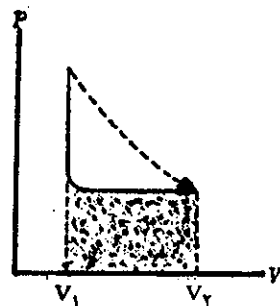
$$W_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$W_{rev} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

در این حالت کار انجام شده در یک پدیده برگشت‌پذیر عبارتست از سطح منحنی مشخص شده در شکل (۱۰-۱۰).



(a) پدیده برگشت‌پذیر



(b) پدیده برگشت‌ناپذیر

شکل (۱۰-۱۰) مقایسه کار انجام شده به وسیله یک گاز در یک انبساط ایزوترم

حال یک پدیده برگشت‌ناپذیر را در نظر بگیریم مثلاً در تحولی که سیستم داده، فشار خارجی به‌طور ناگهانی نزول نموده یعنی از مقدار $P_{ex} = P_1 = nRT/V_1$ به مقدار $P_2 = P_{ex} = nRT/V_2$ نقصان یافته است بدون اینکه حجم سیستم به‌طور قابل ملاحظه‌ای تغییر نموده باشد. انبساط V_1 به V_2 در واقع در مقابل یک فشار خارجی ثابت $P_{ex} = P_2 = nRT/V_2$ انجام خواهد گرفت، این پدیده نیز در شکل (۱۰-۱۰) b نشان داده شده است. کار انجام شده به وسیله گاز در این انبساط برگشت‌ناپذیر عبارتست از:

$$W_{irrev} = \int_{V_1}^{V_2} P_{ex} dV = P_2(V_2 - V_1)$$

نمایش ترسیمی انبساط دو گاز فوق در شکل (۱۰-۱۰) a و b بخوبی نشان می‌دهد که:

$$W_{rev} > W_{irrev}$$

حال کار انجام شده در حین یک تراکم برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر را باهم مقایسه نماییم. در مورد یک تراکم برگشت‌پذیر $P_{ex} \cong P_{int}$ و از آنجا:

$$W_{rev} = P_{ex} dV \cong \int P_{int} dV$$

ولی برای یک تراکم برگشت‌ناپذیر $P_{ex} > P_{int}$ و نیز $V_2 < V_1$ بنحوی که کار انجام شده توسط سیستم منفی است، نتیجتاً:

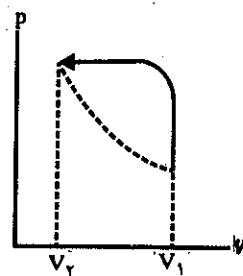
$$W_{irrev} = \int P_{ex} dV < \int P_{int} dV = W_{rev}$$

$$W_{irrev} < W_{rev}$$

از نظر جبری نتیجه همان است که قبلاً مطالعه شد ولی در این حالت می‌گوییم برای یک تراکم ارزش منفی W_{irrev} بزرگتر از W_{rev} است. شکل (۱۰-۱۱) این موضوع را مشخص می‌نماید.



(a) تراکم برگشت‌پذیر



(b) تراکم برگشت‌ناپذیر

شکل (۱۰-۱۱)

هنگام بحث در مورد اصل دوم اختلاف بین q_{rev} و q_{irrev} بخوبی مشخص شده و در موقع

کاربرد اصل دوم ترمودینامیک اختلاف بین q_{rev} و q_{irrev} مهم می‌باشد. تغییر حالت را در یک سیستم یک بار بنحوی برگشت پذیر و بار دیگر برای همان سیستم به طور برگشت ناپذیر در نظر مجسم کنیم.

$$q_{rev} = \Delta U + W_{rev}$$

$$q_{irrev} = \Delta U + W_{irrev}$$

و چون تابع حالت سیستم تغییر نکرده لذا رابطه دوم را از رابطه اول کسر می‌نماییم.

$$q_{rev} - q_{irrev} = W_{rev} - W_{irrev}$$

بنا به رابطه (۷-۱۰) $W_{rev} > W_{irrev}$ بنحوی که:

$$q_{rev} - q_{irrev} > 0$$

$$q_{rev} > q_{irrev}$$

بنابراین یک رابطه عمومی بین گرمای جذب شده به وسیله سیستم در پدیده برگشت پذیر و پدیده برگشت ناپذیر (مربوط به همین سیستم) وجود دارد.

۳-۱۰ اصل دوم ترمودینامیک

الف) آنتروپی و اصل دوم ترمودینامیک

Entropy and Second law

مقدمه: آنتروپی یا درجه بی‌نظمی مقداری است که اجازه می‌دهد از بین رفتن انرژی را ارزیابی نمود.

اصل اول ترمودینامیک وضعیت تابع حالت انرژی را مشخص نموده و حال آنکه اصل دوم مربوط به تابع حالت جدیدی است که آنتروپی نامیده می‌شود. تغییرات آنتروپی یک سیستم برای کلیه تغییر حالتها به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\Delta S \cong \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T} \quad (10-8)$$

مفهوم رابطه (۱۰-۸) این است که سیستم با تحولی برگشت پذیر از حالت یک به حالت دو برسد. برای محاسبه تغییرات آنتروپی سیستم بایستی مقادیر بینهایت کوچک گرما را بر دمایی که در آن این گرما جذب سیستم شده تقسیم کرده و سپس مجموع خارج قسمتها را با هم جمع نمود.

تغییرات آنتروپی را باید همیشه بین حالت آغازی و پایانی سیستم در تحولات برگشت پذیر محاسبه نمود. با وجود آنکه آنتروپی تابع حالت است و ΔS قاعداً مستقل از مسیر می‌باشد، ولی ظاهراً در اینجا یک تناقض مشاهده می‌شود که مطمئناً این اشکال ظاهری است زیرا:

$$\frac{dq_{rev}}{T} \neq \frac{dq_{irrev}}{T}$$

و این وضعیت مانند محاسبه ΔH است، با وجود آنکه می‌دانیم ΔH مستقل از مسیر می‌باشد ولی منحصرراً موقعی برابر q است که فشار ثابت باشد. تغییرات آنتروپی مستقل از مسیر بوده ولی برابر با dq/dT است، به شرط اینکه تحول برگشت پذیر باشد. در حقیقت این dq/dT است که تابع نوع پدیده می‌باشد نه ΔS .

برای توجیه آنتروپی باید گفت که آنتروپی تابع حالت می‌باشد. در یک پدیده برگشت پذیر آنتروپی جهان ثابت است ولی در یک پدیده برگشت ناپذیر آنتروپی جهان اضافه می‌شود. همانطور که تا بحال مشاهده نمودید اصول ترمودینامیک از منابع ریاضی منتج نشده است. در واقع اصطلاحات عمومی حاصل از اکتشافات عملی است. برای اثبات اصل اول ترمودینامیک گفتیم که باید انرژی یک تابع حالت باشد و نیز نشان دادیم که تا بحال بهیچ وجه میسر نشده که انرژی را خلق کنند. در اینجا نیز برای اثبات اصل دوم ترمودینامیک نشان خواهیم داد که هرگز میسر نیست که گرما از جسم سرد به جسم گرم انتقال یابد و یا اینکه گازی خود بخود متراکم شود.

ب) محاسبه آنتروپی Entropy calculation

با محاسبه تغییرات آنتروپی حاصل از انبساط همدما یک گاز کامل لزوم رابطه (۱۰-۸)

برایمان آشکار خواهد شد. برای یک پدیده همدم رابطه (۸-۱۰) به صورت زیر خلاصه می‌شود.

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dq_{rev} = \frac{dq_{rev}}{T}$$

حال می‌خواهیم ΔS را برحسب حجم آغازی و پایانی گاز بیان کنیم. برای این منظور باید نتایج تجربی را در نظر داشت و آن اینکه انرژی درونی یک گاز کامل منحصراً تابع درجه حرارتش می‌باشد. باید یادآور شد که عقیده فوق کاملاً مطابق با نظریه جنبشی گازهاست که در فصل چهارم مطالعه شد و دیدیم که انرژی انتقالی (یا $E_{Translational}$):

$$U_{trans} = \frac{3}{2}RT$$

بدین ترتیب اگر دما ثابت باشد انرژی درونی مربوط به حرکت انتقالی مجموع مولکولهای یک گاز کامل ثابت است. بنابراین برای یک انبساط همدم خواهیم داشت: $\Delta U = 0 = q - w$ یعنی: $q = w$. اگر انبساط توأماً همدم و برگشت پذیر باشد بنابر رابطه: $w_{rev} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ خواهیم داشت:

$$q_{rev} = w_{rev} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

باید یادآور شد که اگر $V_2 > V_1$ باشد گاز منبسط شده و در این حالت آنتروپی اش افزایش یافته است. ولی برعکس اگر $V_2 < V_1$ باشد گاز تراکم حاصل کرده و آنتروپی نزول نموده است. نتیجه حاصل از این دو اینست که تغییرات آنتروپی جهان (سیستم و محیط) در یک پدیده برگشت پذیر برابر با صفر است. برای فهمیدن این که آیا این موضوع حقیقت دارد یا نه باید دید که آیا تغییرات آنتروپی محیط و سیستم بطور مجموع برابر با صفر می‌شود یا نه؟ در یک انبساط برگشت پذیر، گاز مقداری گرما برابر با q_{rev} جذب می‌کند بنحوی که تغییرات آنتروپی اش:

$$\Delta S(gas) = \frac{q_{rev}}{T}$$

محیط سیستم مقداری گرما برابر با q_{rev} از دست می‌دهد. در دمای ثابت تغییرات آنتروپی محیط سیستم برابر با:

$$\Delta S_{surr} = - \frac{q_{rev}}{T}$$

می‌باشد.

تغییرات آنتالپی سیستم و محیط عبارتست از:

$$\Delta S = \Delta S_{gas} + \Delta S_{surr} = \frac{q_{rev}}{T} - \frac{q_{rev}}{T} = 0$$

بنابراین برای یک پدیده برگشت پذیر $\Delta S = 0$ می‌باشد. حال انبساط همدمای برگشت ناپذیر از حجم V_1 و V_2 را مطالعه نماییم. چون S تابع حالت می‌باشد لذا ΔS برای یک گاز مستقل از مسیر طی شده است، بنحوی که می‌توان نوشت:

$$\Delta S_{gas} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

پس چگونه انبساط برگشت ناپذیر متفاوت از انبساط برگشت پذیر است. فرض کنیم که

انبساط در مقابل یک نیروی خارجی برابر با صفر انجام گیرد. در این حالت $W = 0$ و چون ΔU برای یک پدیده همدا صفر است ($\Delta U = 0$) لذا $q = 0$ بنابراین محیط سیستم گرمایی از دست نمی‌دهد. نتیجه اینکه تغییرات آنتروپی محیط سیستم صفر است. برای چنین انبساطی:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{gas}} + \Delta S_{\text{surr}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + 0$$

یعنی ΔS بزرگتر از صفر است. بنابراین آنتروپی جهان افزایش می‌یابد و این اصل دوم ترمودینامیک است.

حال امکان یک تراکم خودبخود را بررسی نماییم. یک گاز کامل به حجم V_1 خود بخود فشرده شده به حجم V_2 می‌رسد، در این حال تغییرات آنتروپی گاز عبارتست از:

$$\Delta S_{\text{gas}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

چون $V_2 < V_1$ است لذا ΔS_{gas} منفی خواهد بود. اگر تراکم خود بخود و از تأثیر محیط خارج بری باشد مطمئناً $\Delta S_{\text{surr}} = 0$ زیرا محیط به هیچ وجه تغییری نخواهد کرد. و بدین ترتیب برای تغییرات مجموع آنتروپی خواهیم داشت:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{gas}} + \Delta S_{\text{surr}}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + 0 < 0$$

چون تغییرات مجموع آنتروپی سیستم و محیط آن منفی است، بنابر این تراکم خود بخود گاز بنابه اصل دوم ترمودینامیک غیرممکن است و این مطابق با حقیقت است و تا به حال هرگز مشاهده نشده که گازی خود بخود متراکم شود.

حال کاربرد دیگری از اصل دوم را در مورد پدیده خودبخود دیگری امتحان کنیم. دو جسم به درجه حرارت‌های متفاوت T_c و T_h را کنار یکدیگر قرار دهیم.^۱ جسم سرد مقدار جزئی گرما جذب و حال آنکه جسم گرم به مقدار dq گرما از دست می‌دهد. مقدار گرمای منتقل شده به قدری جزئی است که درجه حرارت دو جسم بدون تغییر می‌ماند بنابراین تغییرات دما قابل صرف نظر است. آیا این انتقال خود به خود گرما باعث افزایش آنتروپی خواهد شد؟

می‌توان تغییرات آنتروپی را محاسبه نمود. اگر جسم سرد مقدار dq گرما به‌طور برگشت‌پذیر کسب کرده تغییرات آنتروپی‌اش عبارتست از:

$$dS_h = \frac{-dq}{T_h}$$

به همین نحو چون جسم گرم به اندازه dq با روش برگشت‌پذیر گرما از دست داده لذا تغییرات آنتروپی‌اش برابر است با:

$$dS_h = \frac{dq}{T_h}$$

گرمای جذب شده وسیله جسم سرد (dq) علامت مثبت داشته و برعکس در مورد جسم گرم که به اندازه dq گرما از دست داده علامت منفی خواهد داشت.

۱. T_c دمای جسم سرد علامت اختصاری (Cool) یعنی خنک، T_h دمای جسم گرم علامت اختصاری (hot) یعنی گرم.

تغییرات آنتروپی محاسبه شده با در نظر گرفتن این فرض است که انتقال گرما به نحو برگشت پذیر انجام گرفته است، که مقدار آن برابر با حالتی است که دو جسم را به مدت لحظه بسیار کوچکی کنار یکدیگر قرار داده تا به نحو برگشت ناپذیر به اندازه dq حرارت انتقال دهند. بدین ترتیب تغییرات آنتروپی دو جسم عبارتست از:

$$dS = dS_c + dS_h = \frac{dq}{T_c} - \frac{dq}{T_h} > 0$$

و چون $T_h > T_c$ است لذا تغییرات مجموع آنتروپی بیشتر از صفر خواهد بود. یعنی همانطور که اصل دوم گفته بود تغییرات آنتروپی جهان صعودی است. ولی برعکس اگر به اندازه dq گرما از جسم سرد به جسم گرم منتقل شود تغییرات آنتروپی برابر با:

$$dS = dS_c + dS_h = -\frac{dq}{T_c} + \frac{dq}{T_h} < 0$$

می باشد.

یعنی تغییرات آنتروپی سیستم منفی است و این خلاف اصل دوم ترمودینامیک می باشد. نتیجه اینکه هرگز گرما از جسم سرد به جسم گرم منتقل نمی شود. این دو مثال به ما نشان می دهد که چگونه اصل دوم مسیر تغییرات خود بخود را مشخص می نماید. بدین صورت که ما باید تغییرات آنتروپی را برای هر واکنش و یا پدیده دلخواهی محاسبه نماییم اگر تغییرات آنتروپی سیستم و محیطش بطور مجموع منفی شد پدیده یا واکنش انجام نخواهد گرفت، ولی اگر تغییرات آنتروپی سیستم و محیطش بطور مجموع مثبت شد پدیده یا واکنش بطور خودبخود انجام خواهد گرفت.

پ) تغییرات آنتروپی بر حسب دما

Temperature dependence of entropy

تغییرات آنتروپی را در تحولی که در آن دما تغییر می نماید محاسبه می نماییم. ولی باید پدیده برگشت پذیری که در آن تغییرات دمای محیط سیستم به مقادیر بینهایت جزیی با دمای خود سیستم اختلاف دارد در نظر گرفت. بنابراین:

$$\Delta S = \int \frac{dq_{rev}}{T}$$

می توانیم dq_{rev} را به وسیله مقادیر مساوی آن جانشین نماییم:

$$dq_{rev} = nC_p dT \quad \text{اگر پدیده در فشار ثابت انجام گیرد}$$

$$dq_{rev} = nC_v dT \quad \text{اگر پدیده در حجم ثابت انجام گیرد}$$

نتیجه اینکه:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_p}{T} dT \quad (10-9)$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_v}{T} dT \quad (10-10)$$

اگر اختلاف دما ناچیز باشد می توان فرض کرد که C_p و C_v ثابتهایی هستند و در نتیجه خواهیم داشت:

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

با وجود این اغلب اوقات C_p و C_v ثابت نبوده و باید شکل صحیح تغییرات آنها را نسبت به دما به دست آورده و سپس از رابطه (۱۰-۱۰) انتگرال گرفت.

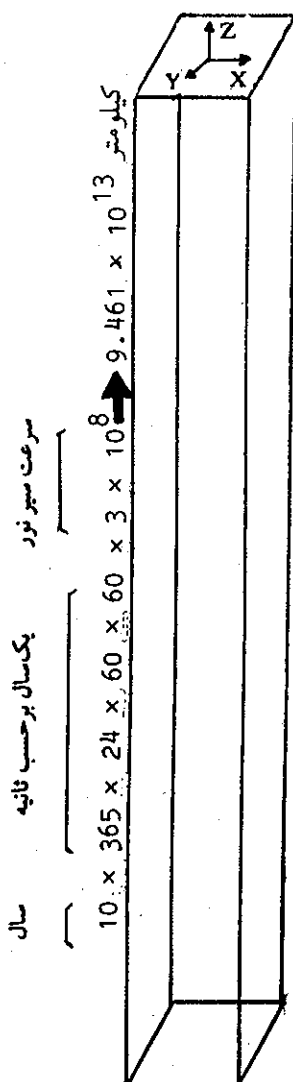
ت) توجیه آنتروپی مولکولی

حتی اگر ترمودینامیک کاری با آرایش ساختمانی ماده نداشته باشد، ولی برای فهمیدن توابع ترمودینامیکی بهتر است که آنها را به کمک خواص مولکولی تفسیر کنیم. در فصل چهارم در موقع مطالعه نظریه جنبشی گازها مشاهده نمودیم که فشار گاز نتیجه برخورد مولکولها با جدار محفظه می باشد و نیز درجه حرارت پارامتری است برای توجیه انرژی جنبشی متوسط مولکولها نیز متوجه شدیم که انرژی درونی عبارت از مجموع انرژی جنبشی و پتانسیل مولکولها و یا اتمها و یا الکترون و هسته ها در یک سیستم است، پس خواص مولکولی که آنتروپی از آن مشتق می باشد چیست؟

برای جواب به این سؤال باید دو روش برای توجیه حالت یک سیستم ترمودینامیکی اتخاذ نمود.

توجیه وضعیت ماکروسکوپی به کمک ارزش توابع حالت نظیر P و V و T و یا توجیه وضعیت میکروسکوپی. در مورد روش اخیر لازم است وضعیت و سرعت هر کدام از اتمهای سیستم را شناخت، ولی دشوار به نظر می رسد که بتوان تفسیر میکروسکوپی کاملی از سیستمهای ترمودینامیکی نمود، زیرا حداقل برای مشخص نمودن مختصات مولکولها باید $3 \times 6 \times 10^{23}$ مختصات و $3 \times 6 \times 10^{23}$ تصویر بردار سزغتهای یک مول از ماده تک اتمی را بر روی کاغذ نوشت، چیزی که احتیاج به ستونی از کاغذهای معمولی به قطع 28×20 سانتیمتر و به ارتفاع ده سال نوری دارد و از آن گذشته این توصیف فقط در یک لحظه درست است زیرا وضعیت و سرعت اتمها یا مولکولها بسرعت عوض می شود و بنابراین برای فرد فرد مولکولها نمی توان یک حالت تعادلی ترمودینامیکی در نظر گرفت، ولی اما با وجود فعالیت مولکولی زیاد، خواص ماکروسکوپی ثابت می ماند. در تفسیر این حالت باید گفت که تعداد زیادی حالتهای میکروسکوپی مشابه کلیه حالتهای ماکروسکوپی وجود دارد. آنتروپی معرفی از تعداد حالتهای میکروسکوپی متناسب به حالت ماکروسکوپی بخصوصی است.

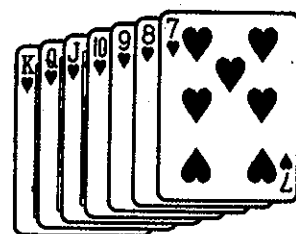
برای مطالعه دقیق، یک سیستم ترمودینامیکی را با یک دسته پاسور مقایسه کنیم. پاسورها ممکن است دو حالت ماکروسکوپی مشخص داشته باشند. یا اینکه مرتب چیده شده اند یعنی اینکه وضعیت ترتیب آنها کاملاً مشخص است، یا اینکه کاملاً نامنظم چیده شده اند یعنی اینکه برگها بر حسب تصادف هر کدام به وضعیتی غیر مشخص قرار گرفته اند، مشاهده می کنیم که منحصراً یک حالت میکروسکوپی منظم متناسب با حالت ماکروسکوپی منظم کارتهاست. از طرف دیگر تعداد زیادی حالت میکروسکوپی متناسب با حالت ماکروسکوپی بی نظم است. چون آنتروپی اندازه تعداد حالتهای میکروسکوپی



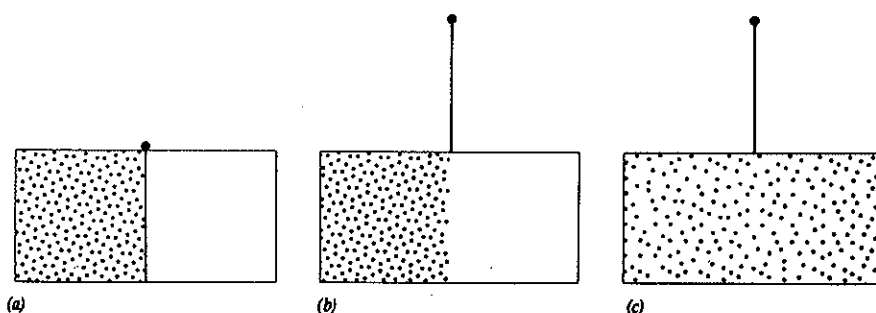
ده سال نوری عبارتست از مسافت طی شده به وسیله نور با سرعت 3×10^{10} متر در ثانیه که برابر با صد هزار میلیارد کیلومتر است.

سیستم است و با افزایش تعداد آنها اضافه می‌شود، می‌توانیم بگوییم حالت بی‌نظم دارای آنتروپی بزرگتری از حالت با نظم است. با استفاده از این تحلیل، می‌توانیم بفهمیم که چرا یک دسته پاسور بعد از بُر خوردن از حالت ماکروسکوپی منظم به سوی حالت نامنظم می‌رود، زیرا تعداد زیادتری حالت‌های میکروسکوپی متناسب با حالت ماکروسکوپی نامنظم دارد و دلیل واضح این امر اینست که احتمال اینکه پاسورها در حالت نامنظم باشند بیشتر است. حال اگر این دلائل را در مورد وضعیت یک سیستم ترمودینامیکی اجرا کنیم، مشاهده خواهیم نمود که تمایل آنتروپی به افزایش، طبیعی است زیرا این تمایل متناسب با قیام سیستم از حالت کم محتمل به سوی حالت محتمل است.

حال می‌توانیم دریابیم که چرا یک گاز خودبخود درخلاء منبسط می‌شود. در حجم بزرگتر هر مولکول می‌تواند وضعیت بیشتری داشته باشد تا در حجم کوچکتر، بنابراین در حجم بیشتر تعداد حالت‌های میکروسکوپی گاز متعددتر از تعداد آن در حجم کمتر است. در این حالت گاز تمام محفظه را اشغال خواهد کرد زیرا این حالتی است محتمل‌تر، ظاهراً بنظر می‌رسد که ممکن است مولکولها در ناحیه‌ای در کنار هم وجود داشته باشند، یعنی متراکم شوند ولی احتمال این عمل بینهایت کم و در واقع می‌توان گفت غیرممکن است شکل (۱۲-۱۰).



پاسورها در حالت ماکروسکوپی منظم



شکل (۱۲-۱۰) انبساط یک گاز

(a) گاز در محفظه کاملاً مجزا قرار دارد و در محفظه دیگر خلأ ایجاد کرده‌ایم.

(b) حد واسط دو محفظه را برمی‌داریم

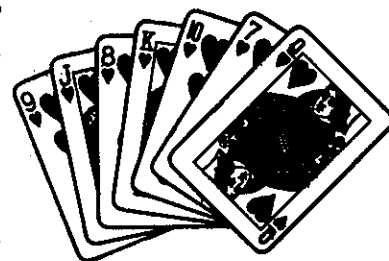
(c) گاز تمام ظرف را اشغال می‌کند بنابراین احتمال توزیع ماکروسکوپی آن بالا می‌رود.

ارزش ΔS متناسب به تغییرات فازها به ما تصویر ساده‌ای از آنتروپی و یا بی‌نظمی Chaos مولکولی می‌دهد. موقعی که یک جسم جامد در فشار ثابت به‌روش برگشت پذیر ذوب می‌شود مقداری گرما برابر با ΔH_f (یا آنتالپی ذوب) جذب می‌نماید. تغییرات آنتروپی عبارتست از:

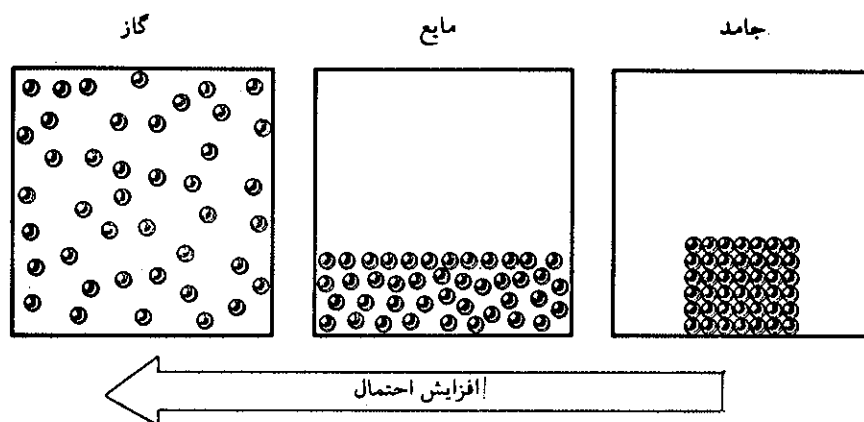
$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H_f}{T_f}$$

ارزش ΔS در این تغییر همیشه مثبت است، مثلاً برای تبدیل یخ به آب $\Delta H_f = 6.023 \text{ kJ/mol}$ و $T_f = 273^\circ \text{K}$ و از آنجا $\Delta S = 22.09 \text{ J/deg}$ و یا 22.09 واحد آنتروپی (eu) است.

می‌دانیم که در یک مایع مولکولها بی‌نظمتر از موقعی هستند که ماده به حالت جامد بلوری است و این کاملاً مطابق با افزایش آنتروپی است شکل (۱۳-۱۰)



پاسورها در حالت ماکروسکوپی نامنظم



شکل (۱۳-۱۰) افزایش احتمال توزیع مولکولی در اثر تغییر حالت. در حالت جامد مولکولها منظم در کنار یکدیگر قرار دارند و نیروی بین مولکولی ماکزیمم است. افزایش دما این نیرو را ضعیف کرده و ماده حالت مایع به خود خواهد گرفت افزایش دما نیروهای بین مولکولی را کاملاً از بین برده و مولکولها مستقل از یکدیگر در تمام فضا پراکنده می‌شوند و از آنجا احتمال توزیع ماکروسکوپی آنها افزایش می‌یابد و به بی‌نظمی کامل می‌رسند.

موقعی که یک جسم جامد تبدیل به بخار در فشار ثابت می‌شود مقداری گرما جذب می‌نماید، بنابراین آنتروپی‌اش اضافه می‌شود در نتیجه بخوبی متوجه می‌شویم که این افزایش در اثر پراکندگی مولکولها به علت تبخیر حاصل شده است. اگر عمل به نحو برگشت پذیر در نقطه جوش T_b و در فشار یک اتمسفر انجام گیرد داریم:

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b}$$

$$T_b = 308^{\circ}\text{K} \quad \Delta H_{vap} = 27/2 \text{ kJ/mol} \quad \text{برای یک مول اتیل‌اتر}$$

بنابراین:

$$\Delta S = \frac{27200}{308} = 88/3 \text{ eu}$$

موقعی که محاسبات مشابه را برای مایعات دیگر بکار می‌بریم، متوجه می‌شویم که همیشه ارزش ΔS در حدود ۸۸ واحد آنتروپی است. علت این امر اینست که افزایش بی‌نظمی مولکولی در مدت تبخیر تقریباً در مورد کلیه مایعات یکسان است.

ث) آنتروپی مطلق و اصل سوم ترمودینامیک

Absolute entropies and the third law

موقع مطالعه آنتالپی لازم دانستیم که حالت بخصوصی برای ماده در نظر بگیریم و به آن آنتالپی تشکیل مشخص و محدودی را نسبت دهیم و برای ساده کردن مطالعه بود که آنتالپی تشکیل عناصر را در حالت استانداردشان صفر فرض نمودیم.

در مورد آنتروپی مسأله قدری متفاوت است زیرا انتخاب آنتروپی صفر به نظر الزامی می‌آید زیرا مربوط به نسبت دادن آنتروپی به تعداد حالت‌های میکروسکوپی ممکن برای

سیستم است. در یک بلور کامل در صفر مطلق یک حالت میکروسکوپی ممکن بیشتر موجود نیست. هر اتم در یک نقطه مشخص شبکه بلوری قرار داشته و دارای انرژی مینیمی هستند. در این موقع می‌توانیم فرض کنیم که این یک حالت منظم کامل است و این چیزی است که اصل سوم ترمودینامیک می‌گوید شکل (۱۴-۱۰).
یعنی آنتروپی کلیه بلورهای کامل همه عناصر و ترکیبات خالص آنها در صفر مطلق صفر است.

اصل سوم به ما اجازه می‌دهد که به هر عنصر و یا هر ترکیب در هر دمایی یک آنتروپی مطلق نسبت دهیم. بنابر رابطه:

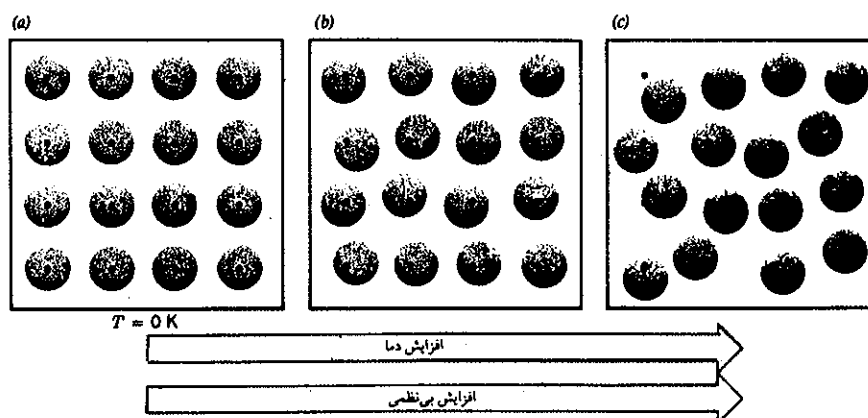
$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_p}{T} dT$$

برای یک مول از ماده می‌توان نوشت:

$$\Delta S = S_T - S_0 = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}$$

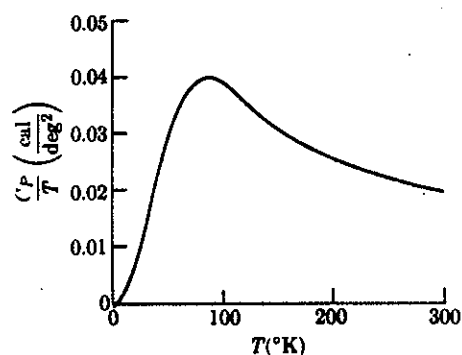
$$S_T = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} \quad (11-10)$$

چون طبق اصل سوم $S_0 = 0$ و ظرفیت گرمایی مواد تابع درجه حرارت است بنحوی که برای پیدا کردن آنتروپی یک ماده نظیر الماس باید تغییرات C_p آن را نسبت به دما (از صفر تا ۲۹۸ k درجه مطلق) محاسبه نماییم. می‌توانیم به‌طور ترسیمی انتگرال رابطه (۱۱-۱۰) را



شکل (۱۴-۱۰) افزایش دما باعث افزایش آنتروپی می‌شود. در صفر مطلق آنتروپی صفر است و یک حالت میکروسکوپی بیشتر وجود ندارد. (a) در صفر مطلق $T = 0^\circ K$ تمام اتمها حالت تعادل شبکه‌ای مطلق داشته و هر اتم و ذرات متعلق به آن وضعیت مشخص و ثابتی دارند (نقاط سیاه در مرکز دوائر) و اتمها یا یونها تقارن کامل باهم دارند لذا گوییم آنتروپی یا درجه بی‌نظمی صفر است. در این حالت جامد از نقطه نظر خاصیت رسانایی الکتریکی و گرمایی عایق کامل است. (b) در دماهای بالاتر از صفر مطلق مشاهده می‌شود که تقارن اتمها و ذرات مربوطه به علت تحریکات تصادفی مولکولی از بین می‌رود. (c) در دماهای بالاتر اتمها و ذرات متشکله آنها انرژی جنبشی بیشتری کسب کرده و تحرک آنها شدیدتر می‌گردد. در فصل چهارم گفته شد که در این حالت خاصیت رسانایی در جامد پیدا می‌شود.

محاسبه کنیم. یعنی لازم است که منحنی $\frac{C_p}{T}$ را نسبت به T رسم نموده و سطح زیر منحنی را حساب کنیم، شکل (۱۰-۱۵) منحنی $\frac{C_p}{T}$ نسبت به T را برای مس فلزی نشان می‌دهد.



شکل (۱۰-۱۵) طرز محاسبه تغییرات C_p نسبت به دما

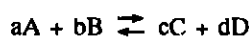
فرض کنیم که می‌خواهیم آنتروپی مطلق استاندارد S°_{298} یک ماده را که نقطه ذوبش پایین‌تر از $298/K$ است حساب کنیم. آنتروپی نسبت داده شده به این تبدیل فاز قاعدتاً در آنتروپی مطلق گنجانده شده است. به کمک رابطه (۱۰-۱۱) می‌توان نوشت:

$$S^\circ_{298} = \int_{T_f}^{T_i} \frac{C_p}{T} dT + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_i}^{298} \frac{C_p}{T} dT$$

که در آن C_p و C_p' به ترتیب عبارتند از ظرفیت گرمایی جامد و مایع و ΔH عبارتست از آنتالپی ذوب، اگر تغییرات دیگری از قبیل تبخیر بین صفر مطلق و 298 درجه مطلق وجود داشته باشد، سهمیه آنتروپی آن نیز باید منظور شود.

جدول (۱۰-۳) آنتروپی مطلق چند عنصر و ترکیب را نشان می‌دهد. باید یادآور شد که آنتروپی موادی که ساختمان مولکولی مشابه دارند، تقریباً نزدیک به هم است.

به کمک جدول آنتروپی مطلق می‌توان تغییرات آنتروپی ایجاد شده در ضمن انجام یک واکنش شیمیایی را محاسبه نمود. برای یک واکنش عمومی به شکل:



$$\Delta S^\circ = cS^\circ(c) + dS^\circ(D) - aS^\circ(A) - bS^\circ(B)$$

$$S^\circ = \sum S^\circ(\text{فرآورده}) - \sum S^\circ(\text{مواد اولیه})$$

این روش تقریباً مشابه محاسبه آنتالپی واکنش شیمیایی است که به کمک آنتالپی تشکیل عناصر انجام می‌گرفت.

Absolute entropies of some substances at 25 °C and 1 atm

Substance	S° (J/mol K)	Substance	S° (J/mol K)	Substance	S° (J/mol K)	Substance	S° (J/mol K)
Al(s)	28.3	HCN(g)	201.8	CuSO ₄ ·5H ₂ O(s)	300.4	N ₂ O ₃ (g)	356
AlCl ₃ (s)	110.7	CH ₄ (g)	186.2	F ₂ (g)	202.7	HNO ₃ (l)	155.6
Al ₂ O ₃ (s)	51.0	C ₂ H ₂ (g)	201	HF(g)	173.5	O ₂ (g)	205.0
Al ₂ (SO ₄) ₃ (s)	239	C ₂ H ₄ (g)	220	H ₂ (g)	130.6	O ₃ (g)	238.8
As(s)	35.1	C ₂ H ₆ (g)	230	H ₂ O(l)	70.0	P(s, white)	41.09
AsH ₃ (g)	223	C ₃ H ₈ (g)	269.9	H ₂ O(g)	188.0	P ₄ O ₁₀ (s)	228.9
As ₄ O ₆ (s)	214	C ₄ H ₁₀ (g)	310.2	H ₂ O ₂ (l)	109.6	H ₃ PO ₄ (s)	110.5
As ₂ O ₃ (s)	105	C ₆ H ₆ (l)	173.3	I ₂ (s)	116.1	K(s)	64.18
Ba(s)	66.9	CH ₃ OH(l)	126.8	I ₂ (g)	260.7	KCl(s)	82.6
BaCO ₃ (s)	112	C ₂ H ₅ OH(l)	160.7	HI(g)	206	Si(s)	19
BaCl ₂ (s)	125	HCHO ₂ (g)	251	Fe(s)	27.3	SiH ₄ (g)	205
BaO(s)	70.4	(formic acid)		Fe ₂ O ₃ (s)	87.4	SiO ₂ (s, alpha)	41.8
BaSO ₄ (s)	132	HC ₂ H ₃ O ₂ (l)	159.8	Fe ₃ O ₄ (s)	146.4	Na(s)	51.0
Br ₂ (l)	152.2	(acetic acid)		Pb(s)	64.8	NaF(s)	51.5
Br ₂ (g)	245.4	HCHO(g)	218.8	PbO(s, yellow)	68.7	NaCl(s)	72.8
HBr(g)	198.5	(formaldehyde)		PbO ₂ (s)	68.6	NaBr(s)	83.7
Ca(s)	41.4	CH ₃ CHO(g)	250	Pb(OH) ₂ (s)	88	NaI(s)	91.2
CaCO ₃ (s)	92.9	(acetaldehyde)		PbSO ₄ (s)	149	NaHCO ₃ (s)	155
CaCl ₂ (s)	104.6	(CH ₃) ₂ CO(l)	200.4	Li(s)	29.1	Na ₂ CO ₃ (s)	136
CaO(s)	39.8	(acetone)		LiCl(s)	59.33	Na ₂ O ₂ (s)	94.6
Ca(OH) ₂ (s)	76.1	C ₆ H ₅ CO ₂ H(s)	167.6	Mg(s)	32.5	NaOH(s)	64.5
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (s)	241	(benzoic acid)		MgCl ₂ (s)	89.5	Na ₂ SO ₄ (s)	149.6
CaSO ₃ ·2H ₂ O(s)	184	CO(NH ₂) ₂ (s)	104.6	MgCl ₂ ·2H ₂ O(s)	180	S(s, rhombic)	31.8
CaSO ₄ (s)	107	(urea)		Mg(OH) ₂ (s)	63.1	SO ₂ (g)	248
CaSO ₄ ·½H ₂ O(s)	131	Cl ₂ (g)	223.0	Mn(s)	32.0	SO ₃ (g)	256
CaSO ₄ ·2H ₂ O(s)	194	HCl(g)	186.7	MnSO ₄ (s)	112	H ₂ SO ₄ (l)	157
C(s, graphite)	5.69	HCl(aq)	56.5	KMnO ₄ (s)	171.7	Sn(s, white)	51.6
C(s, diamond)	2.4	Cr(s)	23.8	N ₂ (g)	191.5	SnCl ₄ (l)	258.6
CCl ₄ (l)	214.4	Cr ₂ O ₃ (s)	81.2	NH ₃ (g)	192.5	SnO ₂ (s)	52.3
CO(g)	197.9	K ₂ Cr ₂ O ₇ (s)	292.5	N ₂ H ₄ (l)	121.2	Zn(s)	41.6
CO ₂ (g)	213.6	Cu(s)	33.15	NH ₄ Cl(s)	94.6	ZnO(s)	43.6
CO ₂ (aq)	117.5	CuCl ₂ (s)	119	NO(g)	210.6	ZnSO ₄ (s)	120
H ₂ CO ₃ (aq)	187.4	CuO(s)	42.6	NO ₂ (g)	240.5		
CS ₂ (l)	151.3	Cu ₂ S(s)	121	N ₂ O(g)	220.0		
CS ₂ (g)	237.7	CuS(s)	66.5	N ₂ O ₄ (g)	304.3		
		CuSO ₄ (s)	109				

Monatomic Gases

He	126	Ne	146.3	I	180.5
H	114.5	Ar	150.5	N	153
F	158.5	Kr	163.8	C	158.4
Cl	165	Br	174.7	O	160.8

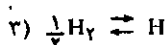
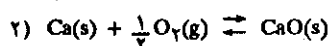
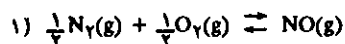
جدول (۳-۱۰) آنتروپی مطلق برخی از عناصر و ترکیبات آنها و تعدادی از گازهای تک اتمی در ۲۵ درجه سانتیگراد و فشار یک جو

تمرین (۹-۱۰) ΔS° واکنشهای زیر را محاسبه نمایید:

$$\Delta S^\circ = 39/8 - 41/4 - \frac{1}{4} \times 20.5$$

$$\Delta S^\circ = -10.4/1 \text{ eu}$$

تغییرات آنتروپی مطلق در این حالت منفی است و دلیل آن کاملاً مشخص است، زیرا اکسیژن از شکل گازی که کاملاً بی‌نظم است به حالتی منظم‌تر که اتمها هر کدام در ناحیه مشخصی در شبکه بلوری قرار گرفته‌اند منتقل می‌شود.



حل:

برای واکنش ۱: $\Delta S^\circ = S^\circ(NO) - \frac{1}{4} S^\circ(N_2) - \frac{1}{4} S^\circ(O_2)$

$$\Delta S^\circ = 21.0/6 - \frac{1}{4} \times 191/5 - \frac{1}{4} \times 20.5$$

$$\Delta S^\circ = 12/35 \text{ eu}$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ(H) - \frac{1}{4} S^\circ(H_2)$$

$$\Delta S^\circ = 114/5 - \frac{1}{4} \times 130/6$$

$$\Delta S^\circ = 49/2 \text{ eu}$$

در این حالت افزایش آنتروپی مطلق حاصل گشته، زیرا مولکولهای هیدروژن به دو اتم هیدروژن تبدیل می‌شوند و اتمها حالتی میکروسکوپی بیشتری دارند.

در این حالت تغییرات آنتروپی خیلی ضعیف است زیرا فوآورده و مواد اولیه دارای آرایش مولکولی مشابه هستند.

برای واکنش ۲:

$$\Delta S^\circ = S^\circ(CaO) - S^\circ(Ca) - \frac{1}{4} S^\circ(O_2)$$

ج) انرژی آزاد Free Energy

اختلاف پدیده‌های برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر به صورت زیر خلاصه می‌شود:

$$\Delta S_{rev} = 0$$

$$\Delta S_{rev} > 0$$

و مشاهده شده که چگونه در مورد انبساط گازها و انتقال گرما به کار برده شد. اگرچه همین روابط به ما اجازه می‌دهند که بفهمیم کدام پدیده برگشت‌پذیر و دیگری برگشت‌ناپذیر است، باوجود این کاربرد آنها دشوار است، بخصوص تغییرات آنتروپی که مورد نظرماست مربوط به خود سیستم و محیط آن می‌شود. اگر دلائل لازم در مورد خودبخودی نسبت به خواص سیستم منزوی بیان شود، کاربرد آن سهلتر خواهد شد، برای این منظور کافی است تابع حالت جدیدی به نام انرژی آزاد از Gibbs¹ تعریف نماییم:

$$G = H - TS$$

برای پیدا کردن دلائل خودبخودی نسبت به G باید دیفرانسیل G را حساب نموده:

$$dG = dH - TdS - SdT$$

اگر مطالعه خود را محدود کنیم به شرایط عادی، یعنی شرایطی که واکنشهای شیمیایی در آن انجام می‌گیرد یا به عبارت دیگر در فشار و دمای ثابت:

$$dT = 0$$

$$dH = dq$$

$$dG = dq - TdS \text{ (P, T constant)}$$

۱. Josiah Willard Gibbs (1839-1903) آمریکا

ولی بر طبق تعریف آنتروپی $TdS = dq_{rev}$ بنابراین:

$$dG = dq - dq_{rev} \text{ (P,T constant)}$$

حال دو امکان موجود است:

(۱) برای یک پدیده برگشت پذیر:

$$dq = dq_{rev}$$

یعنی برای پدیده برگشت پذیر در فشار و دمای ثابت:

$$dG = 0 \quad (10-12)$$

(۲) در مورد یک پدیده برگشت ناپذیر، همانطور که قبلاً گفته شد $q < q_{rev}$ و در نتیجه:

$$dq < dq_{rev}$$

$$dG = dq - dq_{rev}$$

یعنی برای پدیده برگشت ناپذیر در فشار و دمای ثابت:

$$dG < 0 \quad (10-13)$$

رابطه (۱۰-۱۳) در مورد تغییرات بینهایت جزیی قابل اجراست.

$$\Delta G = 0 \text{ پدیده برگشت پذیر}$$

$$\Delta G < 0 \text{ پدیده برگشت ناپذیر}$$

برای تعیین امکان انجام یک پدیده یا واکنش به طور خودبخود در فشار و دمای ثابت، لازم است ΔG را برای یک سیستم منزوی محاسبه نمود. اگر ΔG منفی بود پدیده یا واکنش خود بخود انجام خواهد گرفت، اگر ΔG برابر با صفر شد حالت آغازی و پایانی می توانند با یکدیگر در حال تعادل باشند ولی اگر ΔG مثبت شد پدیده یا واکنش برعکس خود بخود انجام خواهد گرفت.

حال همین دلائل را در مورد یک تعویض فاز ساده مثلاً تبخیر آب در فشار یک جو بررسی کنیم. تغییرات انرژی آزاد به صورت رابطه زیر داده می شود.

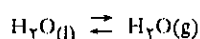
$$G = H - TS$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ در درجه حرارت ثابت}$$

تمرین (۱۰-۱۰) با استفاده از جدولهای (۱۰-۱) و (۱۰-۳) برای واکنش (P = 1 atm)

$$\Delta S_{(تبدیل)} = S^\circ_{(بخار آب)} - S^\circ_{(آب مایع)} = 188 - 70 = 118 \text{ eu /mol.k}$$

$$\Delta G = \Delta H_{(تبدیل)} - T\Delta S_{(تبدیل)}$$



$$\Delta G = 44 \times 10^3 - T \times 118$$

نقطه جوش آب را حساب کنید.

حال می خواهیم ببینیم در چه دمایی $\Delta G = 0$ می شود زیرا در چنین حالتی آب و بخار در فشار یک جو با یکدیگر در حال تعادلند. برای اینکه $\Delta G = 0$ باشد باید نوشت:

حل: ابتدا به کمک جدول (۱۰-۱)، ΔH تبدیل آب مایع به بخار آب را حساب می کنیم

$$\Delta G = 0 = 44 \times 10^3 - 118T$$

$$\Delta H_{(تبدیل)} = \sum \Delta H_{f(فرارده)} - \sum \Delta H_{f(مواد اول)} = \Delta H_{f(بخار آب)} - \Delta H_{f(آب مایع)}$$

$$44 \times 10^3 = 118T$$

$$\Delta H_{(تبدیل)} = -242 - (-286) = 44 \text{ kJ/mol}$$

$$T = \frac{44000}{118} \approx 373 \text{ K} \Rightarrow 100 \text{ C}^\circ$$

سپس به کمک جدول (۱۰-۳) آنتروپی آب مایع و بخار آب را پیدا کرده و ΔS تبدیل را حساب می کنیم.

و این همان نقطه جوش آب است. برای پیدا کردن دمایی که بازه آن آب

$$\Delta S_{(تبدیل)} = \sum S^\circ_{(فرارده)} - \sum S^\circ_{(مواد اول)}$$

خودبخود در فشار یک جو تبخیر می‌شود باید رابطه (۱۰-۱۳) و از آنجا $118T < 44000$ و یا $T > \frac{44000}{118}$ و یا $T > 373K$ باشد. کوچکتر از صفر یعنی $\Delta G < 0$ باشد پس:

یعنی در دماهای بالاتر از $373K$ یا بالاتر از صد درجه سانتی‌گراد آب در فشار جو خودبخود تبخیر می‌شود. $44000 - 118T < 0$ یعنی

چ) پیش‌بینی خود بخودی واکنش‌ها

در عبارت $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ و در دمای ثابت، علائم، مثبت یا منفی ΔH و ΔS نقش جالبی در شناخت و پیش‌بینی چگونگی پدیده‌های برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر دارند. برای تبدیلاتی که در آن ΔH منفی است و برعکس، ΔS مثبت می‌باشد، ارزش ΔG اجباراً منفی است (با توجه به اینکه همیشه علامت T مثبت است زیرا دمایی پایین‌تر از صفر مطلق نداریم) پس می‌توان عبارت فوق را از نظر علامت‌ها چنین نوشت:

$$\Delta G = (-) - [(+)(+)] = -$$

$$\Delta H \quad T \quad \Delta S$$

موقعی که ΔG علامت منفی دارد خودبخود بودن و یا برگشت‌ناپذیر بودن واکنش در هر دمایی از چپ به راست حتمی است.

انبساط گازها یا بازکردن درب شیشه عطر و یا انفجار دینامیت پدیده‌های خودبخود و یا برگشت‌ناپذیر می‌باشند. انفجار دینامیت و یا مولکولهای عطر منتشر شده در فضا خودبخود و یا برگشت‌ناپذیرند مثلاً تخریب مجتمع مسکونی ناامن واقع در شمال پاریس. با برقرار کردن جریان برق در دوسیمی که به چاشنی دینامیت‌ها متصل بود در چند ثانیه در اثر واکنش برگشت‌ناپذیر انفجار نیتروگلیسرین ساختمان مجتمع مسکونی به کلی فرو ریخت و این عمل برگشت‌ناپذیر می‌باشد.



تخریب مجتمع مسکونی نا امن در شمال پاریس در سال ۱۹۸۶ به کمک دینامیت.

برعکس اگر ΔH علامت مثبت و ΔS منفی باشد اجباراً ΔG در هر دمایی مثبت خواهد بود و تحول به هیچ وجه انجام نخواهد گرفت مثلاً مولکولهای عطر خارج شده از عطردان به جای خود به داخل شیشه برنخواهند گشت و یا گازهای منبسط شده هرگز خودبخود متراکم نخواهند شد و یا گرد و غبار و نخاله‌های ساختمان خراب شده مجدداً مجتمع مسکونی قبل را خودبخود به وجود نخواهند آورد.

در شرایطی که ΔH و ΔS علامت مشابه دارند (مثبت یا منفی) درجه حرارت تعیین کنندهٔ سرنوشت واکنش است و خودبخودی بودن واکنش را کنترل می‌کند. به عنوان مثال اگر ΔH و ΔS هر دو مثبت باشند. شرایط زیر به وجود می‌آید:

$$\Delta G = \underset{\substack{\uparrow \\ \Delta H}}{(+)} - [\underset{\substack{\uparrow \\ T}}{(+)} \underset{\substack{\uparrow \\ \Delta S}}{(+)}]$$

منحصراً مادامی که قدر مطلق عبارت دوم بیشتر از عبارت اول باشد ΔG منفی خواهد بود و واکنش خودبخود و به صورت برگشت ناپذیر انجام خواهد گرفت و بزرگی قدر مطلق عبارت دوم تابع دما است. موقعی که دما زیاد می‌شود حاصلضرب قدر مطلق $T\Delta S$ بیشتر از ΔH شده و اجباراً ΔG را منفی خواهد کرد. این همان شرایط ذوب یک جامد مثلاً یخ و یا تبخیر یک مایع مثلاً آب است که برای آنها هم ΔH و هم ΔS علامت مثبت دارند و به همین دلیل است که یخ در دمای بالای صفر درجه سانتیگراد (و یا ۲۷۳ درجه مطلق) خودبخود گرما جذب کرده و تبدیل به آب می‌شود و به همین نحو در مورد تبدیل آب به بخار آب به کمک رابطه (۱۰-۱۳) دیدیم که فقط در دماهای بالای ۳۷۳ درجه مطلق و یا ۱۰۰ درجه سانتیگراد آب خود بخود بخود تبدیل به بخار آب می‌شود.

موقعی که ΔH و ΔS هر دو منفی هستند تحول منحصراً در دماهای پایین خود بخود یا برگشت ناپذیر خواهد بود. در چنین حالتی داریم:

$$\Delta G = \underset{\substack{\uparrow \\ \Delta H}}{(-)} - [\underset{\substack{\uparrow \\ T}}{(+)} \underset{\substack{\uparrow \\ \Delta S}}{(-)}]$$

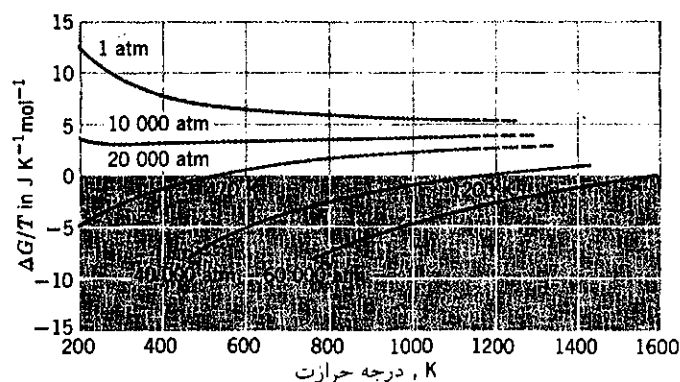
فقط موقعی که قدر مطلق عبارت دوم کوچکتر از قدر مطلق عبارت اول است ΔG می‌تواند منفی باشد.

تأثیرات جمع جبری علامت‌های ΔH و ΔS و اثر دما بر روی برگشت ناپذیری (خودبخودی) و یا برگشت پذیری واکنشها را می‌توان به صورت زیر خلاصه نمود:

ΔH	ΔS	نتایج
(-)	(+)	تحول برگشت ناپذیر (خودبخود) در تمام دماها حتمی است.
(+)	(-)	تحول خودبخود غیرممکن است و ارتباطی هم با دما ندارد.
(+)	(+)	برگشت ناپذیر (خودبخود) بودن تحول فقط در دماهای بالا ممکن است.
(-)	(-)	برگشت ناپذیر (خودبخود) بودن تحول فقط در دماهای پایین ممکن است.

تبدیل گرافیت به الماس

کاربردی از داده‌های ترمودینامیک که مورد علاقه اکثر مردم جهان است مسئلهٔ تبدیل گرافیت به الماس می‌باشد. (الماس) $C \rightarrow C$ (گرافیت) از سالهای ۱۷۹۷ به بعد فکر تبدیل گرافیت به الماس محققین بسیاری را مجذوب خود کرده و سالهای سال همین فکر دنبال می‌شد.



شکل (۱۶-۱۰) مشخصات ترمودینامیکی تبدیل گرافیت به الماس

تنها از سال ۱۹۳۸ میلادی به بعد بود که مطالعه دقیق ترمودینامیکی این تبدیل مورد بررسی قرار گرفت نتیجه این مطالعات به صورت منحنی‌هایی در شکل (۱۶-۱۰) داده شده است. این منحنی تغییرات $\frac{\Delta G}{T}$ را برحسب دمای مطلق (K°) در فشارهای مختلف نشان می‌دهد. در فشارهای یک جو تا ۲۰ هزار جو در هر دمایی ارزش $\frac{\Delta G}{T}$ مثبت است. موقعی که فشار از ۲۰ هزار جو بیشتر است در دماهای پایین‌تر از ۴۷۰ درجه مطلق ارزش $\frac{\Delta G}{T}$ علامت منفی خواهد داشت و بالاخره در فشارهای ۴۰ تا ۶۰ هزار جو و در دماهای پایین‌تر از ۱۴۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه با کاهش دما $\frac{\Delta G}{T} = f(T)$ ارزشهای نزولی دارد در ۱۶ فوریه سال ۱۹۵۵ میلادی شرکت جنرال الکتریک اعلام داشت که توانسته است گرافیت را تبدیل به الماس کند. این شرکت در فشارهای بالاتر از چند هزار جو و در دمایی در حدود ۳۰۰۰ درجه مطلق موفق به تبدیل عملی گرافیت به الماس شده بود، بالاخره چندی بعد شرکت مزبور سالانه بیشتر از یک میلیون قیرات (واحد سنجش الماس که معادل با $\frac{1}{5}$ گرم است) الماس تولید نمود.

چ) انرژی آزاد و ثابت تعادل

Free Energy and Equilibrium Constants

برای تعیین خودبخودی بودن یک واکنش باید تغییرات انرژی آزاد را که حین واکنش بوجود می‌آید با در نظر داشتن رابطه $\Delta G < 0$ در مورد یک پدیده خودبخود محاسبه نماییم. البته باید یادآور شد که آنتروپی و نتیجتاً انرژی آزاد نسبت به تغییرات فشار حساس می‌باشند، بنابراین باید با دقت فشار یا بطور کلی، شرایط غلظت محیطی را که در آن تغییرات انرژی آزاد را اندازه می‌گیریم در نظر داشته باشیم. برای این منظور باید تغییرات انرژی آزاد استاندارد (ΔG°) واکنشهای مختلف را به دست آورد. عبارتست از تغییرات انرژی آزاد ایجاد شده در حین تبدیل مواد اولیه به فراورده که کلیه آنها در حالت استاندارد باشند. در موقع بحث درباره آنتالپی لازم شد که آنتالپی تشکیل استاندارد به ترکیبات شیمیایی در حالت استانداردشان نسبت دهیم. به همین نحو لازم است انرژی آزاد تشکیل استاندارد ΔG°_f برای یک جسم مرکب که از عناصر اولیه‌اش و به حالت استاندارد تهیه شده تعریف نمود. محاسبه ΔG° دشوار نیست زیرا می‌توان آن را به کمک ΔH°_f و ΔS°_f به وسیله رابطه زیر بدست آورد.

Standard free energies of formation of some substances at 25 °C and 1 atm

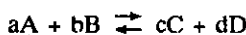
Substance	ΔG_f° (kJ/mol)	Substance	ΔG_f° (kJ/mol)	Substance	ΔG_f° (kJ/mol)	Substance	ΔG_f° (kJ/mol)
Al(s)	0	HCN(g)	+124.7	CuSO ₄ ·5H ₂ O(s)	-1879.7	N ₂ O ₅ (g)	+115
AlCl ₃ (s)	-629	CH ₄ (g)	-50.6	F ₂ (g)	0	HNO ₃ (l)	-79.9
Al ₂ O ₃ (s)	-1577	C ₂ H ₂ (g)	+209	HF(g)	-273	O ₂ (g)	0
Al ₂ (SO ₄) ₃ (s)	-3100	C ₂ H ₄ (g)	+68.2	H ₂ (g)	0	O ₃ (g)	+163
As(s)	0	C ₂ H ₆ (g)	-33	H ₂ O(l)	-237	P(s, white)	0
AsH ₃ (g)	+68.9	C ₃ H ₈ (g)	-23	H ₂ O(g)	-228	P ₄ O ₁₀ (s)	-2698
As ₄ O ₆ (s)	-1153	C ₄ H ₁₀ (g)	-17.0	H ₂ O ₂ (l)	-120.3	H ₃ PO ₄ (s)	-1119
As ₂ O ₃ (s)	-782	C ₆ H ₆ (l)	+124.3	I ₂ (s)	0	K(s)	0
Ba(s)	0	CH ₃ OH(l)	-166	I ₂ (g)	+19.3	KCl(s)	-409.1
BaCO ₃ (s)	-1139	C ₂ H ₅ OH(l)	-175	HI(g)	+1.30	Si(s)	0
BaCl ₂ (s)	-810.8	HCHO ₂ (g)	335	Fe(s)	0	SiH ₄ (g)	+52.3
BaO(s)	-525.1	(formic acid)		Fe ₂ O ₃ (s)	-741.0	SiO ₂ (s, alpha)	-856
BaSO ₄ (s)	-1353	HC ₂ H ₃ O ₂ (l)	-392	Fe ₃ O ₄ (s)	-1015.4	Na(s)	0
Br ₂ (l)	0	(acetic acid)		Pb(s)	0	NaF(s)	-545
Br ₂ (g)	+3.11	HCHO(g)	-102.5	PbO(s, yellow)	-187.9	NaCl(s)	-384
HBr(g)	-53.1	(formaldehyde)		PbO ₂ (s)	-219	NaBr(s)	-349
Ca(s)	0	CH ₃ CHO(g)	-129	Pb(OH) ₂ (s)	-420.9	NaI(s)	-286
CaCO ₃ (s)	-1129	(acetaldehyde)		PbSO ₄ (s)	-811.3	NaHCO ₃ (s)	-852
CaCl ₂ (s)	-748.1	(CH ₃) ₂ CO(l)	-155.4	Li(s)	0	Na ₂ CO ₃ (s)	-1048
CaO(s)	-604.2	(acetone)		LiCl(s)	-384.4	Na ₂ O ₂ (s)	-447.7
Ca(OH) ₂ (s)	-896.6	C ₆ H ₅ CO ₂ H(s)	-245.3	Mg(s)	0	NaOH(s)	-379.5
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (s)	-3852	(benzoic acid)		MgCl ₂ (s)	-592.5	Na ₂ SO ₄ (s)	-1270.2
CaSO ₄ (s)	-1320	CO(NH ₂) ₂ (s)	-197.3	MgCl ₂ ·2H ₂ O(s)	-1118	S(s, rhombic)	0
CaSO ₃ ·2H ₂ O(s)	-1555	(urea)		Mg(OH) ₂ (s)	-833.9	SO ₂ (g)	-300
CaSO ₄ ·½H ₂ O(s)	-1435	Cl ₂ (g)	0	Mn(s)	0	SO ₃ (g)	-370
CaSO ₄ ·2H ₂ O(s)	-1796	HCl(g)	-95.4	MnSO ₄ (s)	-956	H ₂ SO ₄ (l)	-689.9
C(s, graphite)	0	HCl(aq)	-131.2	KMnO ₄ (s)	-737.6	Sn(s, white)	0
C(s, diamond)	+2.9	Cr(s)	0	N ₂ (g)	0	SnCl ₄ (l)	-440.2
CCl ₄ (l)	-65.3	Cr ₂ O ₃ (s)	-1059	N ₂ H ₄ (l)	+149.4	SnO ₂ (s)	-519.6
CO(g)	-137	K ₂ Cr ₂ O ₇ (s)	-1864	NH ₃ (g)	-17	Zn(s)	0
CO ₂ (g)	-395	Cu(s)	0	NH ₄ Cl(s)	-202.9	ZnO(s)	-318.3
CO ₂ (aq)	-386.02	CuCl ₂ (s)	-131	NO(g)	+86.8	ZnSO ₄ (s)	-874.5
H ₂ CO ₃ (aq)	-623.16	CuO(s)	-127	NO ₂ (g)	+51.9		
CS ₂ (l)	+65.3	Cu ₂ S(s)	-86.2	N ₂ O(g)	+104		
CS ₂ (g)	+67.2	CuS(s)	-53.6	N ₂ O ₄ (g)	+97.9		
		CuSO ₄ (s)	-661.8				

جدول (۴-۱۰) انرژی آزاد استاندارد تشکیل برخی از ترکیبات شیمیایی در ۲۵ درجه سانتیگراد و فشار جو

$$\Delta G^{\circ}_f = \Delta H^{\circ}_f - T \Delta S^{\circ}_f$$

که در آن کلیه مقادیر در یک دمای مشخص T ارزیابی شده‌اند. جدول (۴-۱۰) ارزش ΔG°_f را در 298 K برای ترکیبات متعددی نشان می‌دهد.

برحسب قرارداد انرژی آزاد استاندارد کلیه عناصر برابر با صفر است. حال که ما ارزش G°_f ترکیبات مختلف را در دست داریم می‌توانیم به کمک آن تغییرات انرژی آزاد استاندارد را در مورد کلیه واکنش‌هایی نظیر واکنش عمومی زیر محاسبه کنیم:



تغییرات انرژی آزاد عبارتست از:

$$\Delta G^{\circ} = c\Delta G^{\circ}_f(C) + d\Delta G^{\circ}_f(D) - a\Delta G^{\circ}_f(A) - b\Delta G^{\circ}_f(B)$$

یا بطور عمومی

$$\Delta G^{\circ} = \sum \Delta G^{\circ}_f(\text{فرآورده‌ها}) - \sum \Delta G^{\circ}_f(\text{براداولیه})$$

(۱۴-۱۰)

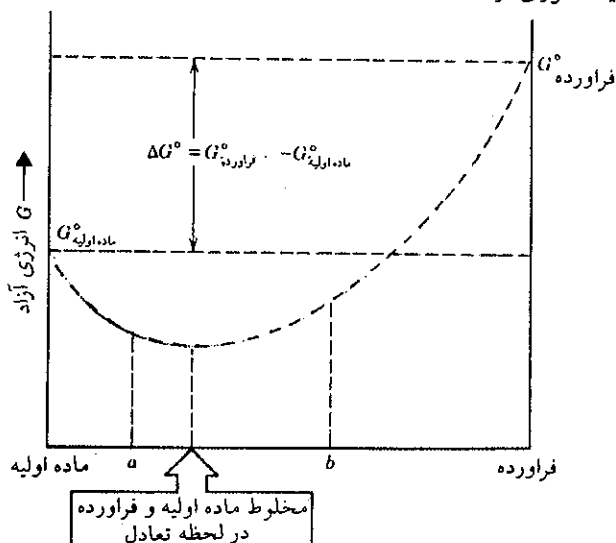
برای یک واکنش شیمیایی اگر ΔG°_f منفی باشد، مواد اولیه در حالت استاندارد، خودبخود تبدیل به فرآورده‌ها خواهند شد، ولی اگر ΔG°_f مثبت باشد این تبدیل خودبخود نخواهد بود، بلکه واکنش معکوس آن خودبخود می‌باشد، منحنی شکل (۱۷-۱۰) به خوبی این حقیقت را نشان می‌دهد.

حتی اگر ΔG°_f واکنش مثبت باشد مفهوم آن این نیست که واکنش به هیچ وجه انجام نخواهد گرفت، بلکه فرآورده تشکیل خواهد شد ولی نه به آن غلظت که در حالت استاندارد. مسأله در اینجا است که ببینیم چگونه می‌توان ΔG° را به مقدار حقیقی مواد اولیه و فرآورده‌ها در حالت تعادل ربط داد.

برای رسیدن به این منظور باید تغییرات انرژی آزاد را برحسب فشار بیان نمود.

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

بنابر تعریف انرژی آزاد:



شکل (۱۷-۱۰) تغییرات انرژی آزاد سیستم شیمیایی یک نواخت متشکل از مواد اولیه خالص در سمت چپ و فرآورده خالص در سمت راست، منبهم منحنی وضعیت حالت تعادلی سیستم را نمایش می‌دهد. اگر سیستمی متشکل از نسبت در صد نقطه a باشد واکنش خودبخود از چپ به راست انجام می‌گیرد ولی اگر سیستم متشکل از نسبت در صد نقطه b باشد واکنش معکوس یعنی از راست به چپ خودبخود انجام خواهد گرفت تا به نقطه منبهم منحنی برسند.

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

ولی در حالتی که منحصراً کار مربوط به فشار - حجم است:

$$dU = dq - PdV$$

$$dG = dq - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$TdS = dq \quad \text{بنابراین} \quad dS = \frac{dq}{T}$$

$$dG = VdP - SdT \quad \text{و از آنجا:}$$

برای تبدیلی که فشار در دمای ثابتی تغییر می‌نماید می‌توان نوشت:

$$dG = VdP \quad (۱۰-۱۵)$$

توجه: در سطور آینده مقادیری را که مربوط به یک مول از ماده می‌شود، آنها را با خط تیره‌ای که بر روی علامت آن مقدار می‌گذاریم مشخص می‌نماییم، مثلاً در مورد $\bar{V} = \frac{RT}{P}$ برای یک مول از گاز کامل رابطه (۱۰-۱۵) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$d\bar{G} = \frac{RT}{P} dP$$

در موقع انتگرال گرفتن از رابطه فوق در مورد یکی از حدود فشار $P^\circ = 1 \text{ atm}$ را به عنوان فشار استاندارد انتخاب نموده و حد مربوطه به $\bar{G}$ برابر با $\bar{G}^\circ$ انرژی آزاد استاندارد یک مول از گاز خواهد شد. بدین ترتیب انتگرال رابطه فوق به صورت زیر نوشته می‌شود.

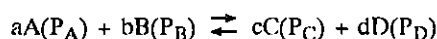
$$\int_{\bar{G}^\circ}^{\bar{G}} d\bar{G} = \int_{P^\circ}^P \frac{RT}{P} dP$$

$$\bar{G} - \bar{G}^\circ = RT \ln \frac{P}{P^\circ} = RT \ln P$$

که در آن $\bar{G}$ انرژی آزاد مولی در هر فشاری بر حسب جو و $\bar{G}^\circ$ انرژی آزاد استاندارد است. اگر در عوض یک مول n مول از ماده را در نظر بگیریم.

$$n\bar{G} = n\bar{G}^\circ + nRT \ln P \quad (۱۰-۱۶)$$

رابطه فوق عیناً رابطه‌ای است که جستجو نمودیم تا ΔG° را با ثابت تعادل مربوط کنیم. مرحله نهایی عبارتست از محاسبه ΔG برای یک واکنش عمومی بین گازهای کامل:



که در آن P_A و P_B و غیره فشارهای مواد اولیه و فراورده می‌باشند.

$$\Delta G = \Sigma G_{\text{(فراورده)}} - \Sigma G_{\text{(مواد اولیه)}}$$

$$\Delta G = c\bar{G}(C) + d\bar{G}(D) - a\bar{G}(A) - b\bar{G}(B)$$

با استفاده از رابطه (۱۰-۱۶) خواهیم داشت:

$$\Delta G = [c\bar{G}^\circ(C) + d\bar{G}^\circ(D) - a\bar{G}^\circ(A) - b\bar{G}^\circ(B)] + cRT \ln P_C + dRT \ln P_D - aRT \ln P_A - bRT \ln P_B$$

بنابراین رابطه (۱۰-۱۴) عبارتهای موجود در داخل کروشه برابر با ΔG° می‌باشد و بقیه را نیز می‌توان مجتمع نموده و به صورت زیر نوشت:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} \quad (10-17)$$

رابطه فوق بسیار مهم می‌باشد، در مورد مواد اولیه که به صورت گازهای کامل می‌باشند، فشارهای فراورده و مواد اولیه را در تغییرات انرژی آزاد دخالت داده و مقدار ΔG را به‌ازای فشارهای مواد اولیه و فراورده به‌دست می‌دهد، فرض کنیم مواد اولیه و فراورده واکنش با یکدیگر در حال تعادل باشند، در این حالت $G = 0$ زیرا در چنین شرایطی حالت اولیه و نهایی با هم در حالت تعادلند:

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln \left[\frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} \right]_{eq}$$

چون فشارها عبارتند از فشار تعادلی مواد مؤثر در واکنش، بنابراین عبارت داخل در کروشه برابر با ثابت تعادل است:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (10-18)$$

رابطه فوق همان عبارتی است که می‌خواستیم به‌وسیله آن ثابت تعادل واکنشها را به ΔG° مربوط نماییم، این عبارت بسیار مهم بوده، قبل از هر چیز دلیل واضحی بر وجود ثابت تعادل است. در حقیقت چون G تابع حالت می‌باشد، لذا ΔG° باید ثابتی باشد که ارزش آن تابع درجه حرارت و طبیعت مواد اولیه و فراورده واکنش در حالت استانداردشان باشد. بنابراین رابطه (۱۰-۱۸) نسبت غلظتها را در یک دمای مشخص بیان می‌کند.

$$\frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} = K$$

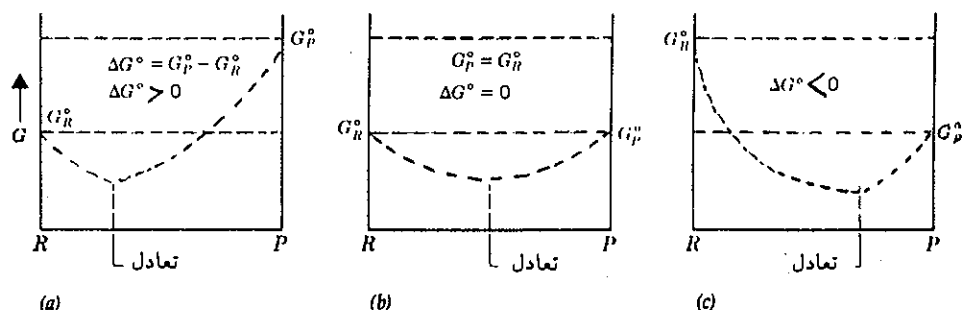
از مشخصات ثانوی رابطه (۱۰-۱۸) نشان دادن خواص مواد مختلف و نشان دادن کمیت انجام واکنش است. تغییرات انرژی آزاد استاندارد را می‌توان به کمک ارزشهای ΔG°_f مواد اولیه و فراورده‌ها که این نیز به کمک ارزشهای ΔH°_f و S° محاسبه می‌شود بدست آورد. بنابراین رابطه (۱۰-۱۸) مرحله نهایی محاسبات فعالیت شیمیایی است که به کمک خواص گرمایی یا ΔH°_f و ΔS° مواد خالص انجام می‌گیرد.

بالاخره رابطه (۱۰-۱۸) به ما اجازه می‌دهد که به‌طور مناسب و قانع کننده علامت ΔG° را تفسیر نماییم، یعنی با بکار بردن آنتی لگاریتم توجیه قانع کننده‌ای در این مورد بیان کنیم:

$$K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = 10^{-\frac{\Delta G^\circ}{2.3 RT}} \quad (10-19)$$

زمانی که $\Delta G^\circ < 0$ است، نمای رابطه فوق مثبت خواهد بود و K بزرگتر از واحد است و با افزایش قدر مطلق ΔG° زیاد می‌شود و به همین ترتیب هرچه ارزش منفی ΔG° بزرگتر باشد واکنش کاملتر انجام می‌گیرد، برعکس اگر $\Delta G^\circ > 0$ باشد ارزش K کوچکتر از واحد می‌باشد و هر چقدر ΔG° بزرگتر باشد K به مراتب کوچکتر از واحد است. اگرچه مواد اولیه و فراورده در حال تعادلند ولی قسمت اعظم مواد، تشکیل شده از مواد اولیه است. غالباً نادر است که $\Delta G^\circ = 0$ باشد فقط در حالتی که $K = 1$ است.

به کمک منحنی‌های داده شده در شکل (۱۰-۱۸) شرایط تعادل فراورده‌ها و مواد اولیه را می‌توان بهتر تشخیص داد.



شکل (۱۸-۱۰) وضعیت تعادلی تابع ارزش ΔG° است. در (a) ارزش ΔG° مثبت است و وضعیت تعادلی به سوی تولید مواد اولیه پیش می‌رود یعنی واکنش از راست به چپ به مقدار بیشتر انجام می‌گیرد. K کوچکتر از واحد است. در (b) ΔG° برابر صفر است در این حال ثابت تعادل معادل با یک خواهد بود. در (c) ارزش ΔG° منفی است تولید فراورده به مقدار بیشتر انجام خواهد گرفت و K عدد بزرگی خواهد بود.

رابطه (۱۹-۱۰) را بسط داده و به‌نوعی دیگر می‌نویسند، به‌نحوی که اطلاعات بیشتری از قدرت انجام واکنش بدست می‌دهد.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

با قرار دادن مقدار ΔG° در رابطه (۱۹-۱۰) رابطه زیر حاصل می‌شود:

$$K = e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}} \times e^{-\frac{\Delta H^\circ}{RT}}$$

$$K = 10^{\frac{\Delta S^\circ}{2.3R}} \times 10^{-\frac{\Delta H^\circ}{2.3RT}}$$

نتیجه می‌شود که هرچه ΔS° بزرگتر باشد مقدار K بیشتر خواهد شد، یعنی تمایل به بی‌نظمی (Chaos) ماکزیمم بر روی ثابت تعادل اثر مستقیم دارد. و نیز آشکار است که هرچه ارزش منفی ΔH° بزرگتر باشد ثابت تعادل بزرگتر خواهد بود. بدین ترتیب مشاهده می‌شود که دو تمایل توأماً تعیین‌کننده ارزش K می‌باشند، یعنی: تمایل به بی‌نظمی و تمایل به کسب حالتی با انرژی پایین‌تر مشخص‌کننده جهت خودبخود واکنش است.

کاربرد رابطه (۱۸-۱۰) منحصرأً مربوط به گازها نبوده، بلکه در مورد واکنشهایی که در فاز مایع انجام می‌گیرند قابل استفاده است. انرژی آزاد کلیه مواد حل شده را می‌توان به کمک رابطه زیر مشخص نمود.

$$\bar{G} = \bar{G}^\circ + RT \ln \times \frac{C}{C^\circ}$$

که در آن C هر واحد غلظتی می‌تواند باشد. C° غلظت نرمال (مثلاً ۱ مولار) می‌باشد. به کمک این رابطه مقدار K بر حسب واحد غلظت بیان می‌شود یعنی درواقع رابطه (۱۸-۱۰) در مورد واکنشهای شیمیایی خواه در فاز مایع و خواه در فاز گازی به دو صورت فوق مورد استفاده قرار می‌گیرد.

$$K = 10^{\frac{-\Delta S^\circ}{2/3R}} \times 10^{\frac{-\Delta H^\circ}{2/3RT}}$$

$$K \approx 10^{-1/2} \times 10^{+28/3}$$

یعنی تأثیر تغییرات آنتروپی برای واکنش بسیار ضعیف است، زیرا آرایش ساختمانی مولکولهای فراورده و مواد اولیه خیلی مشابه هم می باشد. و برعکس قدرت انجام واکنش منحصرأ به این علت است که فراورده ها از مواد اولیه پایدارترند، یعنی انرژی فراورده واکنش به مراتب کمتر از انرژی مواد اولیه است.

برای حل تمرینهای زیر از مشخصات جدولهای (۱-۱۰) و (۲-۱۰) و (۳-۱۰) و (۴-۱۰) استفاده نمایید^۱

تمرین (۱۰-۱۳) ظرفیت گرمایی ماده بخصوصی را حساب کنید. می دانیم در اثر انتقال ۱۱۲ کالری گرما به ۱۰۰ گرم از این ماده، دمایش به اندازه ده درجه سانتیگراد اضافه شده است.

تمرین (۱۰-۱۴) آنتالپی چیست؟ (b) آنتالپی تبخیر آب را حساب کنید. می دانیم ΔH_f° تشکیل آب مایع برابر با ۶۹- کیلوکالری بر مول و ΔH_f° تشکیل بخار آب معادل ۵۹/۳ کیلوکالری بر مول است.

تمرین (۱۰-۱۵) آنتالپی تبخیر آب در ۱۰۰ درجه سانتیگراد برابر ۹۷۰۰ کالری بر مول و آنتالپی ذوب یخ در صفر درجه سانتیگراد معادل ۱۴۵۰ کالری بر مول می باشد. چند کالری گرما برای تبدیل ۱۰ گرم یخ 10°C به بخار آب 100°C لازم است؟ می دانیم ظرفیت گرمایی یخ ثابت و معادل ۰/۵ کالری بر گرم درجه و ظرفیت گرمایی آب مایع نیز ثابت و برابر یک کالری بر گرم درجه است.

تمرین (۱۰-۱۶) آنتالپی تشکیل پروپان را حساب کنید، می دانیم آنتالپی سوختن آن معادل ۵۲۹- کیلوکالری بر مول و آنتالپی تشکیل گاز کرپنیک برابر با ۹۴/۴- کیلوکالری بر مول و نیز آنتالپی تشکیل آب برابر با ۶۸/۴- کیلوکالری بر مول است.

تمرین (۱۰-۱۷) نشان دهید که تغییرات آنتالپی هر واکنش معادل مجموع آنتالپی فراورده منهای مجموع آنتالپی مواد اولیه است.

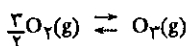
تمرین (۱۰-۱۸) تغییرات آنتالپی واکنش زیر را حساب کنید.



می دانیم که آنتالپی سوختن الماس و گرافیت به ترتیب عبارت از: ۹۴/۴۸- و ۹۴/۰۳- کالری بر مول است، اشتباه نمایی را حساب کنید. الف) فرض اینکه دقت در اندازه گیری آنتالپی سوختن گرافیت و

۱. چون واحد بین المللی انرژی ژول و کیلو ژول تعیین شده است. لذا در این تمرینها ابتدا اعدادی را که برحسب کیلوکالری و یا کالری داده شده در عدد ۴/۱۸۶ ضرب کنید تا تبدیل به کیلوژول و یا ژول شوند. جدولهای این فصل همه برحسب ژول داده شده اند.

تمرین (۱۰-۱۱) انرژی آزاد استاندارد تشکیل اوزن را در 298°K درجه مطلق به کمک مشخصات جدولهای (۱-۱۰) و (۳-۱۰) حساب کنید.



حل: به کمک رابطه $\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ$ ارزش ΔG_f° را به دست می آوریم. ارزش $\Delta H_f^\circ(O_3) = 143 \text{ kJ/mole}$ و ارزش آنتروپی به صورت زیر محاسبه می شود:

$$\Delta S_f^\circ = S^\circ(O_3) - \frac{3}{2}S^\circ(O_2)$$

$$\Delta S_f^\circ = 238/8 - \frac{3}{2} \times 205$$

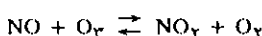
$$\Delta S_f^\circ(O_3) = -68/7 \text{ J/mol.deg}$$

بنابراین:

$$\Delta G_f^\circ = 143000 - 298(-68/7) = 163500 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_f^\circ \approx 163/5 \text{ kJ/mol}$$

تمرین (۱۰-۱۲) مقدار ΔG_f° و K را در مورد واکنش زیر حساب کنید.



حل: ارزش ثابت تعادل مستقیماً بستگی به مقدارهای ΔH° و ΔS° واکنش دارد. به کمک جدول (۴-۱۰) مقدار ΔG° عبارتست از:

$$\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ(NO_2) + \Delta G_f^\circ(O_2) - \Delta G_f^\circ(NO) - \Delta G_f^\circ(O_3)$$

$$\Delta G^\circ = 51/9 + 0 - 86/8 - 165$$

$$\Delta G^\circ = -199/9 \text{ kJ/mol}$$

بنابر رابطه (۱۰-۱۹):

$$K = 10^{\frac{-\Delta G^\circ}{2/3RT}} = 10^{\frac{199900}{2/3 \times 8/3 \times 273}} \approx 10^{38/25} = 2/2 \times 10^{38}$$

نتیجه اینکه ثابت تعادل بسیار بزرگ و مقدار فراورده واکنش بسیار زیاد است، بنابر رابطه:

$$K = e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}} \times e^{\frac{-\Delta H^\circ}{RT}}$$

بطور مجزا می توان سهمیه آنتروپی و آنتالپی را در حالت تعادل حساب کرد:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(NO_2) + \Delta H_f^\circ(O_2) - \Delta H_f^\circ(NO) - \Delta H_f^\circ(O_3)$$

$$\Delta H^\circ = 34 + 0 - 90/4 - 143$$

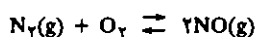
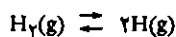
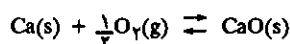
$$\Delta H^\circ = -199/4$$

و برای ΔS° می توان نوشت:

$$\Delta S^\circ = S^\circ(NO_2) + S^\circ(O_2) - S^\circ(NO) - S^\circ(O_3)$$

$$\Delta S^\circ = 240/5 + 205 - 210/6 - 238/8 = -3/9 \text{ J/Kdeg}$$

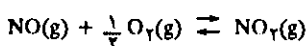
تمرین (۱۰-۲۶) ΔS° واکنشهای زیر را که در 298°K انجام می‌گیرد حساب کنید.



(b) علامت و مقدار ΔS° هر واکنش را با توجه به تغییرات بی‌نظمی (Chaos) مولکولی که در واکنش حاصل می‌شود توجیه نمایید.

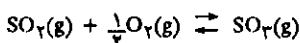
(c) مشخص کنید که آیا تغییرات آنتروپی، تشکیل فراورده هر واکنش را تسهیل می‌کند یا خیر؟

تمرین (۱۰-۲۷) دمای جوش آب (100°C) ΔH_{vap} معادل $9/72$ کیلوکالری بر مول است. با فرض اینکه حجم یک مول آب قابل صرفنظر و بخار آب مشابه یک گاز کامل است، مقادیر q و w و ΔU و ΔS و ΔG را در فشار جو برای واکنش برگشت‌پذیر یک مول آب حساب کنید. تمرین (۱۰-۲۸) ΔG° و ثابت تعادل را در 25°C درجه سانتیگراد برای واکنش زیر حساب کنید.



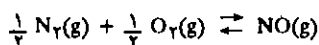
آیا آنتروپی یا آنتالپی باعث می‌شوند که K بزرگتر از واحد شود؟ و نیز بگویید قدرت انجام واکنش از چپ به راست بستگی به کدامیک از این دو فاکتور دارد؟

تمرین (۱۰-۲۹) درمورد واکنش زیر:



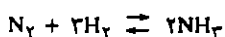
مقادیر ΔG° و ΔH° را حساب کنید. ثابت تعادل را ابتدا در 298°K و سپس در 600°K با فرض اینکه ΔH مستقل از درجه حرارت است تعیین نمایید.

تمرین (۱۰-۳۰) برای واکنش:



مقدار ثابت تعادل در 1800°K معادل $10^{-2} \times 1/11$ و در 2000°K برابر با $10^{-2} \times 2$ می‌باشد. مقدار ΔG°_{2000} را حساب کرده و مقدار آن را با ΔG°_{1800} داده شده در جدول (۱۰-۴) مقایسه نمایید. به کمک ثابت تعادل مقدار ΔH واکنش را حساب کنید.

تمرین (۱۰-۳۱) ثابت تعادل واکنش زیر را با استفاده از مشخصات داده شده در جدولهای (۱۰-۱) و (۱۰-۳) و (۱۰-۴) در 298°K حساب کنید.



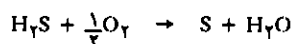
سهیمه آنتروپی و آنتالپی را در ثابت تعادل مشخص نمایید.

الماس معادل ۱ درصد است.

(ب) به فرض اینکه دقت در اندازه‌گیری آنتالپی سوختن گرافیت و الماس معادل ۱ در هزار است.

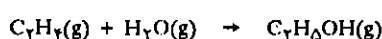
(ج) چه نتیجه‌ای از تعیین اشتباه به دست می‌آورد.

تمرین (۱۰-۱۹) گاز طبیعی همراه با مقدار زیادی هیدروژن سولفور می‌باشد. به کمک یک سری واکنشهای شیمیایی که به صورت زیر خلاصه می‌شود:



گوگرد تهیه می‌نمایند. گرمای ایجاد شده را در موقع تشکیل یک تن گوگرد حساب کنید. می‌دانیم آنتالپی تشکیل H_2O و H_2S به ترتیب $-5/3$ و $-68/4$ کیلوکالری بر مول است.

تمرین (۱۰-۲۰) ΔH سنتز اتانول را بر طبق واکنش زیر حساب کنید.



تمرین (۱۰-۲۱) آنتالپی تشکیل آب مایع و گاز کربنیک و استیلن گازی به ترتیب عبارتست از: $-68/4$ و $-94/4$ و $+54/2$ کیلوکالری بر مول. آنتالپی سوختن استیلن را حساب کنید.

تمرین (۱۰-۲۲) 125°C سانتیمتر مکعب محلول نیم مولار سود با 125°C سانتیمتر مکعب محلول نیم مولار هیدروکلریک اسید در یک کالیمتر وارد نمودیم دمای کالیمتر و محلولها قبل از آزمایش برابر با 14°C درجه سانتیگراد است. با فرض اینکه ظرفیت گرمایی و چگالی محلولها مشابه آب و نیز ظرفیت کالیمتر معادل با 10°C گرم آبست، گرمای خنثی شدن اسیدهای قوی را با بازهای قوی محاسبه نمایید. محاسبه خود را برای یک مول از این مواد در نظر بگیرید در صورتی که می‌دانیم دمای کالیمتر و محلول بعد از مخلوط شدن برابر با $17/3^\circ\text{C}$ درجه سانتیگراد است.

تمرین (۱۰-۲۳) ΔH°_f متانول و اتانول و پروپانول را با استفاده از مشخصات انرژی پیوند متوسط (فصل سوم) حساب کرده و سپس گرمای سوختن کامل آنها را حساب کنید.

تمرین (۱۰-۲۴) ΔH°_f متان و اتان و پروپان و بوتان نرمال را با استفاده از کاربرد انرژی پیوند (فصل سوم) حساب نموده و ارزشهای بدست آمده را با مقادیر داده شده در جدول (۱۰-۱) مقایسه نمایید.

تمرین (۱۰-۲۵) $0/6$ گرم نفتالین (C_{10}H_8) جامد را در یک کالیمتر سوزانده تا کاملاً تبدیل به $\text{CO}_2(\text{g})$ و $\text{H}_2\text{O(l)}$ شد، در این آزمایش افزایش دمای کالیمتر و محتوای اش معادل $2/255$ درجه سانتیگراد گردید. در آزمایشی دیگر ظرفیت گرمایی کامل کالیمتر معادل 2550 کالری بر درجه به دست آمده است.

الف: ارزش ΔU را برای سوختن یک مول نفتالین حساب کنید.

ب: ΔH واکنش سوختن نفتالین و آنتالپی تشکیل نفتالین را حساب کنید.

شیمی عمومی

دکتر علی افضل صمدی

نشر نی

بخش یازدهم

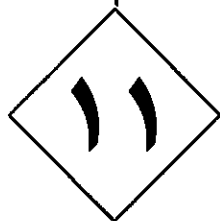
سینتیک واکنشهای شیمیایی

چاپ دوم به صورت اینترنتی و رایگان

بهمن ماه ۱۳۸۸

سینتیک واکنشهای شیمیایی

۵۲۸	۱۱-۱ سرعت واکنشها
۵۲۸	الف) اثر غلظت مواد اولیه بر روی سرعت واکنش
۵۳۳	ب) تعیین تجربی سرعت واکنشها
۵۳۶	پ) شرایط عملی تعیین سرعت واکنش
۵۴۰	ت) تحول سیستم در طی زمان
۵۴۳	ث) قوانین سرعت مجموع یا انتگرال
۵۵۰	ج) تعیین تجربی قوانین سرعت یا تعیین درجه واکنش
۵۵۳	۱۱-۲ مکانیسم واکنشها
۵۵۴	الف) واکنش بین H_2 و Cl_2
۵۵۷	ب) ترکیب دی کلر (Cl_2) با گاز متان (CH_4)
۵۵۹	معلومات عمومی
۵۶۰	پ) فرایندهای مقدماتی
۵۶۲	ت) مکانیسم و قوانین سرعت
۵۶۵	ث) برخوردهای مؤثر
۵۶۸	ج) اثر دما بر روی
۵۷۱	چ) محاسبه انرژی فعالسازی
۵۷۴	۱۱-۳ کاتالیزورها
۵۷۴	الف) کاتالیزور همگن
۵۷۶	ب) کاتالیزور نا همگن

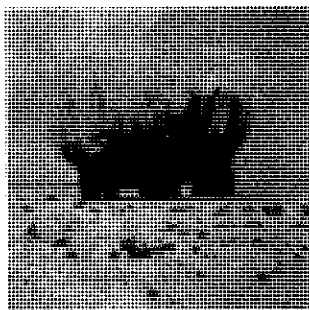


سینتیک واکنشهای شیمیایی

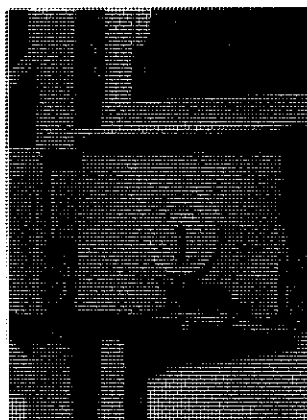
۱-۱ سرعت واکنشها

۱-۲ مکانیسم واکنشها

۱-۳ کاتالیزورها



انفجار ۳۰ تن دینامیت برای
تشخیص منابع زیرزمینی نفت در
صحرا کاربردی از واکنش های سریع
شیمیایی است.

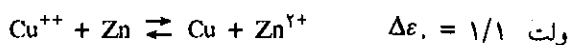


نمونه ای از واکنش بسیار کند
اکسیداسیون آهن در هوا است.

مقدمه: یک واکنش شیمیایی دارای دو صفت مهم و عمومی است. وضعیت تعادلی و سرعت واکنش:

تعادل شیمیایی منحصرأ مربوط به پایداری نسبی فراورده و مواد اولیه و غلظت های آنها در حال تعادل می باشد و کوچکترین ارتباطی با حالات حد واسطه که واکنش از آنها عبور می نماید ندارد. ولی سرعت واکنش مربوط به سرعت تبدیل مواد اولیه به فراورده واکنش بوده و بعلاوه چگونگی پدیده های فیزیکی یا شیمیایی این تبدیل را توجیه می کند، در حقیقت سرعت واکنش تصویر کاملی از عمل دو جانبه مولکولها موقعی که بر روی یکدیگر اثر می کنند می دهد. مطالعه سرعت واکنش های شیمیایی و سرعت انجام نسبت به عوامل مختلف (غلظت مواد مؤثر، دما، یا کاتالیزور) را جنبش (سینتیک) شیمیایی گویند. سرعت واکنش های مختلف شیمیایی بسیار متفاوت از یکدیگر می باشد، مثلاً واکنش های انفجاری فقط در حدود ده هزارم ثانیه طول می کشند و حال آنکه واکنش های دیگر در حدود دقیقه، ساعت و روز و حتی بعضی از واکنش ها که در سطح کره زمین انجام می گیرد ماهها و سالها و تا هزاران سال زمان انجام آنها طول می کشد. علاوه بر اختلاف فاحش سرعت واکنش های شیمیایی، تأثیر محیط و شرایط به مقدار بسیار زیاد سرعت واکنش را تحت شعاع قرار می دهد. ابتدا نمونه ای از واکنش های مختلف و سرعت نسبی آنها را مورد مطالعه کیفی قرار داده و سپس به چگونگی تعیین سرعت آنها می پردازیم.

موقعی که یک تیغه فلز مس را در محلول روی و یا آهن سولفات قرار می دهیم هیچ واکنشی در محلول اتفاق نمی افتد زیرا همانگونه که در فصل نهم گفته شد زوج Cu^{2+}/Cu آکسندۀ تر از Zn^{2+}/Zn و یا Fe^{2+}/Fe است. ولی اگر عمل عکس انجام دهیم یعنی تیغه ای از فلز روی یا آهن را در محلول مس سولفات وارد کنیم به کندی و در طی زمانی نسبتاً طولانی رسوب مس فلزی بر روی تیغه روی یا آهن تشکیل می شود. با وجود آنکه واکنش احیاء یون مس به وسیله آهن و یا روی واکنش کاملی است و پتانسیل الکترود آن مثلاً با روی:



و از آنجا ثابت تعادل $K_e = 10^{\frac{2 \times 1/1}{0.059}} \approx 10^{37}$ است با وجود این سرعت رابطه ای با ثابت تعادل نداشته و کند است. عمل اکسایش آهن در هوای مرطوب نیز واکنشی بسیار کند تعادل می باشد. برعکس واکنش های اسیدی و بازی واکنش های بسیار سریعی می باشند و در حضور معرف افزایش یک قطره از اسید یا باز تیتروکننده به ناگهانی باعث تغییر رنگ محلول می شود.

واکنش اکسایش نترات و یا نقره برومید در مقابل نور بسیار سریع و فاکتور زمان در

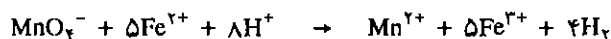
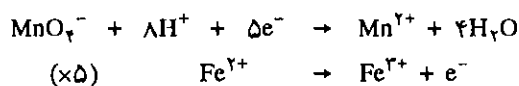
عکاسی نقش بسیار پراهمیتی دارد و نیز در موقع ظهور فیلم و یا چاپ در عکاسی فاکتور زمان بسیار محسوس است و عکس مطلوب با تعیین دقیق زمان نور دادن به وسیله آکرانیدیسور و یا تعیین دقیق زمان توقف فیلم یا عکس در محلول ظهور و ثبات به دست می‌آید.

در واکنش اکسایش یون یدید (I^-) به وسیله پراکسودی سولفات ظهور و شدت رنگ قهوه‌ای ید در طی زمان حداقل به طور کیفی زمان و سرعت واکنش را مشخص می‌کند. این واکنش را بعداً مفصل‌تر مطالعه خواهیم کرد.

نمونه‌ای از واکنش سریع همراه با واکنشی نسبتاً بطلی اکسایش و کاهش آبی تیمول به وسیله گلوکز و اکسیژن است. آزمایشی که به راحتی می‌توان حتی در کلاس درس هم انجام داد. در بالنی نیمه‌پر از آب، ده گرم سود و ده گرم گلوکز اضافه کرده و خوب بهم بزنید. سپس چند قطره محلول آبی تیمول در الکل بدان اضافه کنید. رنگ آبی محلول به تدریج از بین می‌رود زیرا مولکول آبی تیمول در محیط قلیایی بوسیله گلوکز کاهیده می‌شود و فرم کاهیده آن بی‌رنگ است. با چوب پنبه‌ای بالن را بسته و چند لحظه محلول را تکان دهید. رنگ آبی محلول مجدداً ظاهر می‌شود و پس از مدتی به تدریج دوباره از بین می‌رود. در واقع اکسیژن که در اثر تکان دادن بالن در محلول حل می‌شود سریعاً فرم کاهیده آبی تیمول را اکسید می‌کند و رنگ آبی فرم اکسیده ظاهر می‌شود. ولی گلوکز موجود در محلول با سرعت نسبتاً کمتر این فرم را دوباره می‌کاهد و رنگ آبی مجدداً به تدریج از بین می‌رود. هربار که بالن را تکان دهید همین ظهور سریع رنگ آبی و از بین رفتن بطلی آن تا زمانی که اکسیژن در هوای بالن و گلوکز در محلول وجود دارد تکرار خواهد شد.

اکسایش محلول گوگرد دیوکسید در محیط اسیدی به وسیله پرمنگنات نمونه‌ای از واکنشهای بسیار سریع می‌باشد. پتانسیل زوج MnO_4^-/Mn^{2+} برابر با ۱/۵۱ ولت و پتانسیل زوج SO_4^{2-}/SO_2 معادل ۰/۱۵ ولت است بنابراین ثابت تعادل غلظت این واکنش عدد بینهایت بزرگی است و واکنش به‌طور کامل از چپ به راست انجام می‌گیرد.

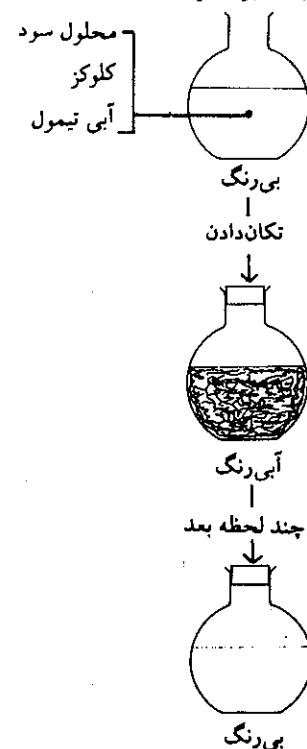
واکنش اکسایش یون Fe^{2+} با پتانسیل نرمال زوج Fe^{3+}/Fe^{2+} که معادل ۰/۷۷ ولت است به وسیله پتاسیم پرمنگنات با سرعتی مشابه و حتی سریعتر از عمل اکسایش گوگرد دیوکسید انجام می‌گیرد به نحوی که در عمل تیتراسیون نمکهای آهن (II) از آن استفاده می‌شود. شکل (۱-۱۱) چگونگی تیتراسیون نمک آهن (II) را به وسیله پرمنگنات نمایش می‌دهد.



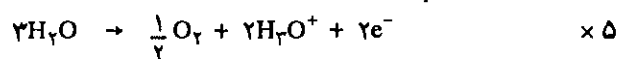
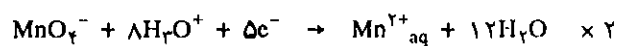
و اما بر عکس واکنش اکسایش مولکولهای آب به وسیله پرمنگنات با وجود آنکه پتانسیل زوج O_2/H_2O معادل با ۱/۲۳ ولت است و نیروی الکتروموتوری واکنش انحلال پرمنگنات در آب معادل با $1/23 - 1/51 = 0/28$ است، بسیار کند می‌باشد به نحوی که می‌توان محلول پرمنگنات را چندین روز نگه داشت قاعداً واکنش اکسایش آب به وسیله پرمنگنات در محیط اسید عبارتست از:



نمونه‌ای از واکنش بسیار سریع و انفجاری سوختن هیدروژن در هوا است. در ۶ مه سال ۱۹۳۷ بالن آلمانی Hindenburg با ۳۵ نفر سرنشین منفجر شد و در کمتر از ۵ دقیقه دو میلیون متر مکعب هیدروژن با اکسیژن سوخت.



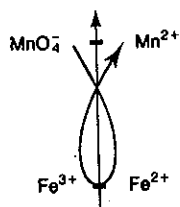
آزمایشی تفریحی و ضمناً معرفی دو واکنش با سرعت متفاوت



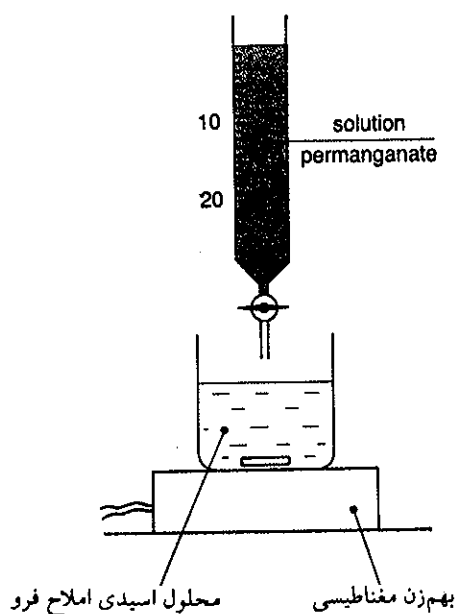
ثابت اثر غلظت این واکنش عبارتست از:

$$K_c = \frac{1.0 \times 10^{-28}}{1.0 \times 10^{-59}} \cong 1.0 \times 10^{31}$$

با وجود آنکه واکنش به طور کامل از چپ به راست انجام می‌گیرد ولی باید چند روز و حتی هفته صبر کرد تا پرمنگنات تبدیل به یونهای Mn^{2+} شود.



روش ۷ برای مشخص نمودن جهت واکنش



شکل (۱۱-۱) نموداری از واکنش سریع یعنی اکسایش نمکهای آهن (II) به وسیله پرمنگنات. سرعت واکنش به حدی زیاد است که می‌توان نمکهای آهن (II) را با پتاسیم پرمنگنات تیتر نمود.

۱۱-۱ سرعت واکنشها

الف) اثر غلظت مواد اولیه بر روی سرعت واکنش

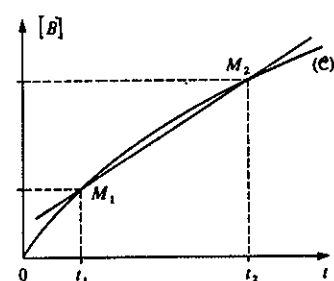
Concentration Effects

سرعت یک واکنش شیمیایی به طور کمی به کمک تغییرات غلظت مواد مؤثر در واحد زمان، تعریف می شود. معمولاً سرعت واکنش شیمیایی در شرایط درونی خود ثابت نمی ماند، زیرا بتدریج که مواد اولیه از بین می رود سرعت واکنش نقصان خواهد یافت و به همین علت است که ارزش عددی سرعت واکنشها بر حسب زمان مورد مطالعه متغیر است. می توان تغییرات کامل غلظت را بین فاصله زمانی $(t_2 - t_1)$ به عنوان سرعت متوسط واکنش تعریف نمود.

واکنش عمومی $A \rightarrow B$ را در نظر بگیرید. غلظت ماده اولیه و فراورده را به ترتیب در زمان t_1 به صورت $[A]$ و $[B]$ مشخص نمایید. اگر غلظت جسم B در زمانهای (t_1) و (t_2) به ترتیب $[B_1]$ و $[B_2]$ باشد، بر حسب تعریف سرعت متوسط واکنش بین دو لحظه t_1 و t_2 عبارتست از:

$$\bar{v} = \frac{[B_2] - [B_1]}{(t_2 - t_1)} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

بنابراین سرعت متوسط عبارتست از ارزش شیب خط مستقیمی که دو نقطه M_1 و M_2 را به یکدیگر مربوط می سازد.

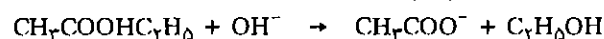


نمودار سرعت متوسط

برای درک مطلب به مطالعه تجربی تغییرات غلظت و محاسبه سرعت متوسط در مورد واکنش صابونی شدن اتیل استات به وسیله سود (NaOH) می پردازیم و سپس تعریف عمومی سرعت را خواهیم داد. محلول ۰/۰۱ مولار اتیل استات و محلول ۰/۰۱ مولار سود تهیه کرده، و در ۸ بشر مقدار مساوی از محلول سود و اتیل استات ریخته و آنها را خوب به هم می زنیم غلظت اولیه در هر بشر عبارتست از:

$$a_1 = [Na^+]_i = . = [OH^-]_i = . = [CH_3COOHC_2H_5]_i = . = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/lit}$$

واکنش صابونی شدن که به صورت زیر انجام می گیرد:



بعد از زمانهای مشخص محلول موجود در هر بشر را به وسیله اسید قوی با غلظت معلوم در حضور معرف رنگی مثلاً B.B.T (آبی پروموتیمول) تیترو می نماییم در نتیجه غلظت (OH^-) باقی مانده در محلول مشخص خواهد شد.

نتایج به دست آمده را در جدولی به صورت زیر برده و منحنی تغییرات غلظت OH^- را بر حسب زمان مطابق شکل (۱۱-۲) رسم می نماییم.

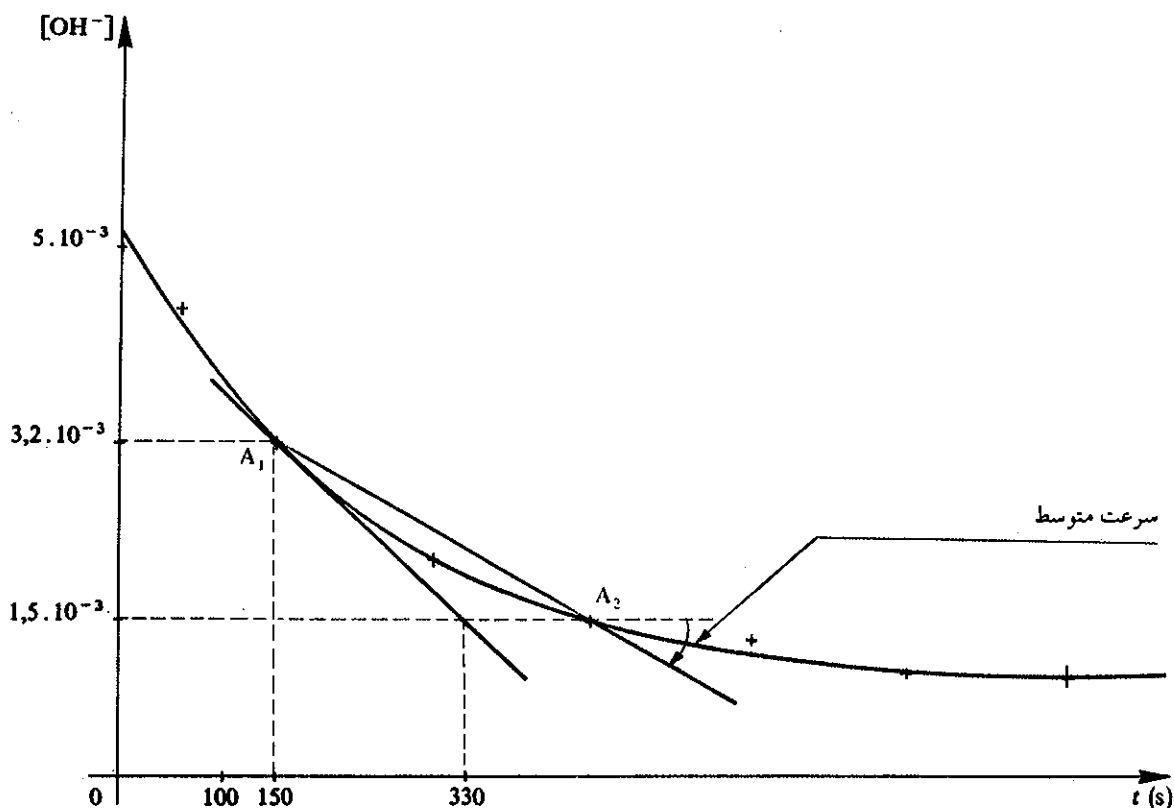
زمان ثانیه (s)	0	60	150	300	450	600	750	900
$[OH^-]$ (mol.l ⁻¹)	5.10^{-3}	$4.4.10^{-3}$	$3.2.10^{-3}$	$2.1.10^{-3}$	$1.5.10^{-3}$	$1.3.10^{-3}$	$1.0.10^{-3}$	$0.95.10^{-3}$

در لحظه t مقدار x مول از (OH^-) با اتیل استات ترکیب شده است. $[OH^-] = a_0 - x$. غلظت هیدروکسید باقی مانده. بعد از زمان $t + \Delta t$ غلظت آن $(a_0 - x - \Delta x)$ است که در آن Δx تعداد مولهای (OH^-) است که در فاصله زمانی Δt که بر روی اتیل استات اثر گذاشته است. برای زمان کوچک Δt سرعت متوسط واکنش عبارتست از:

$$V_{\text{moy}} = \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

$$V_{\text{moy}} = \frac{[OH^-]_{t+\Delta t} - [OH^-]_t}{\Delta t}$$

این تعریف سرعت متوسط با تشابه به سرعت متوسط جسم متحرک مکانیکی در نظر گرفته شده است. در شکل (۱۱-۲) سرعت متوسط به وسیله قدر مطلق ارزشهای A_1 و A_2 بر روی پاره خط A_1A_2 داده شده است و نیز باید گفت چون مولاریته (OH^-) در طی زمان نزولی است بنابراین ضریب زاویه این خط منفی خواهد بود.



شکل (۱۱-۲) منحنی تغییرات غلظت OH^- در طی زمان و تعیین سرعت متوسط و سرعت لحظه‌ای

موقعی که Δt به سمت صفر میل می‌کند حد نسبت $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ عبارتست از مشتق x نسبت به زمان t که در این حالت سرعت را سرعت لحظه‌ای می‌نامند $V = \frac{d[OH^-]}{dt}$ در روی منحنی شکل (۱۱-۲) سرعت لحظه‌ای نسبت به قدر مطلق مماس بر منحنی در لحظه A_1 داده شده است و مقدار آن عبارتست از تفاضل غلظت بین نقطه A_1 و A_2 بخش بر زمان.

$$V = \frac{(3/2 - 1/5) \times 10^{-2}}{330 - 150} = 0.95 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

(a) جدول بندی نتایج عملی

در مطالب گفته شده در فوق منحصرأ درباره غلظت OH^- بحث شد و حال آنکه غلظت مواد دیگر نیز تغییر می نماید. هر لحظه که یک مول یون OH^- از بین می رود در آن واحد یک مول اتیل استات نیز از بین می رود و در همین زمان یک مول الکل و یک مول یون استات ظاهر می شوند بنابراین غلظت ها در فاصله زمانی t و $t + \Delta t$ بر حسب غلظت (OH^-) از بین رفته عبارتست از:

$$\Delta[\text{OH}^-] = -\Delta x$$

$$\Delta[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = -\Delta x, \quad \Delta[\text{CH}_3\text{COO}^-] = +\Delta x, \quad \Delta[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = +\Delta x$$

در جدول زیر تحول واکنش صابونی شدن اتیل استات را خلاصه نموده ایم:



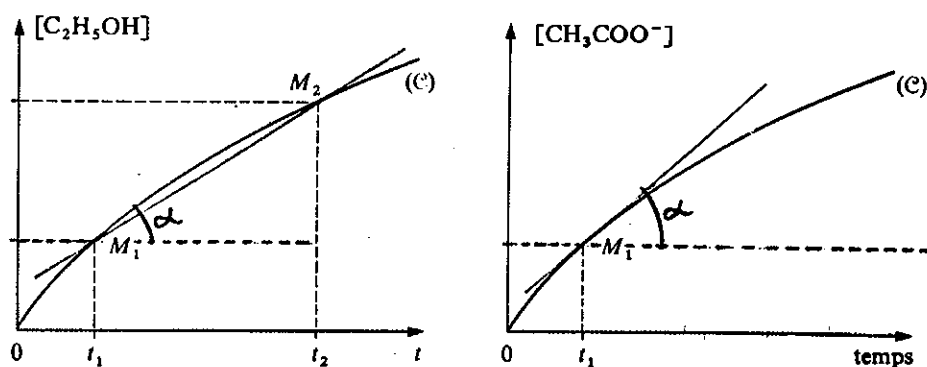
زمان	$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$	$[\text{OH}^-]$	$[\text{CH}_3\text{COO}^-]$	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$
0	a_0	a_0	0	0
t	$a_0 - x$	$a_0 - x$	x	x
$t + \Delta t$	$a_0 - x - \Delta x$	$a_0 - x - \Delta x$	$x + \Delta x$	$x + \Delta x$
پایان واکنش	0	0	a_0	a_0

مشاهده می شود که تغییرات Δx مشخص کننده تحول مجموعه سیستم است بنابراین

$$V = \frac{dx}{dt} = (\text{حد}) \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

مشخص کردن سرعت واکنش به صورت:

انتخاب مناسبی بوده و علامت مثبت نیز سرعت مثبتی را به ما می دهد. در همین تجربه به خوبی می توانستیم غلظت الکل و یا یون استات را در طی زمان در نظر بگیریم همانگونه که در منحنی شکل (۱۱-۳) نمایش داده شده است. و ضریب زاویه مماس بر منحنی نیز مثبت است.



شکل (۱۱-۳) تغییرات غلظت الکل و یون استات در طی زمان و مشخص نمودن سرعت متوسط (منحنی طرف چپ) و سرعت لحظه ای (منحنی طرف راست)

(b) سرعت لحظه‌ای

اگر نقطه M_2 به نقطه M_1 بینهایت نزدیک، یعنی در واقع فاصله زمانی $(t_2 - t_1)$ بینهایت کوچک باشد، خط مستقیم M_1M_2 به مماس M_1T نزدیک خواهد شد، بنابه دلائل ریاضی می‌توان برای لحظه $t = t_1$ نوشت:

$$v_1 = \operatorname{tg} \alpha = \frac{d[B]}{dt}$$

این تعریف سرعت واکنش در واقع همان تعریف سرعت در مکانیک است با این فرق که فاصله y (برروی محور عرضها) به وسیله غلظت $[B]$ جانشین شده است.

(c) واحد سرعت واکنش

در مکانیک سرعت عبارتست از نسبت فاصله به زمان و بعد (واحد) آن طول بخش بر زمان است که معمولاً به صورت LT^{-1} نشان داده می‌شود، در سینتیک شیمیایی بعد سرعت بنابه شباهت عبارت خواهد بود از غلظت بخش بر زمان، واحد عمومی زمان ثانیه و واحد عمومی غلظت معمولاً مول در لیتر است، بنابراین بعد سرعت واکنش شیمیایی عبارت خواهد بود از (ثانیه / مول در لیتر) یا $(\text{mol} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{lit}^{-1})$.

(d) عمومیت دادن به تعریف سرعت واکنشها:

در واقع رابطه $A \rightarrow B$ به ما می‌فهماند که به‌ازای هر مولکول از جسم A که از بین می‌رود یک مولکول از جسم B به‌وجود می‌آید، به نحوی که تعداد مجموع مولکولها ثابت و همچنین مجموع غلظتها $(A+B)$ نیز ثابت خواهد ماند، به‌طوری که می‌توان نوشت:

$$[A] + [B] = [A_1] + [B_1] = [A_2] + [B_2]$$

نتیجه اینکه تعریف سرعت متوسط نسبت به A عبارتست از:

$$v = - \frac{[A_2] - [A_1]}{(t_2 - t_1)} = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

و به همین ترتیب سرعت لحظه‌ای v_1 در لحظه t_1 عبارتست از:

$$v = - \frac{d[A]}{dt}$$

بنابراین در هر لحظه سرعت واکنش فوق بدین ترتیب تعریف می‌شود.

$$v = \frac{d[B]}{dt} = - \frac{d[A]}{dt}$$

و چون تابع $[B]$ معمولاً صعودی و تابع $[A]$ غالباً نزولی است، بنابر این سرعت واکنش همیشه مثبت است. حال اگر مطالب فوق را برای یک واکنش شیمیایی به صورت زیر عمومیت دهیم:



هر بار که یک مولکول L تشکیل می‌شود یک مولکول از N و یک مولکول از M به وجود خواهد آمد، بنابراین، نمو غلظتهای $[L]$ و $[M]$ و $[N]$ مساوی خواهد بود و به همین ترتیب دیفرانسیل بین آنها با هم برابر است و به همان ترتیبی که برای واکنش دو مولکولی A

و B مدلل نمودیم در اینحال نیز می توان نوشت:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt} = \frac{d[L]}{dt} = \frac{d[M]}{dt} = \frac{d[N]}{dt}$$

باوجود این برای تعریف سرعت واکنشی که معادله شیمیایی آن شامل ضرایبی نامساوی است اشکالی وجود دارد. به عنوان مثال واکنش $A \rightarrow 2B$ را مطالعه نماییم که در واقع مشخص کننده واکنشهایی از قبیل:



می باشد.

هر بار که یک مولکول A از بین می رود دو مولکول B یا دو اتم B به وجود می آید. نتیجه اینکه:

$$\Delta[B] = -2\Delta[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = -2\frac{d[A]}{dt}$$

اگر تعریف سرعت را که قبلاً بیان شد در نظر بگیریم، دو سرعت تعریف شده نسبت به A و نسبت به B با یکدیگر برابر نخواهند بود، یعنی خواهیم داشت:

$$v_A = -\frac{d[A]}{dt} \quad v_B = \frac{d[B]}{dt} = 2v_A$$

سرعت تعریف شده نسبت به B دو مرتبه بزرگتر از سرعت تعریف شده نسبت به A است، بنابراین سرعت تعریف شده در فوق ارزش مشخص کننده ای برای واکنشهای شیمیایی نخواهد داشت، زیرا چنین سرعتی تابع ماده انتخاب شده است. برای اجتناب از چنین مشکلی باید سرعت را نسبت به B به نحو زیر تعریف نمود.

$$v_B = \frac{1}{2} \times \frac{d[B]}{dt}$$

در این حال سرعتها باهم برابر است یعنی:

$$v_A = v_B$$

با کاربردن همین استدلال در مورد واکنش $A \rightarrow 3B$ باید نوشت:

$$v_B = \frac{1}{3} \times \frac{d[B]}{dt}$$

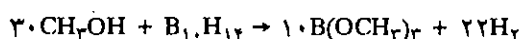
نتایج فوق را می توان در مورد هر واکنش شیمیایی به صورت زیر عمومیت داد:



سرعت به کمک عباراتی کاملاً مساوی به نحو زیر تعبیر می شود:

$$v = -\frac{1}{a} \times \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \times \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{n} \times \frac{d[N]}{dt} = \frac{1}{m} \times \frac{d[M]}{dt}$$

به عنوان مثال واکنش:



$$v = -\frac{1}{30} \times \frac{d[CH_3OH]}{dt} = -\frac{d[B_{11}H_{12}]}{dt} = \frac{1}{10} \times \frac{d[B(OCH_3)_3]}{dt} = \frac{1}{22} \times \frac{d[H_2]}{dt}$$

ماده مورد نظر هرچه می خواهد باشد، ارزش سرعت یکسان است.

ب) تعیین تجربی سرعت واکنشها

Experimental determination of rate

لازم است بطور صحیح کلیه پارامترهایی که سیستم تابع آنهاست اندازه گرفت، مهمترین پارامترها در سینتیک شیمیایی عبارتند از:

۱. غلظت آغازی مواد اولیه.

۲. درجه حرارت.

کاملاً واضح است که تغییرات حجم به طور خودبه خود سبب تغییرات غلظت می شود زیرا:

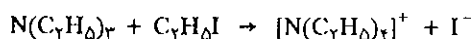
(غلظت = حجم / تعداد مولها) و به همین علت است فرض شده که واکنشها در حجم ثابت انجام می گیرند. یعنی در این حال تغییرات غلظت منحصرأ در اثر تحول خود سیستم است.

پارامترهای دیگر که در سرعت واکنش دخالت می نمایند عبارتند از حلالها، گازهای بی اثر در واکنش و یا کاتالیزور، جدار محفظه ای که واکنش در آن انجام می گیرد یا بازهم PH محیط و غیره...

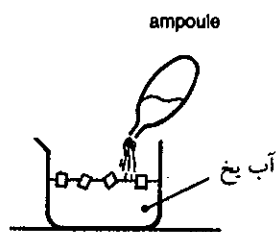
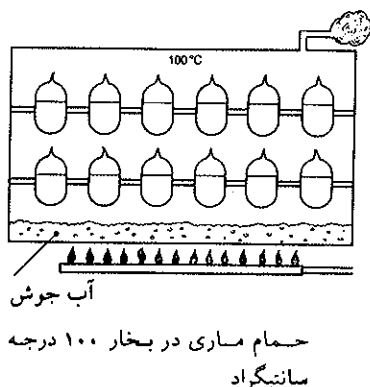
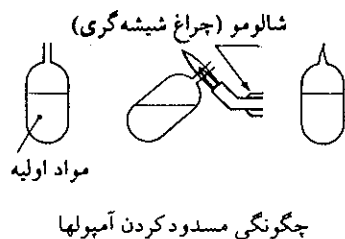
اگر واکنش گرمازا یا گرماگیر باشد در حین انجام واکنش درجه حرارت تغییر خواهد کرد، بنابراین باید به کمک ترموستات Thermostat دما را ثابت نگه داشت. واضح است که غلظت مواد اولیه در طی زمان تغییر خواهد کرد، تعیین منحنی تغییرات غلظت بر حسب زمان مشابه شکل (۲-۱۱) محاسبه سرعت واکنش را میسر می سازد. روشهای تجربی که اجازه می دهند تا غلظت فراورده ها را در طی زمان اندازه بگیریم، بنحوی متعدد می باشد که می توان گفت برای هر واکنش روشی بخصوص وجود دارد. ما در این فصل چند روش متفاوت را تشریح خواهیم نمود.

ا) تجزیه شیمیایی:

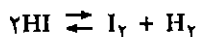
واکنش زیر را که در فاز مایع انجام می گیرد در نظر گرفته:



محلولی به غلظت مشخص از مواد اولیه تهیه و از آن نمونه هایی به حجم مساوی انتخاب نموده و در آمپول و یا لوله هایی قرار داده و با ذوب، دهانه آمپولها را منسدود می نماییم. آمپولها را در حمامی از آب جوش (دمای ثابت ۱۰۰ درجه سانتی گراد) و یا در روغنهایی مناسب برای دماهای دیگر قرار می دهیم. اولین لوله یا آمپول را بعد از زمان t_1 و دومین را بعد از زمان t_2 خارج نموده بلافاصله آنها را در مخلوطی از آب و یخ قرار داده، بنحوی که منجر به توقف فوری واکنش شود. لوله های سرد شده را در آب شکسته و در نتیجه یونهای I^- در فاز مایع داخل می شود که می توان آن را با روشهای معمولی اندازه گرفت. در مورد واکنشهایی که در محیط اسیدی منحصراً انجام می گیرد برای توقف کامل و فوری واکنش باید قلیا به محیط اضافه نمود و یا در مواردی که واکنش منحصراً به کمک کاتالیزور انجام می گیرد توقف واکنش با خروج کاتالیزور میسر خواهد بود، روشی مشابه به وسیله Bodenstein برای مطالعه واکنش زیر انجام گرفته است.



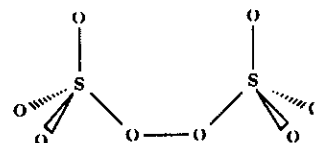
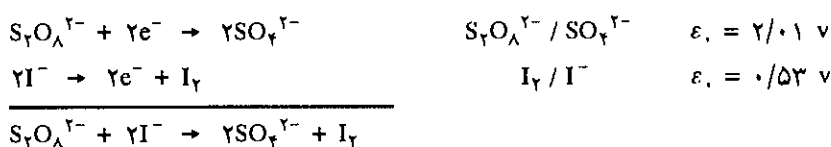
شکستن آمپول و ریختن محلول در آب یخ



در یک ترموستات آمپولهای مسدودی که محتوی مقادیر مساوی هیدرویدیک اسید (HI) است وارد نموده و سپس در طی زمانهای مختلف آمپولها را خارج می‌نمایند. باشکستن هر آمپول در محلول قلیایی رقیق مقدار ید را به کمک یدومتري و مقدار اسید را به کمک اسیدومتري اندازه می‌گیرند و برای دقت بیشتر ممکن است حجم هیدروژن آزاد شده را نیز در شرایط عادی (N.T.P.) اندازه گرفت. با مثالی که در پی می‌آید روش یدومتري را مورد استفاده قرار می‌دهیم.

(b) اکسایش یونهای I^- به وسیله پراکسودی سولفات:

یونهای ید به وسیله پراکسودی سولفات به صورت زیر اکسیده شده و رنگ قهوه‌ای ید در محلول ظاهر می‌شود.

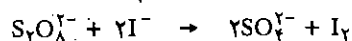


ساختار مولکولی یون پراکسودی سولفات

واکنش فوق با وجود آنکه کامل و نیروی محرکه $\Delta\epsilon_0 = 1/48$ ولت دارد با وجود این نسبتاً کند می‌باشد و توأم با واکنش کمپلکس شدن اتمهای ید به وسیله یونهای یدید موجود در محلول است.



واکنش اخیر تأثیری بر روی اکسایش یونهای I^- ندارد و می‌توان آنرا نادیده گرفت. در بین مواد اولیه و فراورده تنها ماده‌ای که قابل اندازه‌گیری به نحو کمی است مولکولهای ید به وجود آمده است. تغییرات غلظت مواد را می‌توان به صورت جدول زیر تنظیم نمود.



زمان	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$	$[\text{I}^-]$	$[\text{SO}_4^{2-}]$	$[\text{I}_2]$
0	a_0	$2a_0$	0	0
t	$a_0 - x$	$2a_0 - 2x$	$2x$	x
$t + \Delta t$	$a_0 - x - \Delta x$	$2a_0 - 2x - 2\Delta x$	$2x + 2\Delta x$	$x + \Delta x$
پایان واکنش	0	0	$2a_0$	a_0

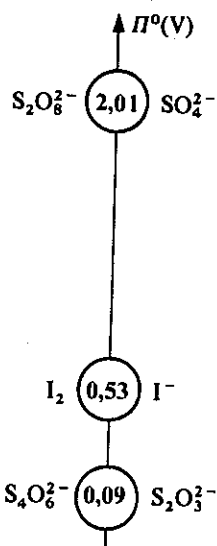
از چهار ماده شرکت کننده در واکنش فوق سه ماده بی‌رنگ و تنها مولکولهای ید به وجود آمده رنگ قهوه‌ای دارند و طی زمان با افزایش غلظت ید شدت رنگ در محلول اضافه می‌شود. به صورت کیفی و با چشم (تغییرات رنگ محلول از زرد کم رنگ به قهوه‌ای پررنگ). پیشرفت واکنش در طی زمان قابل تشخیص است ولی برای تشخیص واقعی سرعت و تعیین کمی آن باید راهی برای معلوم نمودن غلظت ید به وجود آمده به دست



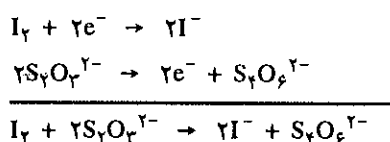
به وسیله نورسنجی می‌توان پیشرفت واکنش را به طور کمی اندازه گرفت. شکل فوق یک دستگاه (Luxmètre) را نشان می‌دهد.

آورد. به کمک طیف نورسنجی (Spectrophotometric) می توان کمیت و سرعت واکنش را تعیین نمود.

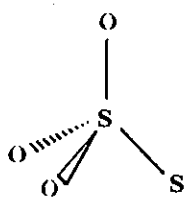
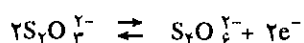
و اما روشهای شیمیایی بسیار دقیق نیز یافت می شوند که به کمک آن می توان در هر لحظه غلظت I_2 به وجود آمده را تیترا نمود. این روش متکی بر کاهش مولکولهای I_2 به وجود آمده در محلول به وسیله یون تیوسولفات است که آنرا روش یدومتری می نامند.



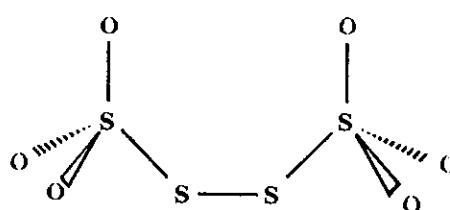
پتانسیل نرمال زوجهای پراکسودی سولفات، ید و تیوسولفات



یون تیوسولفات می تواند I_2 را کاهش دهد زیرا پتانسیل نرمال آن ۰/۰۹ ولت است و پتانسیل نرمال I_2/I^- برابر با ۰/۵۳ ولت است و واکنش مجموع در واقع عبارت از اکسایش یون تیوسولفات به وسیله I_2 است. زیرا مولکول تیوسولفات ناپایدارتر از مولکول تتراتیونات می باشد. ساختار الکترونی آنها در شکل (۴-۱۱) داده شده است.



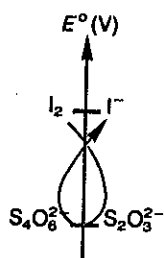
تیوسولفات $S_2O_3^{2-}$



تتراتیونات $S_4O_6^{2-}$

شکل (۴-۱۱) ساختار الکترونی زوج تیوسولفات و تتراتیونات

واکنش اکسایش تیوسولفات به وسیله I_2 و واکنشی کامل و نیز تجربه نشان داده است که این واکنش بسیار سریع است و در حقیقت واکنش قابل استفاده در تیتراسیونها باید چنین مشخصاتی داشته باشد.

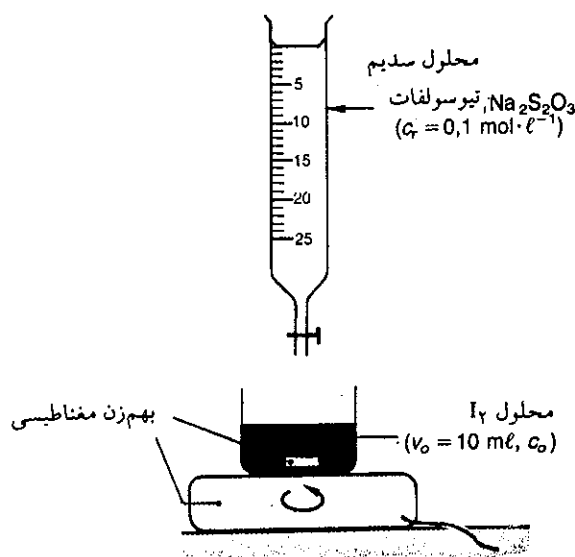


واکنش الکتروود برحسب قاعده ۲

ع تعیین نقطه هم ارزی

در بورنی محلول بی رنگ تیوسولفات به مولاریته مشخص را قطره قطره بر روی محلول I_2 (مثلاً نمونه برداشته از اثر پراکسودی سولفات بر پتاسیم یدید را) اضافه می کنیم. یونهای تیوسولفات سریعاً به وسیله I_2 اکسیده شده و یونهای تتراتیونات بی رنگ ایجاد می شود و رنگ I_2 موجود در محلول برحسب مقدار تیوسولفات اضافه شده به تدریج از قهوه ای به زرد متمایل می شود. مادامی که غلظت یونهای تیوسولفات اضافه شده معادل غلظت I_2 موجود در محلول شد، محلول کاملاً بی رنگ می شود. در این حال گوییم به نقطه هم ارزی رسیده ایم. در شکل (۵-۱۱) به طور شماتیک نحوه تیتراسیون I_2 به وسیله تیوسولفات داده شده است. برای تشخیص از بین رفتن رنگ زرد پریده I_2 که معرف نقطه هم ارزی است، اگر

طیف‌نگار در اختیار نباشد با چشم عادی توأم با مقدار درصد اشتباه نابخشودنی است. با توجه به اینکه محلول نشاسته با I_2 کمپلکسی آبی رنگ تشکیل می‌دهد و نور آبی آن شدیداً جاذب نور است، لذا موقعی که محلول رنگ زرد پریده پیدا می‌کند چند قطره محلول



شکل (۵-۱۱) نیتراسیون ید به وسیله محلول ۰/۱ مولار تیوسولفات

نشاسته به آن اضافه می‌نمایند که بلافاصله با آخرین ذرات مولکولهای I_2 موجود در محلول کمپلکس آبی رنگ تولید می‌کند. افزایش مجدد چند قطره محلول تیوسولفات به‌طور ناگهانی رنگ آبی را از بین می‌برد و بدین ترتیب نقطه هم‌ارزی با دقت بیشتر مشخص خواهد شد. برای محاسبه غلظت I_2 می‌توان گفت که هر مولکول I_2 دو مولکول تیوسولفات را اکسید می‌کند. اگر غلظت و حجم یون تیوسولفات مصرف شده به ترتیب C_T و V_T باشد غلظت ید از رابطه:

$$2[I_2] \cdot V_{I_2} = C_T \cdot V_T$$

$$[I_2] = \frac{C_T \cdot V_T}{2V_{I_2}}$$

و یا

به دست می‌آید.

پ) شرایط عملی تعیین سرعت واکنش

محلول آمونیم پراکسودی سولفات و پتاسیم یدید با غلظتهای مشخص تهیه کرده و در لحظه $t = 0$ کرنومتر را به کار انداخته و دو محلول را باهم مخلوط می‌کنیم. در لحظات مشخص مثلاً ۶۰، ۹۰، ۳۲۰، ۵۶۰ و... ثانیه بعد هر بار ۵ میلی‌لیتر از محلول را برداشته و I_2 موجود در آن را تیترو می‌نماییم.

مسلماً خواهید گفت که در این نمونه یونهای K^+ ، NH_4^+ ، I^- ، SO_4^{2-} ، $S_2O_8^{2-}$ و مولکولهای I_2 نیز وجود دارند و بخصوص با توجه به ارزش بالای پتانسیل نرمال زوج $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ فکر می‌کنید که این زوج به خوبی قادر به اکسید کردن یونهای تیوسولفات

هستند. باید گفت که واکنش اکسایش یون تیوسولفات به وسیله یونهای پراکسودی سولفات بسیار کند است (مشابه آنچه در مورد اکسایش مولکولهای آب به وسیله پرمنگنات گفته شد). و نیز با توجه به اینکه تیتراسیون مدتی طول می کشد باز خواهید گفت که در این زمان واکنش کاهش یُد به وسیله پراکسودی سولفات در طی زمان تیتراسیون ادامه خواهد داشت. این گفته حقیقت دارد و برای برطرف کردن این نقیصه، نمونه برداشت شده را در ۴۵ میلی لیتر آب یخ حل می کنند. واکنش که خود کند بود با رقیق شدن و سرد کردن ناگهانی آن کاملاً متوقف می شود.

اکنون تیتراسیون به کمک تیوسولفات امکان تعیین دقیق مقدار یُد آزاد شده را در لحظه برداشت نمونه به دست می دهد. بهم زدن محلول در زمان تیتراسیون برای توزیع یکنواخت محلول تیتراکننده و اتمهای یُد در محلول همانطور که در شکل (۵-۱۱) نشان داده شده است لازم است.

تمرین (۱-۱۱) کاربرد عملی

غلظت یونهای سولفات در لحظه ۳۲۰ ثانیه دقیقاً دو برابر غلظت یونهای یُد آزاد شده است.

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 2 \times [\text{I}_2] = 2 \times 3/8 \times 10^{-3} = 7/6 \times 10^{-3} \text{ mol/lit}$$

برای محاسبه غلظت یونهای پراکسودی سولفات و یُد در همین لحظه باید غلظت اولیه آنها را در حجم ۲۰۰ میلی لیتر مخلوط حساب کرد.

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_{t_0} = 25 \times 10^{-3} \text{ mol/lit}$$

$$[\text{I}^-] = [\text{I}^-]_{t_0} = 250 \times 10^{-3} \text{ mol/lit}$$

تشکیل یک مول یُد همراه با از بین رفتن یک مول پراکسودی سولفات و دو مول یدور است از آنجا می توان نوشت:

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_{320} = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_{t_0} - [\text{I}_2]_{320}$$

$$[\text{I}^-]_{320} = [\text{I}^-]_{t_0} - 2 [\text{I}_2]_{320}$$

و از آنجا غلظت هر جزء در محلول در لحظه ۳۲۰ ثانیه بر حسب مول در لیتر عبارتست از:

$$[\text{I}_2] = 3/8 \times 10^{-3} \text{ و } [\text{SO}_4^{2-}] = 7/6 \times 10^{-3}$$

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 21/2 \times 10^{-3} \text{ و } [\text{I}^-] = 242/4 \times 10^{-3}$$

به همین ترتیب در لحظات مختلف می توان غلظت هریک از اجزاء را حساب کرده و بخصوص غلظت یُد تعیین شده را در جدولی به صورت زیر خلاصه می نماییم:

تعیین سرعت واکنش اکسایش یونهای I^- بوسیله پراکسودی سولفات.

۱۰۰ میلی لیتر محلول پتاسیم یدید ۰/۵ مولار را با ۱۰۰ میلی لیتر محلول آمونیم پراکسودی سولفات ۰/۰۵ مولار مخلوط کردیم. ۳۲۰ ثانیه بعد ۵ میلی لیتر از مخلوط را برداشته و با ۴۵ میلی لیتر آب صفر درجه مخلوط نموده و آنرا به کمک محلول تیوسولفات ۰/۰۱ مولار تیترا می نماییم. موقعی که محلول رنگ زرد پریده به خود گرفت چند قطره محلول نشاسته به آن اضافه نموده و تا از بین رفتن کامل رنگ آبی افزایش تیوسولفات را ادامه دادیم. ۳/۸ میلی لیتر تیوسولفات مصرف شد.

الف) غلظت یُد و غلظت یونهای دیگر موجود در محلول را حساب کنید.

ب) سرعت متوسط و سرعت لحظه ای را در لحظات بین ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ ثانیه بعد از مخلوط کردن دو محلول حساب کنید.

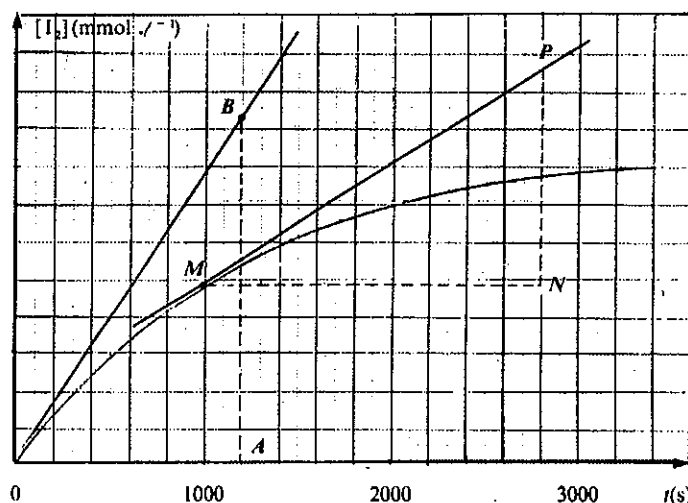
حل: واکنش تیتراسیون عبارتست از:



تعداد مولهای الکترون آزاد شده بوسیله تیوسولفات عبارتند از $\text{C}_T \text{V}_T$ و چون هر یون $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ یک الکترون از دست می دهد و هر مول I_2 دو الکترون جذب می کند لذا غلظت یُد عبارتست از:

$$[\text{I}_2] = \frac{\text{C}_T \cdot \text{V}_T}{2\text{V}_{\text{I}_2}} = \frac{0/01 \times 3/8}{2 \times 5} = 3/8 \times 10^{-3} \text{ mol/lit}$$

زمان (t)	۶۰	۱۹۰	۳۲۰	۵۶۰	۸۰۰	۱۲۱۰	۱۷۲۰	۲۲۵۰	۲۶۸۰	۳۱۰۰
$[\text{I}_2] \text{ m.mol/lit}$	۱/۲	۲/۵	۳/۸	۶/۲	۸/۳	۱۰/۸	۱۲/۶	۱۴/۴	۱۵/۱	۱۵/۶



شکل (۱۱-۶) منحنی تغییرات غلظت بد بر حسب زمان. سرعت لحظه‌ای از مبدا ($t=0$) و در لحظه ($t=1000$)

سپس منحنی تغییرات غلظت بد را بر حسب زمان رسم می‌نماییم شکل (۱۱-۶).
سرعت متوسط بین لحظه ۰ و ۳۲۰ ثانیه عبارتست از:

سرعت متوسط بین لحظه ۰ و ۳۲۰ ثانیه عبارتست از:

$$\bar{V}_{(t=0 \text{ تا } 320 \text{ ثانیه})} = \frac{[I_2]_{320} - [I_2]_0}{320 - 0}$$

$$V_{I_2}(t=0) = \frac{AB}{OA} = \frac{9/2 \times 10^{-3}}{1200} = 1/53 \times 10^{-5} \text{ mol/lit.sec}$$

$$\bar{V} = \frac{3/8 \times 10^{-3}}{320} = 1/19 \times 10^{-5} \text{ mol/lit.sec}$$

$$V_{I_2}(t=1000) = \frac{NP}{MN} \text{ ثانیه. } t = 1000 \text{ لحظه}$$

و سرعت متوسط بین لحظه ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ با استفاده از منحنی شکل (۱۱-۶) عبارتست از:

سرعت لحظه‌ای در ۱۰۰۰ ثانیه: NP معادل با $5/7$ مربع یعنی $5/7 \times 10^{-3}$ مول در لیتر و MN معادل با ۹ مربع یعنی برابر با ۱۸۰۰ ثانیه است.

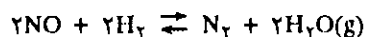
$$\bar{V}_{(1000 \text{ تا } 2000)} = \frac{13/7 \times 10^{-3} - 9/6 \times 10^{-3}}{2000 - 1000} = 4/1 \times 10^{-6} \text{ mol/lit.sec}$$

$$V_{I_2}(1000) = \frac{11/4 \times 10^{-3}}{1800} = 6/3 \times 10^{-6} \text{ mol/lit.sec}$$

برای تعیین سرعت لحظه‌ای مماس بر منحنی را در دو نقطه $t=0$ و

(a) روش فشارسنجی در فاز گازی

واکنش زیر را که در فاز گازی انجام می‌گیرد در نظر بگیرید.



در اثر انجام واکنش در فشار ثابت، تقلیل حجمی به وجود می‌آید و یا برعکس در حجم ثابت، انجام واکنش توأم با نزول فشار است، در این حالت اخیر به کمک یک فشارسنج می‌توان نقصان فشار را اندازه گرفت. در مورد انجام چنین آزمایشی باید دقت‌های بخصوصی را به کار برد: حجم گاز در فشارسنج (حجم بی‌اثر) باید تا حد امکان در مقابل حجم گاز موجود در ظرف عمل کوچک باشد و نیز باید لوله‌هایی که ظرف عمل را به فشارسنج مربوط می‌سازد کاملاً گرم نگاه داشت، تا بدین وسیله مانع میعان بخار آب شد.

(b) روشهای دیگر:

سرعت واکنشها را همانطور که گفته شد می توان به وسیله روشهای متعدد و متفاوتی تعیین نمود که در اینجا چند روش مختلف را نام می بریم.

۱. روش گرماسنجی که مقدار گرمای آزاد شده در حین انجام واکنش را تعیین می نمایند و در نتیجه درجه انجام واکنش مشخص می شود.

۲. روش وزنی قابل اجرا مثلاً برای واکنشهایی از قبیل تجزیه حرارتی یک جسم جامد و یا آبیگری از یک جسم هیدراته که به طور کلی تولید گاز می نماید. این نوع واکنشها اغلب در درجه حرارتهای بسیار زیاد انجام می گیرد، لذا ترازوهای معمولی برای تعیین وزن جسم باقی مانده و یا گاز متصاعد شده به کار نمی آید و باید ترازوهای حرارتی یا ترموبالانس Thermobalances بکاربرد که در هزار درجه نیز دقیق می باشند.

۳. روش Conductimetric یا روش رسانایی سنجی: این روش برای محلولهای یونی بکاربرده می شود، بدین وسیله رسانایی محلول و در نتیجه غلظت یونها را می توان تعیین نمود.

۴. روش طیفنگاری (یا اسپکترومتری): که در این روش شدت طیف جذبی (فرابنفش، زیر قرمز و نور مرئی)، غلظت ماده جاذب را مشخص می نماید و بعلاوه طبیعت طیف اجازه می دهد مشخصات ماده موجود را به سبب مشخص و اغلب برای مطالعه مکانیسم یا چگونگی واکنش بکار برده می شود. و بالاخره می توان به کلیه روشهای شیمی فیزیکی که در آنها غلظت مواد اندازه گیری می شود متوسل شده و سرعت واکنش را مشخص نمود.

۲. اگر فشار اولیه الئید P_0 و فشار متان تشکیل شده X در زمان t باشد.

زمان	$\text{CH}_3\text{CHO} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}$			فشار مجموع
$t=0$	P_0	۰	۰	P_0
t	$P_0 - x$	x	x	$P = P_0 + x$

مشاهده می شود که فشار مجموع برابر با $P_t = P_0 + X$ است و از آنجا با تعیین فشار مجموع به کمک فشار سنج، فشار CH_4 و CO محاسبه می شود.

۳. بنابه تعریف سرعت:

و چون

$$[\text{CH}_3\text{CHO}] = \frac{P_0 - x}{RT}$$

$$v = \frac{1}{RT} \times \frac{dx}{dt} = \frac{1}{RT} \times \frac{dp}{dt}$$

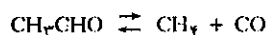
در نتیجه اندازه مشتق فشار ارزش سرعت واکنش را به دست می دهد.

تمرین (۳-۱۱) واکنش زیر در حجم ثابت در فاز گازی انجام می گیرد.



Pt عبارتست از فشار مجموع در مخلوط در زمان t ، ارتباط dP/dt را

تمرین (۲-۱۱) تجزیه اتانال (الئیداستیک) را در حجم ثابت طبق واکنش زیر مطالعه کنید.



در زمان صفر واکنشگاهی (نوعی بمب کالریمتر) به گنجایش 300 cm^3 را از الئیداستیک گازی در 200°C سانتیگراد پر نموده، فشار داخلی برابر با 250 میلی متر جیوه است.

۱. غلظت اولیه الئیداستیک چیست؟
۲. رابطه فشار داخلی واکنشگاه را با فشار CH_4 یا CO تشکیل شده مشخص نمایید.

۳. چگونه می توان سرعت واکنش مجموع را به وسیله تغییرات فشار محاسبه نمود.

حل: غلظت الئید را می توان به کمک تعداد مولهای موجود در حجم V مشخص نمود.

$$[\text{CH}_3 - \text{CHO}] = n/V$$

۱. اگر فرض کنیم در چنین شرایطی الئیداستیک مشابه یک گاز کامل است، می توان از رابطه حالت گازهای کامل یعنی $PV = nRT$ استفاده نمود.

$$[\text{CH}_3\text{CHO}] = \frac{n}{V} = \frac{P}{TR} = \frac{250 \times 273}{760 \times 22/4 \times 273} = 8/48 \times 10^{-3} \text{ mol/lit}$$

$$v = \frac{1}{\gamma} v' = \frac{d[N_2]}{dt} = \frac{1}{\gamma} \times \frac{d[H_2O]}{dt} = \frac{1}{RT} \times \frac{dP}{dt}$$

با رابطه سرعت $v = d[N_2]/dt$ و سپس با رابطه $v = d[HO_2]/dt$ مشخص نمایید.

تمرین (۱۱-۴) واکنش ناهمگن جامد و گاز:



را در نظر گرفته، اگر m وزن جامد باشد رابطه بین dm/dt و سرعت واکنش را مشخص نمایید. حجم فاز گازی ثابت و برابر با V می‌باشد.

حل: اگر m' و M' و n' بترتیب وزن و جرم و تعداد مولهای هیدروژن باشد.

$$dm = -dm' = -M'dn' = -M'Vd[H_2]$$

و چون برای هیدروژن $M' = 2$ است لذا $dm = -2Vd[H_2]$ و آنجا:

$$\frac{dm}{dt} = -2V \frac{d[H_2]}{dt} \quad (1)$$

و چون سرعت واکنش به صورت:

$$v = \frac{1}{\gamma} \times \frac{d[H_2]}{dt}$$

تعریف می‌شود لذا با ضرب کردن طرفین رابطه (۱) در $\frac{1}{2V}$ خواهیم داشت:

$$v = \frac{1}{2V} \times \frac{dm}{dt}$$

حل: اگر a تعداد مولهای اولیه NO و b تعداد مولهای H_2 باشد، در زمان t مخلوط شامل:

NO	مول	$a - 2x$
H_2	مول	$b - 2x$
N_2	مول	x
H_2O	مول	$2x$

است.

اگر تعداد مجموع مولها را در زمانهای صفر و t حساب کنیم.

زمان	$2NO + 2H_2 \rightleftharpoons N_2 + 2H_2O$				مجموع مولها
$t=0$	a	b	0	0	$a+b$
t	$a-2x$	$b-2x$	x	$2x$	$a+b-x$

بنابراین:

$$P_t = \frac{a+b-x}{V} RT$$

فشار مجموع

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{RT}{V} \times \frac{dx}{dt} = -RT \frac{d[N_2]}{dt} = -\frac{RT}{\gamma} \times \frac{d[H_2O]}{dt}$$

باید گفت که سرعت واکنش عبارتست از:

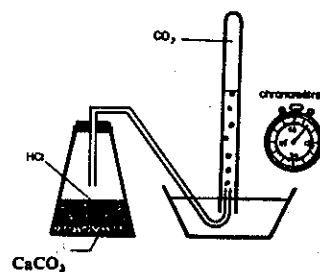
ت) تحول سیستم در طی زمان

یک واکنش شیمیایی سیستمی است کاملاً متغیر. غلظت مواد مختلف شیمیایی موجود، در طی زمان تغییر می‌نماید، غلظت مواد اولیه نقصان در صورتی که غلظت فراورده افزایش می‌یابد. درجه حرارت محیط عمل برحسب اینکه واکنش گرمازا یا گرماگیر باشد صعودی یا نزولی است. فشار سیستمهای گازی در حجم و دمای ثابت متغیر بوده و فعالیت کاتالیزور و یا حالت جدار و یا خواص فیزیکی محیط عمل (ثابت دی الکتریکی، چگالی...) نیز ممکن است تغییر نماید.

اغلب اوقات عوامل فوق توأماً تغییر نموده و در نتیجه مطالعه نظری تحول سیستم خیلی پیچیده و مبهم خواهد شد. مسأله مهم و اساسی عبارت از تشریح تحول خواص محیط در طی زمان به وسیله قوانین کمی است. اگر در هر لحظه وضعیت شیمیایی (نسبت درصد) محیط معلوم باشد، می‌توان خواص محیط را با یک روش عمومی تعیین نمود، بنابراین کافی است که قوانین تحول غلظت را نسبت به زمان جستجو نماییم.

برای هر سیستم بخصوصی، تعیین تجربی غلظتها در طی زمان اجازه می‌دهد که بطور کامل تحول سیستم را تغییر نموده و نتایج تجربی حاصل را می‌توان یا به صورت جدول نظیر جدول (۱۱-۱) و یا به صورت منحنی مانند شکل (۱۱-۷) نمایش داد.

مثلاً در مورد تجزیه سنگ آهک ($CaCO_3$) به وسیله اسید که فرمول واکنش به صورت:



تجزیه سنگ آهک به وسیله هیدروکلریک اسید

است.

می‌توان سرعت را برحسب حجم گاز CO_2 و یا غلظت یون کلسیم $[\text{Ca}^{2+}]$ تعیین نموده و نتایج را در جدولهایی مشابه جدول (۱۱-۱) و a و b تنظیم نمود و منحنی تغییرات حجم یا غلظت را برحسب زمان رسم نمود شکل (۱۱-۷) (a) و (b) .

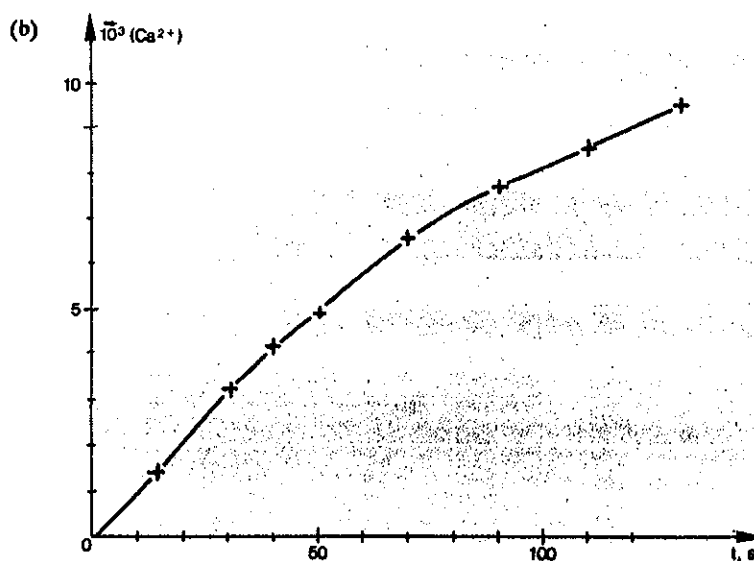
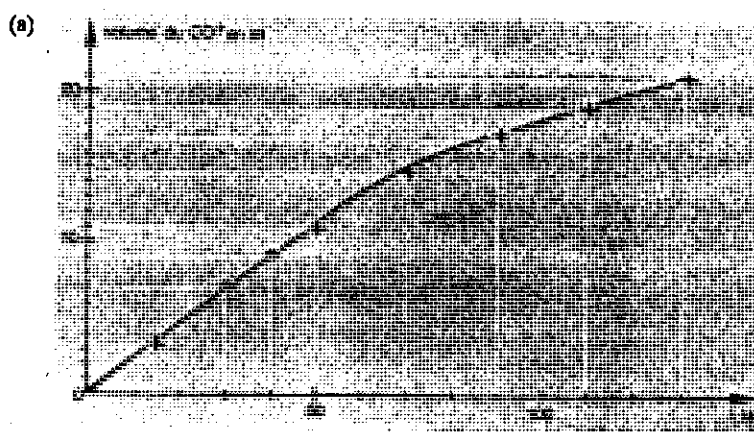
حجم CO_2 برحسب میلی‌لیتر	$t(\text{s})$	15	30	40	50	70	90	110	130
	$v(\text{ml})$	3	7	9	11	14,5	17	19	21

(a)

غلظت $10^{-3} (\text{Ca}^{2+})$ M	$t(\text{s})$	15	30	40	50	70	90	110	130
	(Ca^{2+}) M	1,34	3,13	4,02	4,91	6,47	7,59	8,48	9,38

(b)

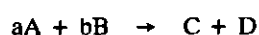
جدول (۱۱-۱) (a) حجم گاز کربنیک تولید شده در زمانهای مختلف برحسب میلی‌لیتر (b) غلظت یون (Ca^{2+}) برحسب 10^{-3} مول در لیتر



شکل (۱۱-۷) (a) منحنی تغییرات حجم گاز CO_2 برحسب میلی‌لیتر در طی زمان (b) منحنی تغییرات غلظت یون کلسیم در طی زمان

روش فوق برای نشان دادن تحول یک سیستم بخصوص، قابل ارزش است، ولی قادر به تدوین قانونی که کلیه واکنشهای شیمیایی از آن تبعیت کامل کنند، نیست و به همین دلیل باید رابطه ریاضی که ارتباط غلظت را با زمان برای کلیه واکنشهای شیمیایی تعبیر می نماید جستجو نمود.

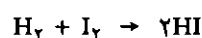
اصطلاح ریاضی که نشان می دهد چگونه سرعت یک واکنش تابع غلظت است، قانون سرعت دیفرانسیلی نامیده می شود، در غالب موارد امکان دارد که قانون سرعت دیفرانسیلی را به وسیله حاصل ضرب غلظت های مواد اولیه که هر یک از آنها به توانهای بخصوصی رسیده اند بیان نمود. مثلاً برای یک واکنش عمومی به شکل زیر:



قانون جنبشی دیفرانسیل شکل زیر را دارد:

$$-\frac{1}{a} \times \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = K[A]^{\alpha} [B]^{\beta} [C]^{\gamma} [D]^{\Delta} = K[A]^{\alpha} [B]^{\beta} \quad \gamma = \Delta = 0$$

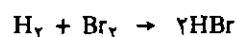
نماهای حرف A و B معمولاً اعداد کامل و یا نیمه کامل هستند، α درجه واکنش نسبت به A و β درجه واکنش نسبت به B و بالاخره $n = \alpha + \beta$ عبارتست از درجه مجموع واکنش. باید توجه داشت که α و β اجباراً برابر با ضرایب معادله شیمیایی a و b نباید باشد. درجه واکنش نسبت به هریک از مواد اولیه باید به کمک تجربه مشخص شود و هرگز نمی توان آن را به کمک رابطه شیمیایی واکنش پیش بینی و یا محاسبه نمود. به عنوان مثال تجربه نشان می دهد که قانون جنبشی دیفرانسیلی در مورد واکنش:



به صورت زیر می باشد:

$$-\frac{d[H_2]}{dt} = K[H_2][I_2]$$

و چون هر غلظتی به توان یک می باشد. لذا گفته می شود که واکنش نسبت به H_2 و I_2 از درجه یک است، و نسبت به واکنش مجموع از درجه دو، ولی برعکس قانون سرعت دیفرانسیلی برای واکنش:



با وجود آنکه مشابه واکنش قبلی است به صورت زیر می باشد.

$$-\frac{d[H_2]}{dt} = k'[H_2][Br_2]^{1/2}$$

یعنی واکنش نسبت به هیدروژن درجه یک و نسبت به برم درجه یکدوم است و درجه واکنش مجموع آن یک و نیم می باشد.

یادآوری: ۱. غالب اوقات سرعت یک واکنش مستقل از غلظت پایانی فرآورده بوده و درجه واکنش نسبت به فرآورده ها معمولاً پوچ می باشد. در واکنش عمومی فوق $\Delta = 0$ و $\lambda = 0$ به همین علت است که رابطه سرعت را به صورت $v = K[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$ نوشتیم زیرا:

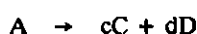
$$v = K[A]^{\alpha}[B]^{\beta}[C]^0[D]^0 = K[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$

۲. ثابت K که در رابطه قانون سرعت دیفرانسیلی وارد می شود، ثابت سرعت و یا ثابت سرعت مخصوص نامیده می شود، زیرا از نظر عددی درحالی که غلظت مواد اولیه برابر با

واحد است، K برابر با واحد می‌باشد. ثابت سرعت اساساً اصطلاحی عددی برای بیان تأثیر طبیعت مواد اولیه و دما بر روی سرعت واکنش می‌باشد.

ث) قوانین سرعت مجموع یا انتگرال The integral rate laws

قوانین سرعتهای دیفرانسیلی نشان می‌دهند که سرعت واکنشها نسبت به غلظت مواد اولیه حساس می‌باشد و نیز لازم است پی‌برد که چگونه غلظتها در طی زمان تغییر می‌نمایند. به کمک قوانین سرعتهای دیفرانسیلی و انتگرال گرفتن از آنها می‌توان اطلاعات کافی نسبت به تغییرات سرعت در طی زمان بدست آورد. درمورد واکنش عمومی:



(a) حالت اول - واکنش با درجه پوچ:

سرعت واکنش عبارتست از:

$$v = K [A]^0 = K$$

و از طرف دیگر طبق تعریف سرعت داریم $v = -\frac{d[A]}{dt}$ و از آنجا:

$$-\frac{d[A]}{dt} = K$$

که انتگرال رابطه فوق عبارتست از:

$$[A] = -Kt + \text{constant}$$

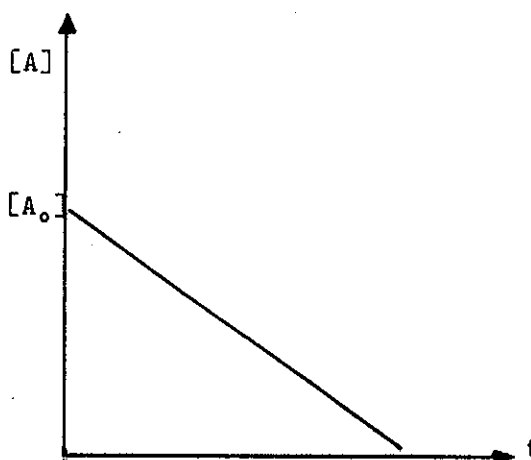
ارزش ثابت سرعت را می‌توان به کمک شرایط اولیه به دست آورد.

$$[A_0] = A \quad \text{در زمان } t = 0$$

در نتیجه مقدار ثابت برابر با غلظت جسم A در زمان $t = 0$ یعنی $[A_0]$ است.

$$[A] = -Kt + [A_0]$$

$$[A_0] - [A] = Kt$$



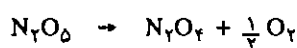
شکل (۸-۱۱) نمایش تغییرات $[A]$ نسبت به زمان برای $n=0$

منحنی نمایش تغییرات غلظت نسبت به زمان خطی است مستقیم و سرعت واکنش برابر با شیب خط مستقیم می‌باشد و مهم اینکه در طی انجام واکنش سرعت فوق ثابت می‌ماند. مثال جالب برای چنین واکنش عبارتست از: تبخیر یک مایع در حجم بسیار بزرگ، اگر درجه حرارت و سطح تبخیر را بتوان ثابت در نظر گرفت. مثلاً تبخیر آب:



سرعت تبخیر در تمام دوران تبخیر ثابت می‌ماند. در این حال می‌توان گفت که درجه واکنش یا تبدیل پوچ می‌باشد. اغلب اوقات در شیمی واکنشهایی که درجه مجموع آنها پوچ است مربوط به پدیده‌های ناهمگن و یا تغییرات فاز می‌باشد. به عنوان مثال تجزیه همی پنتواکسید از N_2O_5 جامد را بررسی کنیم.

فشار بخار جامد برابر با 760 میلی متر جیوه در $32/4$ درجه سانتیگراد می‌باشد. ولی در این دما بخارات N_2O_5 طبق واکنش زیر تجزیه می‌شود.



سرعت واکنش مسلماً تابع فشار N_2O_5 گازی است، ولی در حالی که سرعت تصعید سریعتر از سرعت واکنش است، فشار N_2O_5 ثابت مانده و برابر تنش بخار جامد یعنی 760 میلیمتر جیوه می‌باشد. نتیجه اینکه سرعت واکنش تجزیه N_2O_5 تا زمانی که N_2O_5 جامد وجود دارد ثابت می‌ماند.

(b) حالت دوم - واکنش درجه اول:

در این حالت نیز واکنش عمومی $A \rightarrow cC + dD$ را در نظر گرفته و فرض می‌کنیم که سرعت واکنش منحصرأ متناسب با غلظت جسم A به توان یک و درجه واکنش مجموع $n = 1$ است.

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = K[A]$$

با جدا کردن متغیرها از هم و انتگرال گرفتن خواهیم داشت:

$$\frac{d[A]}{[A]} = - K dt$$

$$\ln[A] = - Kt + \text{constante}$$

ارزش مقدار ثابت را می‌توان به کمک شرایط آغازی ماده اولیه حساب کرد.

$$[A] = [A_0] \quad t = 0$$

و از آنجا

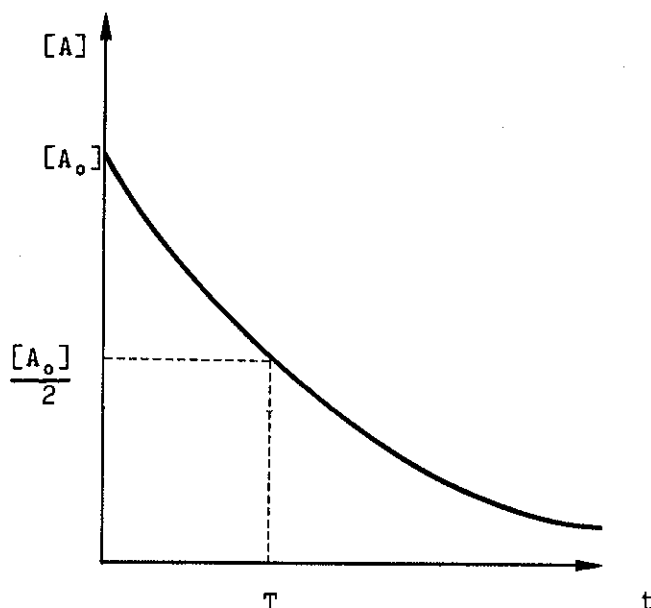
$$\ln[A_0] = 0 + \text{constante} \Rightarrow \ln[A] = - Kt + \ln[A_0]$$

و از آنجا:

$$\ln \frac{[A]}{[A_0]} = - Kt$$

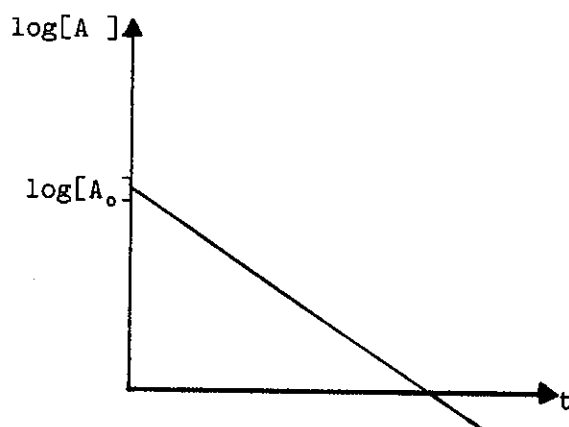
که می‌توان آن را به صورت: $[A] = [A_0] \exp^{-Kt}$ نوشت.

منحنی تغییرات غلظت نسبت به زمان منحنی نمایی $\exp$ -تیله نزولی است شکل (۹-۱۱).



شکل (۹-۱۱) نمایش تغییرات $[A]$ نسبت به زمان در مورد واکنش های درجه یک موقعی که نیمی از ماده اولیه مصرف شده باشد زمان واکنش به نصف می رسد آنرا به صورت T نمایش می دهند.

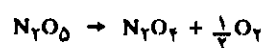
با وجود این کاربرد اصطلاح لگاریتمی ساده تر بوده زیرا منجر به نمایش منحنی خطی خواهد شد شکل (۱۰-۱۱).



شکل (۱۰-۱۱) نمایش تغییرات $\log[A]$ نسبت به زمان در مورد واکنش های درجه یک. شیب خط برابر با: $K - \frac{1}{2/3.3}$ است که در آن $2/3.3$ از تبدیل لگاریتم نپری به لگاریتم پایه ده است.

با تعیین فشار N_2O_5 در طی زمان در 45° سانتیگراد در ظرفی به حجم ثابت اعداد زیر به دست می آید:

تسمین (۵-۱۱) مثال برای واکنش درجه یک: واکنش تجزیه همی پتواکسید ازت در فاز همگن گازی، واکنشی از نوع درجه اول است واکنش مجموع عبارتست از:

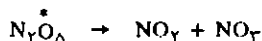


ارزشهای بدست آمده در زمانهای مختلف عبارتست از:

زمان دقیقه	۱۰	۲۰	۶۰	۱۲۰
K	۰/۰۳۴۳	۰/۰۲۹۴	۰/۰۲۹۳	۰/۲۹۶

ثبات ارزش بدست آمده در لحظات مختلف دلیل واضحی است که قانون جنبشی درجه یک برای واکنش فوق کاملاً درست است. می توان ارزش متوسطی برای K به دست آورد، که درمورد مثال فوق مقدار آن ۰/۰۳۱ دقیقه است.

درست است که واکنش تجزیه N_2O_5 از نوع درجه یک و ساده می باشد، ولی مکانیسم واکنش در واقع پیچیده بوده و باید قبول کرد که واکنش تجزیه متشکل از یک سری فرآیندهای جزئی^۱ زیر می باشد.



فشار H_2O_5 برحسب میلیمتر جیوه	زمان برحسب دقیقه
۳۴۸	۰
۲۴۷	۱۰
۱۹۲	۲۰
۶۰	۶۰
۱۰	۱۲۰

حل: بنابه رابطه لگاریتمی داریم $\ln \frac{[A]}{[A_0]} = -Kt$ در حالت گازی به جای غلظتها می توان فشار را در رابطه فوق قرار داد، زیرا حجم ظرف ثابت است و در نتیجه فشار متناسب با غلظت خواهد بود.

$$\log P = \log P_0 - \frac{1}{2/3.03} Kt$$

با در نظر گرفتن لگاریتم طبیعی و محاسبه فشار در زمانهای مختلف و ترسیم منحنی $\log P$ نسبت به t ، خط مستقیم حاصل خواهد شد که شیب آن برابر با $K - \frac{1}{2/3.03}$ می باشد.

باید ارزش ثابت سرعت را در زمانهای مختلف محاسبه نموده و مقادیر حاصل را باهم مقایسه نمود. درمورد مثال فوق طبق رابطه:

$$K = 2/3.03 \times \frac{1}{t} (\log P_0 - \log P)$$

(c) سرعت تجزیه مواد پرتوزا Radioactive decay rates

واکنش تجزیه مواد رادیواکتیو یک نمونه عادی از واکنشهایی است که از قوانین جنبشی درجه یک تبعیت می کنند. قانون تجزیه decay در حقیقت اینست که تعداد هسته اتمهایی که در واحد زمان تجزیه می شوند متناسب با تعداد اتمهای باقی مانده است. ثابت نسبت را معمولاً به صورت λ که ثابت تجزیه یا ثابت رادیواکتیو گویند و نقشی مشابه ثابت سرعت در واکنشهای شیمیایی دارد، نشان می دهند. با در نظر گرفتن N تعداد هسته های موجود در زمان t سرعت تجزیه را در طی زمان به صورت زیر تعریف می نمایند.

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N$$

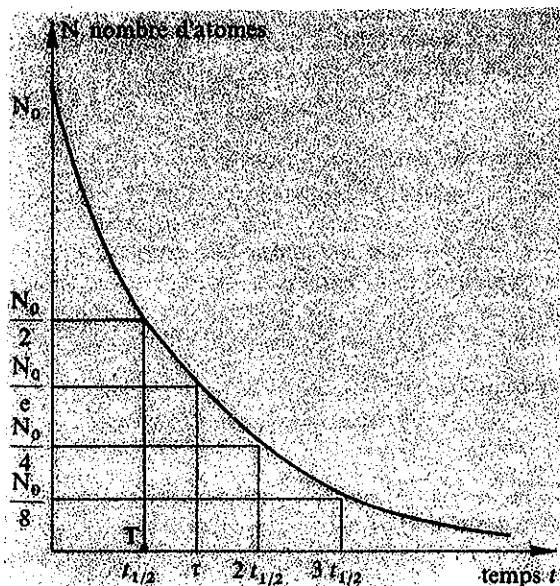
$$\frac{dN}{N} = -\lambda dt$$

$$\ln N = -\lambda t + \text{constant}$$

اگر تعداد هسته در زمان $t=0$ برابر با N_0 باشد تعداد هسته های باقی مانده در زمان t برابر خواهد شد با:

$$N = N_0 \exp^{-\lambda t}$$

که به وضوح مشابه واکنشهای درجه یک شیمی است شکل (۱۱-۱۱).



شکل (۱۱-۱۱) منحنی تغییرات پرتوزایی یک عنصر نسبت به زمان $N = N_0 e^{-\lambda t}$ موقعی که $\frac{N_0}{4}$ است زمان را نیمه عمر گویند و به T نمایش می دهند.

تمرین (۱۱-۶) یک نمونه رادیو کربن (^{14}C) فعالیتی (سرعت تجزیه) معادل با ده تجزیه در ثانیه دارد. اگر ثابت پرتوزایی ^{14}C برابر با 4×10^{-12} باشد.

۱. تعداد مولهای ^{14}C موجود در نمونه را حساب کنید.

۲. به کمک محاسبه نشان دهید که پس از چه زمانی نیمی از اتمها تجزیه خواهند شد.

از طرفین لگاریتم می گیریم:

$$-\ln Y = -\lambda T$$

لگاریتم نبری را تبدیل به لگاریتم پایه ده می نماییم:

$$\frac{2}{3.03} \log Y = \lambda T$$

$$\frac{2/3.03 \times 0.303}{4 \times 10^{-12}} = T$$

$$T = 17/4 \times 10^{10} \quad \text{ثانیه}$$

$$T \approx 5600 \quad \text{سال}$$

یادآوری: این زمان را در فیزیک هسته ای نیمه عمر گویند. که عبارتست از زمان لازم برای اینکه نیمی از اتمهای پرتوزا تجزیه شوند.

تمرین (۱۱-۷) نیمه عمر رادیوفسفر (^{32}P) معادل با ۱۴/۲ روز است، نمونه ای از این ایزوتوپ پرتوزا فعالیتی (سرعت تجزیه) معادل با ده هزار تجزیه در ثانیه دارد.

۱. تعداد اتمهای موجود در نمونه را حساب کنید.

۲. وزن نمونه را بفرض اینکه منحصراً از ^{32}P تشکیل شده حساب کنید.

حل: (۱)

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N = 10$$

$$\lambda = 4 \times 10^{-12}$$

$$N = \frac{10}{\lambda} = \frac{1}{4 \times 10^{-12}}$$

تعداد اتمهای موجود در نمونه

$$N = 2/5 \times 10^{12}$$

تعداد مولهای ^{14}C

$$\frac{2/5 \times 10^{12}}{6.02 \times 10^{23}} = 4/11 \times 10^{-12}$$

۲) برای اینکه نیمی از اتمها تجزیه شوند باید نسبت $\frac{1}{Y} = \frac{N}{N_0}$ شود. در این حال زمان را به T نمایش می دهند.

$$\frac{1}{Y} = \frac{N}{N_0} = \exp^{-\lambda T} \quad N = N_0 \exp^{-\lambda T}$$

(d) حالت سوم - واکنشهای درجه دوم:

در چنین واکنشهایی مسلماً سرعت واکنش از رابطه سینتیک زیر پیروی می‌نماید.

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = K[A]^2$$

که می‌توان آن را به صورت زیر نوشت:

$$\int \frac{-d[A]}{[A]^2} = \int K dt$$

$$\frac{1}{[A]} = Kt + \text{constante}$$

برای تعیین ارزش مقدار ثابت می‌توان گفت در زمان $t=0$ ارزش $[A]=[A.]$ و از آنجا:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A.]} = Kt$$

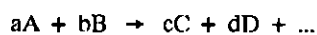
بنابراین رابطه فوق می‌توان فهمید که برای یک واکنش درجه دوم نمایش ترسیمی عکس تغییرات غلظت مواد اولیه نسبت به زمان، خطی است مستقیم که شیب آن برابر با K است، نمونه یک واکنش درجه دوم:



یک قسمت از هیپوکلریت اکسیده شده و تولید کلرات می‌نماید و حال آنکه قسمت دیگر آن کاهیده شده و تبدیل به کلرید می‌شود. همانطور که قبلاً در واکنش‌های اکسایش و کاهش گفته شد واکنش فوق دیسموتاسیون Dismutation نامیده می‌شود.

(e) واکنشهای متشکل از چند ماده اولیه

واکنشهایی که تا به حال مطالعه شدند مربوط به واکنشهایی از نوع تجزیه و یا تفکیک بود که در آنها ماده اولیه بتنهایی تحول پیدا می‌نمود. در واقع باید گفت حالت فوق حالت استثنایی داشته اغلب واکنشهای شیمیایی بین چندین ماده اولیه اتفاق می‌افتد، برای سهولت بیان ابتدا واکنشهایی را در نظر می‌گیریم که در آنها دو ماده اولیه بر روی هم اثر می‌کنند. واکنش عمومی آنها را می‌توان به صورت زیر نمایش داد:

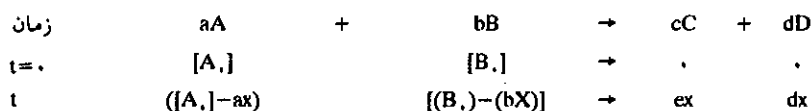


درجه واکنش بترتیب عبارتست از α و β نسبت به A و B در اینجا نیز در زمان $t = 0$ غلظت مواد اولیه را به صورت $[A.]$ و $[B.]$ نمایش می‌دهیم.

در ضمن فرض می‌کنیم که در زمان $t=0$ فراورده واکنش C و D در مخلوط اولیه وجود ندارند. و نیز اگر غلظتی از A را که در زمان t در فعل و انفعال شرکت کرده به aX نشان داده و به همین ترتیب برای B به صورت bX نشان دهیم، چون a مول از جسم A با b مول از جسم B ترکیب می‌شود و تولید c مول از جسم C و d مول از جسم D می‌نماید، لذا غلظت فراورده‌ها در زمان t به ترتیب عبارتست از cX و dX . مقدار X را درجه پیشرفت واکنش گویند.

درجه پیشرفت واکنش

توصیه می‌شود در اینگونه موارد مسأله به صورت زیر مطرح شود.



سرعت واکنش عبارتست از:

$$v = -\frac{1}{a} \times \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{a} \times \frac{d([A.] - aX)}{dt} = \frac{dX}{dt}$$

$$v = K[A]^\alpha [B]^\beta$$

$$v = K([A.] - aX)^\alpha ([B.] - bX)^\beta$$

معادله سینتیک واکنش از تساوی دو سرعت حاصل می‌شود.

$$\frac{dX}{dt} = K ([A.] - aX)^\alpha ([B.] - bX)^\beta$$

اگر درجه واکنش، ثابت سرعت و غلظت آغازی مواد اولیه مشخص باشد، به کمک رابطه فوق می‌توان X را نسبت به زمان تعیین نموده و با شناختن X می‌توان غلظت مواد مختلف را محاسبه نمود. به عنوان مثال واکنش تجزیه آب اکسیژنه را در مجاورت یونهای Br^- در محیط تامپون (Bafer) (محیطی که تغییرات PH در آن جزئی است) در ۲۵ درجه سانتیگراد در نظر بگیرید. سرعت از نوع واکنش درجه اول نسبت به هرکدام از مواد اولیه است و ثابت سرعت برابر با $K = 3/7 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{lit}^+ \cdot \text{sec}^{-1}$ می‌باشد.

$$\int \frac{dX}{(1-X)^2} = \int 0.2 K dt$$

$$\frac{1}{1-X} = 0.2 Kt + \text{constante}$$

برای محاسبه مقدار ثابت constante می‌گوییم که در زمان $t=0$

$$\frac{1}{1-0} = 0.2 K \times 0 + \text{constante}$$

و از آنجا: مقدار ثابت $(\text{constante}) = 1$ و در نتیجه:

$$\frac{1}{(1-X)} = 0.2 Kt$$

و زمان لازم برای اینکه ده درصد از آب اکسیژنه تجزیه شود بدین

$$X = 1 \frac{10}{100} = 0.1$$

$$\frac{1}{1-0.1} = \frac{1}{0.2K} \left(\frac{1}{0.9} - 1 \right)$$

$$\frac{1}{1-0.1} = \frac{1}{0.2 \times 3/7 \times 10^{-4}} \times \frac{1}{9} = 150.1 \quad \text{ثانیه}$$

تمرین (۸-۱۱) در زمان $t=0$ مخلوطی از یک لیتر محلول اسیدی محتوی ۲ مول H_2O_2 و یک لیتر محلول اسیدی که محتوی ۴ مول $NaBr$ است تهیه نمودیم. PH محلول در حین انجام واکنش همیشه برابر با یک باقی می‌ماند. زمان لازم برای تجزیه ده درصد آب اکسیژنه را حساب کنید.

حل: چون یک لیتر محلول آب اکسیژنه محتوی ۲ مول در لیتر آب اکسیژنه و یک لیتر محلول $NaBr$ محتوی ۴ مول در لیتر $NaBr$ است بنابراین حجم مجموع دو لیتر و غلظت اولیه هرکدام بترتیب $1 = [H_2O_2]$ و $2 = [Br^-]$ مول در لیتر این محلول است.

اگر X غلظت آب اکسیژنه مصرف شده در زمان t باشد داریم:



$t=0$	۱	۲	۰/۱	۰	۰
t	$(1-X)$	$(2-2X)$	۰/۱	$2X$	$2X$

بنابراین معادله سرعت داریم:

$$\frac{dX}{dt} = K (1-X)^2 (2-2X) \cdot 0.1$$

و از آنجا:

$$\frac{dX}{dt} = 0.2K (1-X)^2$$

یعنی تقریباً بعد از ۲۵ دقیقه ده درصد آب اکسیژنه تجزیه می‌شود. در واکنش تجزیه آب اکسیژنه درجه مجموع واکنش قاعدتاً ۳ می‌باشد، دوم را بخود می‌گیرد. ولی چون محلول از نظر PH ثابت بود (تامپون یا Bafer) لذا غلظت H^+ در محلول ثابت می‌ماند به نحوی که رابطه سینتیک شکل معادله درجه

ج) تعیین تجربی قوانین سرعت یا تعیین درجه واکنش

Experimental determination of rate law

مسأله‌ای که تاکنون بحث شد مربوط به تعیین تغییرات غلظت درحالتی که درجه و ثابت سرعت معلوم هستند بود. ولی در عمل و کارهای تجربی مسأله درست برعکس است، در حقیقت به کمک تجربه می‌توان تغییرات غلظت مواد را در طی زمان محاسبه نمود و سپس باید معادله سینتیک را طرح نموده و به کمک آن درجه و ارزش ثابت سرعت را به دست آورد، اگرچه ظاهراً مسأله ساده‌ای است ولی اغلب در حل این مسأله اشکالاتی پیش می‌آید. روشهای مختلفی وجود دارد که بترتیب عبارتند از:

ا) روش دیفرانسیلی و انت هوف^۱

سرعت اگر شکل زیر را داشته باشد می‌توان نوشت.

$$v = K[A]^{\alpha}$$

$$\log v = \log K + \alpha \log [A]$$

بنابراین $\log v$ تابع خطی از $\log [A]$ است و ضریب زاویه این خط محققاً درجه واکنش می‌باشد. برای اجرای این روش که ظاهراً ساده به نظر می‌رسد، باید در اندازه‌گیری $[A]$ و v دقت زیادی به کار برده شود. چیزی که عملاً در مورد $[A]$ میسر و حال آنکه برای v خیلی مشکل می‌باشد، زیرا دقت در مورد تعیین عملی سرعت (v) بسیار نمی‌باشد.

ب) روش تجارب متوالی

در این روش تابع $[A]=f(t)$ را به صورت مختلف ترسیمی و متناسب با ارزشهای متفاوت فرضی درجه واکنش رسم می‌نمایند، مثلاً ارزشهای $[A]$ و یا $\log [A]$ و یا $1/[A]$ را نسبت به زمان بر روی محورهای مختصات برده، سه منحنی مختلف به دست خواهد آمد، یکی از منحنیها مسلماً خطی خواهد بود و از آنجا می‌توان فهمید که درجه واکنش صفر و یا یک و یا دو است. گرچه این روش تا اندازه‌ای جنبه تصادفی دارد، ولی می‌توان با تعیین مقدار K برای درجه بخصوصی که به دست آمده نسبت به منحنی مطمئن تر شد، در واقع اگر درجه واکنش درست معلوم شده باشد، ارزش K باید در مورد نقاط مختلف منحنی ثابت باشد.

ج) روش تعیین نسبت درصد انجام واکنش

در این روش نسبت درصد مواد مصرف شده را طی زمان ثابتی با یکدیگر مقایسه می‌نمایند، در اینجا مسأله مربوط به تعیین زمان نیمه یا یک سوم و یا یکدهم واکنش مطرح

۱. Van'T Hoff (1852-1911) هلند

می باشد، که معمولاً زمانها را به صورت $t_{\frac{1}{2}}$ و $t_{\frac{1}{4}}$ و $t_{\frac{1}{8}}$ یعنی زمان لازم برای اینکه نصف یا $\frac{1}{3}$ و یا $\frac{1}{4}$ مواد اولیه مصرف شده باشد مشخص می نمایند.

ارزش نسبتهای $\frac{t_{\frac{1}{2}}}{t_{\frac{1}{4}}}$ و یا $\frac{t_{\frac{1}{4}}}{t_{\frac{1}{8}}}$ و غیره تابع درجه واکنش است.

بنابراین می توان این ارزشها را با روش تئوری درمورد واکنشهایی به درجات مختلف محاسبه کرده و سپس با ارزشهای به دست آمده برای واکنش مورد نظر مقایسه نموده و با سهولت درجه واکنش مورد مطالعه را مشخص نمود. مسأله زیر را برای درک مطلب مطرح می نمایم.

تمرین (۹-۱۱) برای واکنش $A \rightarrow B$ خواسته شده است که: (۱) زمانهای $t_{\frac{1}{2}}$ و $t_{\frac{1}{4}}$ و $t_{\frac{1}{8}}$ را با فرض اینکه سرعت دارای درجات ۱ و ۲ و ۳ نسبت به ماده اولیه A باشد محاسبه کنید.

(۲) درسه حالت فوق نسبت این زمانها را به یکدیگر محاسبه نمایید.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{K} \ln \frac{A}{\frac{A}{2}} \quad \text{و} \quad t_{\frac{1}{4}} = \frac{1}{K} \ln \frac{A}{\frac{A}{4}} \quad \text{و} \quad t_{\frac{1}{8}} = \frac{1}{K} \ln \frac{A}{\frac{A}{8}}$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = Kt \quad \text{برای واکنشی که درجه دوم فرض شود گفته شد:}$$

در اینجا خواهیم داشت:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{K} \times \frac{1}{[A_0]}$$

$$t_{\frac{1}{4}} = \frac{1}{K} \times \frac{1}{2[A_0]}$$

$$t_{\frac{1}{8}} = \frac{1}{K} \times \frac{1}{3[A_0]}$$

برای واکنشی که از درجه سوم فرض شود رابطه سینتیک به صورت زیر می باشد:

$$-\frac{d[A]}{dt} = K[A]^3$$

با جدا کردن متغیرها از هم:

$$\int -\frac{dA}{[A]^3} = \int Kdt \quad \frac{1}{2} \times \frac{1}{[A]^2} = Kt + \text{constante}$$

ارزش مقدار ثابت در زمان $t=0$ و تساوی $[A]=[A_0]$ محاسبه می شود:

$$\text{constante} = \frac{1}{2} \times \frac{1}{[A_0]^2}$$

انتگرال رابطه سینتیک عبارتست از:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A_0]^2} \right) = Kt$$

که در این حالت برای سه زمان فوق خواهیم داشت:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{K} \times \frac{3}{2} \times \frac{1}{[A_0]^2}$$

$$t_{\frac{1}{4}} = \frac{1}{K} \times \frac{5}{8} \times \frac{1}{[A_0]^2} \quad \text{و} \quad t_{\frac{1}{8}} = \frac{1}{K} \times \frac{9}{18} \times \frac{1}{[A_0]^2}$$

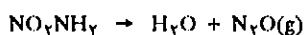
تمرین (۹-۱۱) برای واکنش $A \rightarrow B$ خواسته شده است که:

(۱) زمانهای $t_{\frac{1}{2}}$ و $t_{\frac{1}{4}}$ و $t_{\frac{1}{8}}$ را با فرض اینکه سرعت دارای درجات ۱ و ۲ و ۳ نسبت به ماده اولیه A باشد محاسبه کنید.

(۲) درسه حالت فوق نسبت این زمانها را به یکدیگر محاسبه نمایید.

$$\frac{t_{\frac{1}{2}}}{t_{\frac{1}{4}}} \quad \text{و} \quad \frac{t_{\frac{1}{4}}}{t_{\frac{1}{8}}} \quad \text{و} \quad \frac{t_{\frac{1}{2}}}{t_{\frac{1}{8}}}$$

و سپس واکنش تجزیه نیترا مید را در محلول اسید طبق فرمول زیر مطالعه نمایید.



در ۲۹۸ درجه مطلق تحت فشار یک جو، حجم N_2O آزاد شده را اندازه می گیرند. در عمل مقدار ۰/۰۵۰۳ گرم نیترا مید را در یک لیتر محلول اسید حل نموده و در طی زمان نتایج زیر حاصل شد.

۱ دقیقه	۰	۱۰۰	۱۵۰	۲۰۰	۳۰۰	۴۶۰	۱۳۵۰	۱۴۲۴
$\text{N}_2\text{O cm}^3$	۶	۱/۶۴	۲/۳۷	۳/۱۵	۴/۵۹	۶/۴۰	۱۳/۴۲	۱۳/۷۷

(۳) به ازای چه حجمی از N_2O می توان گفت که کلیه نیترا مید تجزیه شده است؟

(۴) منحنی حجم N_2O آزاد شده را نسبت به زمان رسم نموده و ارزشهای $t_{\frac{1}{2}}$ و $t_{\frac{1}{4}}$ و $t_{\frac{1}{8}}$ را پیدا نمایید.

(۵) درجه واکنش تجزیه چیست؟

(۶) ارزش ثابت سرعت واکنش را حساب کنید $N=14$ و $O=16$ و $H=1$

حل: (۱) زمانهای $t_{\frac{1}{2}}$ و $t_{\frac{1}{4}}$ و $t_{\frac{1}{8}}$ بدین ترتیب محاسبه می شوند که غلظت [A] در طی این زمان برابر با:

$$[A] = \frac{2[A_0]}{4} \quad \text{و} \quad [A] = \frac{2[A_0]}{3} \quad \text{و} \quad [A] = \frac{[A_0]}{2}$$

$$\text{حجم } V_1 = \frac{19/17}{3} = 6/39 \text{ cm}^3$$

$$\text{حجم } V_1 = \frac{19/17}{4} = 4/79 \text{ cm}^3$$

زمانهای مربوطه به طریق ترسیمی به وسیله منحنی شکل (۱۱-۱۲) به دست می‌آیند که بترتیب عبارتند از:

$$t_1 = 786 \text{ mn} \quad t_1 = 454 \text{ mn} \quad t_1 = 313 \text{ mn}$$

(۵) برای محاسبه درجه واکنش از روش تعیین نسبت درصد استفاده می‌شود.

$$\frac{t_1}{t_1} = 2/51 \quad \frac{t_1}{t_1} = 1/73 \quad \frac{t_1}{t_1} = 1/45$$

با مقایسه این نسبتها با مقادیر متناسب در جدول (۱۱-۲) درجه واکنش مشخص می‌شود که برابر با درجه یک است.
(۶) به کمک ارزش درصد واکنش، محاسبه شده در جواب سؤال اول ارزشهای زیر برای ثابت سرعت به دست می‌آید.

$$K = \frac{\ln 2}{t_1} = 8/82 \times 10^{-4} \text{ mn}^{-1}$$

$$K = \frac{\ln (\frac{3}{2})}{t_1} = 8/93 \times 10^{-4} \text{ mn}^{-1}$$

$$K = \frac{\ln (\frac{4}{3})}{t_1} = 9/18 \times 10^{-4} \text{ mn}^{-1}$$

در اینجا ارزش متوسط K را حساب می‌کنیم و خواهیم داشت:

$$K = (9 \pm 0/2) 10^{-4} \text{ mn}^{-1}$$

و بازهم مشاهده می‌کنیم که ارزش K در زمانهای مختلف نزدیک به هم و ارزش به دست آمده نشان می‌دهد که درجه واکنش تقریباً یک است.

این مسأله نشان می‌دهد که زمان t_1 مستقل از مقدار آغازی ماده اولیه است. به شرط آنکه واکنش از درجه یک باشد و این درست مشابه تجزیه مواد پرتوزا می‌باشد. در مورد مواد پرتوزا این زمان را همانطور که قبلاً گفته شد به صورت نیمه عمر مشخص می‌نمایند، یعنی نیمه عمر عبارتست از زمانی که به ازای آن نصف اتمهای پرتوزا اولیه تجزیه شده باشند. مثلاً نیمه عمر برای رادیم ^{226}Ra ۱۶۲۰ سال و برای اورانیوم ^{238}U برابر با $4/56 \times 10^9$ سال و برای رادیو کبالت ^{60}Co برابر با ۵/۲ سال است.

(۲) نسبت زمانها به هم برای سه واکنش با درجات ۱ و ۲ و ۳ در جدول زیر قرار داده شده‌اند.

درجه	۱	۲	۳
t_1/t_1	۲/۴۱	۲	۳/۸۶
t_1/t_1	۱/۷۱	۳	۲/۴۰
t_1/t_1	۱/۴۱	۱/۵	۴/۱۶۱

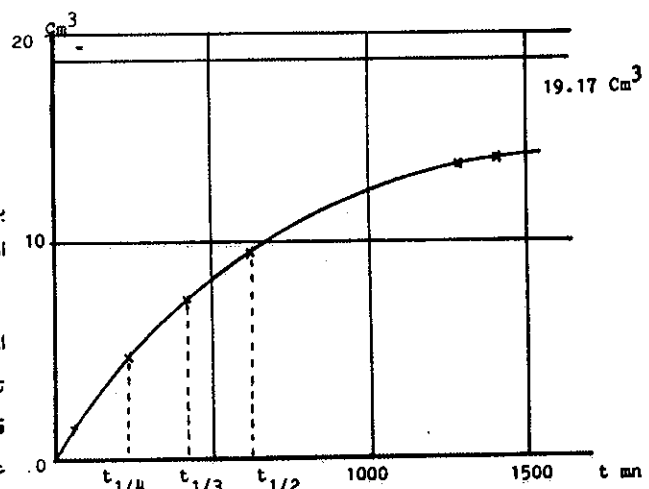
جدول (۱۱-۲) نسبت زمانهای واکنش به هم

(۳) جرم مولکولی نیترا مید $M=62$ ، تعداد مولهای نیترا مید اولیه $n=0/0503$. موقعی که واکنش به طور کامل انجام گرفته است تعداد مولهای N_2O باید برابر با تعداد مولهای نیترا مید اولیه باشد. یعنی:

$$\frac{0/0503}{62} \times 22/4 \times 10^3 \times \frac{298}{273} = 19/17 \text{ cm}^3$$

(۴) منحنی نمایش تغییرات حجم گاز آزاد شده نسبت به زمان در شکل (۱۱-۱۲) رسم شده است. این منحنی به ازای $V=19/17$ دارای مجانبی است. در زمانهای t_1 و t_1 و t_1 حجم گاز N_2O به ترتیب عبارتست از:

$$\text{حجم } V_1 = \frac{19/17}{2} = 9/585 \text{ cm}^3$$



شکل (۱۱-۱۲) نمایش تغییرات حجم گاز N_2O آزاد شده نسبت به زمان

۲-۱۱ مکانیسم واکنشها Reaction Mechanisms

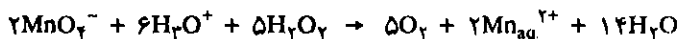
مقدمه: توصیف کامل پدیده‌های شیمیایی که در طی آنها مواد اولیه تبدیل به فراورده می‌شوند، مطلبی است مهم و در واقع جا دارد که قسمتی از این بخش را برای این مطلب اختصاص دهیم.

در بعضی از واکنشها تبدیل مواد اولیه به فراورده‌ها منحصرأ در یک مرحله انجام گرفته و دو مولکول که بر روی هم اثر می‌کنند بلافاصله تولید مولکولهای فراورده را می‌نمایند و عمل خاتمه پیدا می‌کند. مانند واکنش زیر:



باوجود این مسیر تحول اغلب واکنشهای شیمیایی از ماده اولیه به فراورده به این سادگی نیست و بنابراین لازم است چگونگی شکست پیوند بین اتمهای ماده اولیه و تشکیل پیوند در فراورده و واکنش را بررسی نموده و پدیده‌های اصلی که تعیین کننده سرعت واکنش هستند جستجو کنیم.

در موقع مطالعه سینتیک واکنشها تصور اینکه برخورد دو مولکول با یکدیگر منجر به تولید فراورده می‌شد، ما را در شناخت سرعت واکنشها کمک نمود در اینجا نیز باز همین عقیده را دنبال کرده و چگونگی احتمال برخورد مولکولها را با یکدیگر بررسی می‌کنیم. به عنوان مثال اثر پتاسیم پرمنگنات را بر روی مولکول آب اکسیژنه در مقیاس میکروسکوپی در نظر بگیرید.



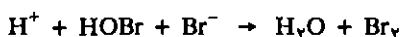
بیان اینکه واکنش ممکن است در اثر برخورد ساده مولکولها با یکدیگر باشد غیرقابل تصور و مسخره است، زیرا برای اینکه واکنش فوق انجام بگیرد لازم است که سیزده مولکول و یون در آن واحد با یکدیگر برخورد داشته باشند. احتمال این کار عملاً صفر و در واقع با این تصور واکنش غیر ممکن و یا زمان انجام آن بینهایت طولانی (بیشتر از عمر منظومه شمسی ۴/۵ میلیارد سال) است. نتیجه اینکه عقیده برخورد ساده مولکولها با یکدیگر غیرقابل قبول و واضح است که انجام این واکنش یا واکنشهایی متشکل از چندین ماده باید به نحوی انجام گیرد که در آن احتمال برخورد مولکولها با یکدیگر حداکثر باشد. در مقیاس میکروسکوپی و برای مخلوط یکنواختی از دو مولکول یا یون متفاوت حتی احتمال برخورد عدد بینهایت کوچکی است. باوجود این احتمال برخورد توأم دو مولکول به مراتب بیشتر از احتمال برخورد سه مولکول باهم و بینهایت بیشتر از احتمال برخورد بیش از سه مولکول در آن واحد باهم است. حال تصور کنید احتمال برخورد سیزده مولکول باهم چقدر ناچیز است. باوجود این همین واکنش آنقدر سریع است که می‌توان آب اکسیژنه را به کمک پتاسیم پرمنگنات تیترو نمود. مسلماً در بین مواد اولیه برخوردهایی از نوع دو یا سه مولکولی انجام می‌گیرد که منجر به سرعتی چنین بالا می‌شود. بنابراین باید در بین مواد اولیه واکنش این برخوردها را جستجو کرد. مثلاً در واکنش:



مسلماً نتیجه برخورد دو یون هیدروژن و دو یون برم و یک مولکول آب اکسیژنه در آن واحد نیست.

احتمال اینکه پنج ذره یا مولکول در آن واحد با یکدیگر برخورد داشته باشند بینهایت ضعیف است. در نتیجه با چنین احتمال ناچیزی هرگز سرعت واکنش به اندازه سرعت مشاهده شده نیست.

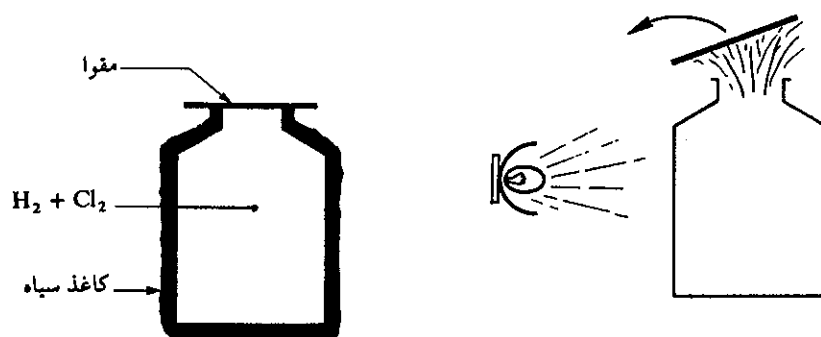
مسیر مشخص واکنش شامل دو پدیده پی‌درپی بوده و در این دو پدیده کافی است که منحصراً سه یون یا مولکول مختلف با یکدیگر برخوردی داشته باشند.



واکنشهای دیگر ممکن است مراحل مختلف و متعددی را طی کنند، همانطور که قبلاً در مورد همی پنتواکسید ازت گفته شد تجزیه N_2O_5 به N_2O_4 شامل ۵ مرحله مختلف می‌باشد. هر مرحله واکنش را فرآیند یا مرحله مقدماتی یا elementary processes می‌گویند زیرا در طی هر کدام از این مراحل یک تبدیل ساده صورت می‌گیرد. مجموعه فرآیندهای مقدماتی که منجر به واکنش مجموع می‌شود مکانیسم واکنش نامند. مکانیسم واکنشها را باید به طریق تجربی تعیین نمود. قبل از بیان طرز تعیین مکانیسم واکنش باید ابتدا برخورد ساده بین مولکول H_2 و Cl_2 برای تشکیل HCl و برخورد بین Cl_2 و CH_4 برای تشکیل مولکولهای CH_3Cl ، CH_2Cl_2 ، CHCl_3 را بررسی کرده و سپس فرآیندهای مقدماتی را طبقه‌بندی نموده و سه نمونه ممکن از آنها را در نظر گرفته و قوانین سرعت را در مورد آنها به کار برد.

الف) واکنش بین H_2 و Cl_2

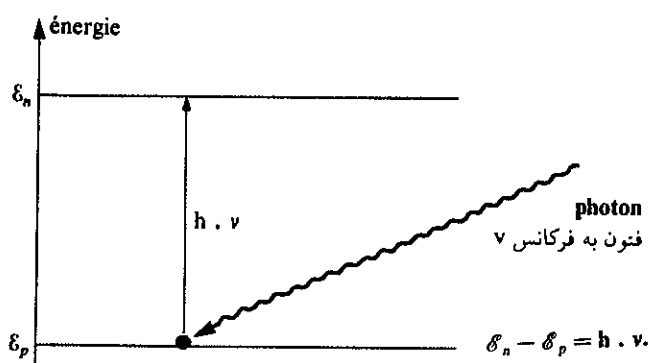
حجم‌های مساوی از گاز دی‌هیدروژن و گاز دی‌کلر را در تاریکی در بالن پلاستیکی شفاف‌ی که به وسیله کاغذ سیاه رنگی کاملاً پوشیده است باهم مخلوط می‌کنیم، مخلوط دو گاز را در چنین شرایطی مدتها می‌توان نگه داشت و واکنشی در داخل بالن انجام نخواهد افتاد. دهانه بالن را مسدود کرده و کاغذ سیاه را برداشته و با یک فلاش یا یک لامپ بالن را در معرض نور قرار می‌دهیم. واکنش انفجاری ترکیب دی‌کلر با دی‌هیدروژن به صورت واکنش مجموع $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ انجام خواهد گرفت و دهانه مسدود بالن با شدت به خارج پرتاب می‌شود و برای اجتناب از خطر بالن پلاستیکی در این آزمایش باید به کار برد شکل (۱۱-۳).



شکل (۱۱-۳) تأثیر فوتونهای نوری بر روی مخلوط دی‌کلر و دی‌هیدروژن

با وجود آنکه واکنش فوق بسیار ساده به نظر می‌رسد ولی پدیده اصلی که منجر به تشکیل هیدروکلریک اسید می‌گردد به این ساده‌گی نیست و این واکنش معرف مکانیسم واکنش اصلی نمی‌باشد. و دیدیم که در دمای عادی و در غیاب نور مخلوط گازهای دی‌کلرو دی‌هیدروژن می‌توانند با یکدیگر هم‌زیستی داشته باشند. بنابراین فوتونهای نور است که در انجام واکنش نقشی دارند و باعث ترکیب سریع و انفجاری آنها شده‌اند.

موقعی که نور از محیط شفاف عبور می‌کند ممکن است جذب مولکولها یا یونهای موجود در محیط شود و یا نیز ممکن است از خلال آنها عبور کرده و در تمام جهات منتشر شود. گاز دی‌هیدروژن خالص بی‌رنگ و جاذب نور نبوده و فوتونهای نوری بدون تغییر از آن عبور می‌کنند ولی برعکس گاز دی‌کلر سبز رنگ جاذب نور می‌باشد. فوتونهای نوری به انرژی $E_n - E_p = h\nu$ قادر به تغییر انرژی ترازهای مولکول دی‌کلر می‌باشند و چند مولکولی به اندازه $h\nu$ انرژی جذب کرده و پیوندش شکسته می‌شود شکل (۱۴-۱۱).

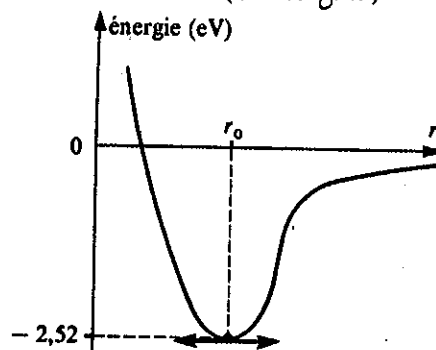


شکل (۱۴-۱۱) فوتونهایی قادر به تفکیک مولکول هستند که انرژی آنها معادل با اختلاف تراز $E_n - E_p$ باشد.

برای شکستن پیوند در مولکول دی‌کلر باید انرژی فوتون نوری بیشتر از $2/52$ الکترون ولت در مقیاس میکروسکوپی و یا 243 کیلوژول بر مول در مقیاس ماکروسکوپی باشد.

$$E(\text{Cl} - \text{Cl}) = 243 \text{ KJ/mol}$$

بدین ترتیب برخی از فوتونهای موجود در نور سفید (آبی یا بنفش) توانسته‌اند تعدادی رادیکال آزاد ایجاد کنند (شکل ۱۵-۱۱).



شکل (۱۵-۱۱) انرژی پیوند در مولکول دی‌کلر بر حسب فاصله بین دو هسته r در $r_0 = 2.8 \text{ Å}$ ، انرژی پیوند معادل با $2/52$ الکترون ولت است. برای جدا نمودن دو اتم از هم انرژی فوتون نوری باید حداقل برابر یا بیشتر از $2/52$ الکترون ولت باشد.

بنابراین مرحله اول واکنش تولید رادیکالهای آزاد کلر بوسیله فوتونهای نوری است که آنرا مرحله (initiation) گویند. انرژی پیوند (H-H) معادل ۴۳۶ KJ/mol است لذا طول موج لازم برای شکستن این پیوند باید به مراتب کوچکتر از طول موج پرتوهای نور معمولی و حتی فرابنفش خورشید باشد. بنابراین نور معمولی قادر به شکستن پیوند هیدروژن نیست.

مرحله بعدی توسعه واکنش به وسیله همین رادیکالهای کلر است که آنرا مرحله انتشار یا Propagation گویند.



این فرایند مقدماتی یک مولکول HCl و یک رادیکال $\text{H}^\bullet$ بسیار فعال ایجاد می کند که در واکنش مجموع دیده نمی شود. $\text{H}^\bullet$ در ضمن برخورد با یک مولکول دی کلر با آن ترکیب شده و فرایند مقدماتی دوم را به وجود می آورد.



بدین ترتیب مرکز فعال مرتب عوض شده و منجر به یک سری واکنش زنجیره ای و نهایتاً انفجار توده گازهای دی هیدروژن و دی کلر می گردد.

ترازنامه انرژی واکنش

اگر واکنش را در فشار ثابت در نظر بگیریم مشاهده می شود که آنتالپی واکنش تابع حالت آغازی و حالت پایانی سیستم است و برای عبور از حالت آغازی به حالت پایانی الزاماً باید ابتدا از فرایند مقدماتی اول گذشت.



از نظر بیلان

$$\Delta H = \Delta H_{\text{HCl}} - \Delta H_{\text{H}_2}$$

که در آن ΔH_{H_2} انرژی پیوند هیدروژن است که معادل با ۴۳۶- کیلوژول بر مول و ΔH_{HCl} انرژی تشکیل مولکول هیدروکلریک اسید است که برابر با ۴۳۲- کیلوژول بر مول می باشد. بنابراین انرژی واکنش برابر است با:

$$\Delta H = -432 - (-436) = +4 \quad \text{kJ/mol}$$

ارزش ΔH مثبت است و معرف این است که سیستم انرژی جذب کرده، یعنی واکنش گرماخواه بوده است و یا به عبارت دیگر انرژی درونی سیستم به اندازه ۴ کیلوکالری بر مول بیشتر از مجموعه انرژی درونی $\text{Cl}^\bullet$ و (H-H) است. اکنون بیلان انرژی را در دومین فرایند مقدماتی بررسی می کنیم.



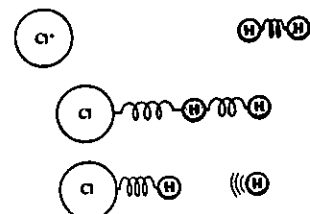
فرایند مقدماتی دوم:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{HCl}} - \Delta H_{\text{Cl}_2}$$

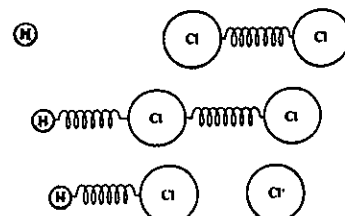
$$\Delta H_{\text{Cl}_2} = -243 \quad \text{Kj/mol} \quad \text{انرژی پیوند در مولکول دی کلر}$$

$$\Delta H = -432 - (-243) = -189 \quad \text{kJ/mol}$$

بنابراین در فرایند مقدماتی دوم سیستم به اندازه ۱۸۹ کیلوژول بر مول انرژی از دست می دهد. یعنی در مرحله انتشار کاهش انرژی درونی سیستم مجموعاً

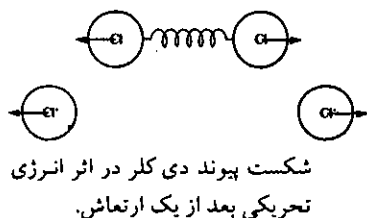


فرایند مقدماتی اول که منجر به تشکیل HCl و رادیکال آزاد $\text{H}^\bullet$ می شود.

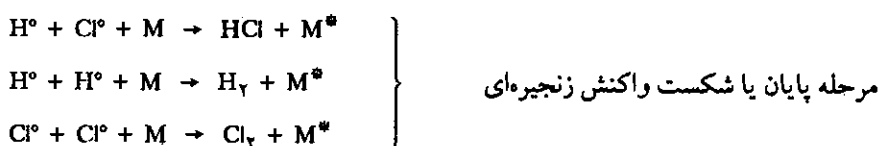


فرایند مقدماتی دوم که منجر به تولید HCl و رادیکال آزاد $\text{Cl}^\bullet$ می شود.

$-185 \text{ kJ/mol} = -189 + 4$ است و این مرحله انرژی را می‌باشد. بخشی از این انرژی جذب مولکولهای H_2 و Cl_2 شده و آنها را به حالتی با انرژی بالاتر می‌برد. مولکولهای دی هیدروژن می‌توانند این انرژی اضافی را تحمل کنند و با نشر فوتونهای نوری از خود دفع تحریک می‌کنند ولی مولکول دی کلر اگر با مولکول دیگری برخورد نداشته باشد نمی‌تواند انرژی اضافی را تحمل کند و الزاماً در زمانی کوتاه تر از 10^{-13} ثانیه (زمان یک حرکت ارتعاشی (Vibration) تجزیه شده و دو رادیکال $\text{Cl}^\bullet$ ایجاد می‌کند و واکنش زنجیره‌ای در تمام توده گاز در زمانی کوتاه تر از چند هزارم ثانیه در همه جهات منتشر شده و نتیجه آن انفجار است که دهانه بالن را با شدت به اطراف پرت می‌کند.



مرحله پایانی یا شکست واکنش زنجیره‌ای زمانی اتفاق می‌افتد که رادیکالهای $\text{H}^\bullet$ و $\text{Cl}^\bullet$ هرکدام در حضور مولکول دیگری مثلاً M (مولکولهای تشکیل دهنده جدار داخلی بالن) برخورد کنند و در این حال مولکول M قادر به جذب انرژی اضافی دو رادیکال باشد.

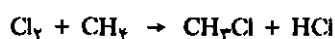


در جدول (۱۱-۳) انرژی تفکیک چند مولکول دو اتمی داده شده است.

H-H	Cl-Cl	Br-Br	I-I	H-Cl	H-Br	H-I	C-H	C-C	C-Cl	C-Br	O-H	O-O
436	243	193	151	432	366	299	415	344	328	276	463	143

جدول (۱۱-۳) انرژی تفکیک چند مولکول دو اتمی بر حسب kJ/mol

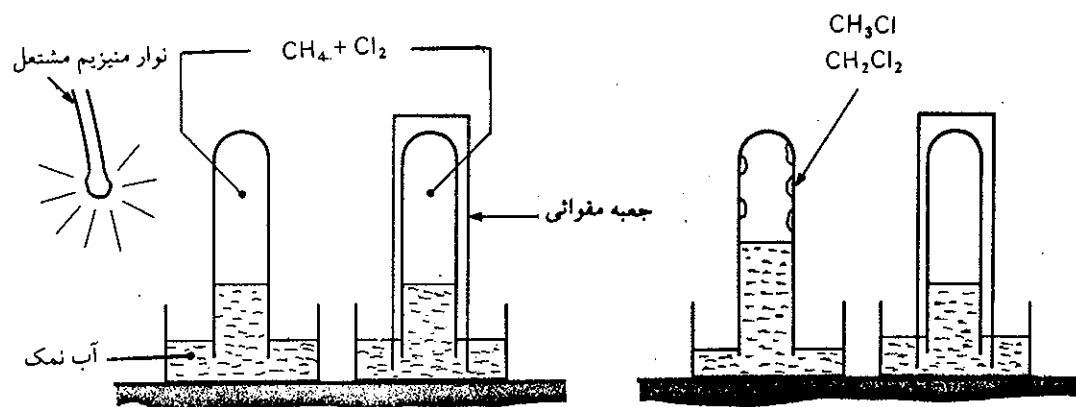
ب) ترکیب دی کلر با گاز متان



واکنش فوق نیز متشکل از چندین فرایند مقدماتی است به کمک آزمایش ساده‌ای مراحل مختلف آنرا تشخیص می‌دهیم.

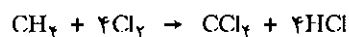
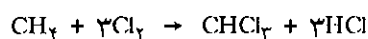
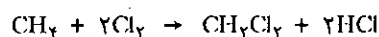
در غیاب نور مخلوطی از گاز متان و گاز دی کلر را در دو استوانه مدرج وارد کرده و هردو را بر روی تشتک پر از آب نمک قرار می‌دهیم (این آزمایش را می‌توان در تاریکخانه عکاسی در حضور نور قرمز انجام داد) بر روی یکی از استوانه‌ها جعبه‌ای مقوایی به نحوی قرار می‌دهیم که نور به آن نرسد. و دیگری را به کمک یک فلاش عکاسی و یا نوار مشتعل از منیزیم روشن می‌کنیم. مشاهده می‌شود که آب در استوانه بالا رفته و این معرف تقلیل حجم گاز و کم شدن فشار درونی استوانه است. از سوی دیگر رنگ سبز دی کلر از بین می‌رود و محلول آب نمک که خنثی بود اکنون خاصیت اسیدی دارد و PH آن نزول کرده است. و حال آنکه در لوله دیگر تغییری ایجاد نمی‌شود شکل (۱۱-۱۶).

واکنشی که در توده گاز انجام گرفته واکنش جانشینی اتمهای هیدروژن به وسیله یک یا



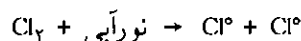
شکل (۱۱-۱۶) اثر گاز دی کلر بر روی گاز متان و تأثیر نور بر روی مخلوط گازی. کاربرد آب نمک برای جلوگیری از انحلال دی کلر است.

چندین اتم کلر بر روی مولکول متان است. هیدروژن‌های آزاد شده با مولکولهای کلر ترکیب شده و هیدروکلریک اسید تولید می‌کنند و دلیل اسیدی شدن مخلوط آب نمک وجود HCl است که قابلیت انحلال زیادی دارد و در واقع کم شدن حجم توده گاز به علت انحلال HCl در آب نمک است. از سوی دیگر در جدار استوانه قطرات روغنی شکل متشکل از دی کلرو متان (CH_2Cl_2) و تری کلر و متان (CHCl_3) و بالاخره تتراکلرو متان (CCl_4) با نسبت‌های متفاوت، ظاهر می‌شوند.



منوکلرومتان در شرایط عادی گازی شکل است و حال آنکه مشتقات کلره دیگر متان مایع هستند.

اگر در مخلوط اولیه نسبت گاز متان بیشتر از کلر باشد، واکنش عمده‌ای که در مخلوط انجام می‌گیرد تشکیل منوکلرومتان است. این واکنشها کاملاً مشابه سنتز هیدروکلریک اسید در آزمایش قبل است و شامل فرایند مقدماتی مشابه است. مرحله آغاز (initiation) اثر نور آبی یا بنفش بر روی مولکول دی کلر است.



آیا می‌توان تصور کرد که فوتونهای نوری بر روی گاز متان قادر به انجام همین واکنش هستند یا نه؟

از یک سو گاز متان بی‌رنگ و جاذب نور نیست و از سوی دیگر انرژی پیوند (C-H) در مولکول متان معادل با ۴۱۵- کیلوژول بر مول است و با محاسبه‌ای ساده می‌توان طول موج فوتون نوری قادر به شکست پیوند را به دست آورد.

$$\lambda \leq \frac{N.h.C}{D(C-H)} = 288 \text{ nm}^1$$

۱. n.m نانومتر است که معادل با 10^{-9} متر می‌باشد و هر نانومتر معادل با ده آنگستروم می‌باشد.

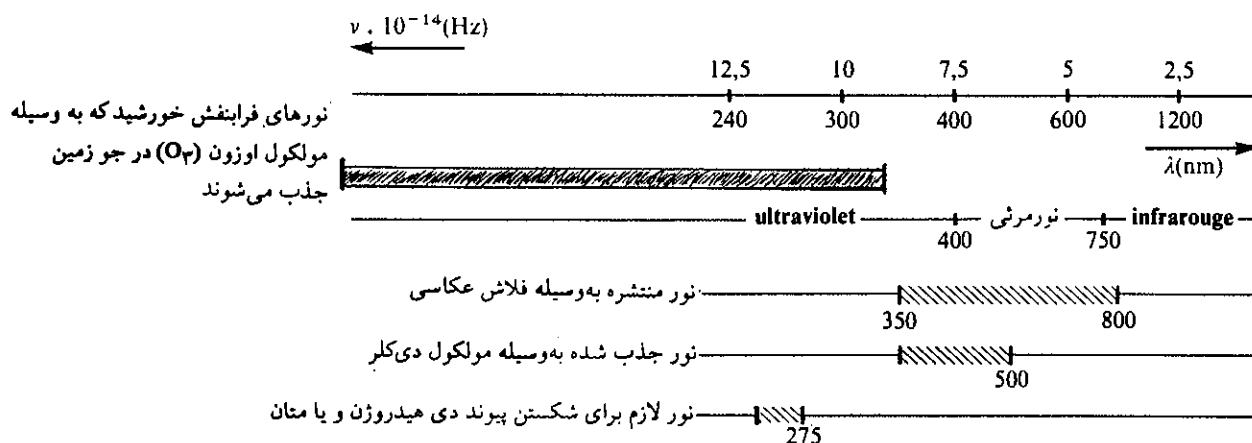
طول موج نور باید از مقدار فوق کوچکتر باشد تا پیوند C-H شکسته شود در فرمول فوق N عدد آووگادرو h ثابت پلانک و C سرعت سیر نور و بالاخره D(C-H) انرژی تفکیک پیوند کربن هیدروژن است.

نوری که از خورشید به ما می‌رسد و یانور لامپ و یا نوار منیزیم حداقل طول موجی که دارند 350×10^{-9} متر است. بنابراین شکست پیوند (C-H) به کمک چنین نوری غیرممکن است و برای شکستن این پیوند پرتوهای فرابنفش پراثری تر از پرتوهای خورشیدی لازم است (۱) جدول (۴-۱۱) مقایسه‌ای از پرتوهای لازم برای شکستن پیوند دی کلر و دی هیدروژن و یا مولکول متان را به دست می‌دهد.

معلومات عمومی

می‌شود. ولی متأسفانه همانطور که در فصول قبل اشاره شد، بشر با صنعت و تکنیک خود و درست کردن گاز CFC و کاربرد آن در موارد گوناگون منجمله ایجاد سرما و بمب‌های حشره کش و معطرکننده، در حال از بین بردن قشر اوزون می‌باشد و اخیراً حفره‌هایی در قطب‌های شمال و جنوب در این قشر به وجود آمده است. برای اطلاع بیشتر به کتاب ستارگان، زمین و زندگی تألیف نگارنده مراجعه کنید.

(۱) پرتوهای خورشیدی که به ما می‌رسند، خوشبختانه فاقد چنین پرتوهای پراثری است. وگرنه بدن ما که از مولکولهای آلی که در همه آنها پیوند (C-H) وجود دارد، تشکیل شده است، کاملاً سوخته می‌شد و مبدل به کربن و گاز هیدروژن می‌گردید. این معجزه از برکت وجود گاز اوزون محافظ در جو زمین است که با جذب پرتوهای پراثری خورشید (با طول موج کوتاه) مانع رسیدن آنها به سطح زمین

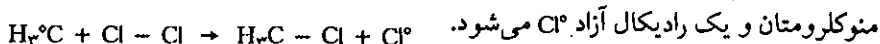


جدول (۴-۱۱) طول موج پرتوهای مختلف برحسب نانومتر (10^{-9} متر) و فرکانس آنها $10^{-14} \times$ هرتز (HZ).

با توجه به جدول فوق می‌توان گفت واکنش آغازی منحصرأ با ایجاد رادیکالهای آزاد $Cl^\bullet$ شروع می‌شود. مرحله انتشار اثر رادیکالهای آزاد Cl بر روی متان است.

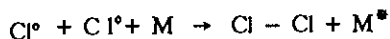
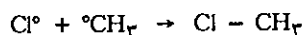


رادیکال $^\bullet CH_3$ که تشکیل می‌شود دارای یک زوج الکترون پیوندی آزاد است و رادیکال متیل نامیده می‌شود که این نیز به نوبه خود بر روی مولکول دی کلر اثر گذاشته و مبدل به



و بدین ترتیب واکنش زنجیره‌ای توسعه پیدا خواهد کرد.

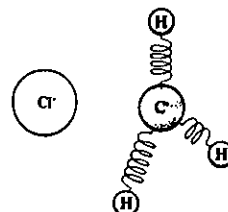
مرحله پایان برخورد رادیکالهای $\text{Cl}^\bullet$ و $^\bullet\text{CH}_3$ با یکدیگر و مولکولهای سنگین جدار ظرف است که انرژی اضافی را جذب می‌کنند.



البته می‌توان گفت برخورد رادیکالهای متیل با یکدیگر نیز ممکن است مولکول اتان تولید کند.



و یا زنجیره‌های مختلف هیدروکربور به وجود آورد ولی احتمال انجام این نوع واکنش واقعاً کم و از هر ده هزار رادیکال متیل یک مولکول اتان به وجود خواهد آمد و به همین علت است که این فرآیند مقدماتی را در واکنش مجموع سنتز مونوکرومتان وارد نکرده‌ایم. با وجود این اگر تجزیه طیفی دقیقی از گازهای باقی مانده در استوانه بشود وجود مولکولهایی نظیر اتان و یا حتی بوتان در مقیاس PPM اثبات خواهد شد.

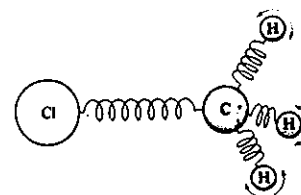
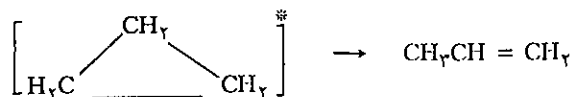
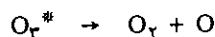


مرحله پایان واکنش یا شکست واکنش زنجیره‌ای برخورد رادیکالهای متیل و کلر با یکدیگر است

پ) فرآیندهای مقدماتی Elementary Processes

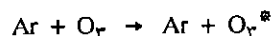
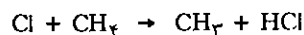
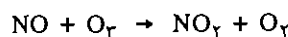
فرآیندهای مقدماتی بنابر تعداد مولکولهایی که در آنها مؤثرند، طبقه‌بندی شده‌اند. در حالتی که تنها یک مولکول از ماده اولیه در واکنش دخالت نماید، فرآیند مقدماتی تک مولکولی یا unimolecular process نامیده می‌شود.

تجزیه یا تبدیل یک مولکول فعال یا تحریک شده پدیده عنصری تک مولکولی است.



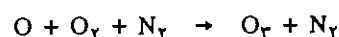
اتصال رادیکال متیل با اتم کلر. انرژی پیوند به وجود آمده تبدیل به انرژی ارتعاشی اتمهای هیدروژن رادیکال متیل می‌شود.

در یک فرآیند مقدماتی دو مولکولی Bimolecular process همیشه دو مولکول بر روی یکدیگر اثر می‌کنند.



در واکنش آخر، فعل و انفعالات شیمیایی بوقوع نمی‌پیوندد، زیرا برخورد بین O_3 و Ar ، به مولکول اوزن مقداری انرژی درونی می‌دهد که همین سبب تجزیه مولکول می‌شود.

فرآیند مقدماتی که در آن سه ذره شرکت می‌کنند فرآیند مقدماتی سه مولکولی Termolecular نامیده می‌شود. اغلب پدیده‌های سه مولکولی در اثر اجتماع یا ترکیب دو ذره به کمک ذره سوم که عمل آن جمع‌آوری انرژی زائد دو مولکول اولی است میسر می‌گردد.



بنابر اصل بقا انرژی یک مولکول اوزن از اجتماع یک اتم و یک مولکول اکسیژن که

دارای انرژی اضافی کافی برای تفکیک مجددش می باشد تشکیل شده. ولی یک فراورده پایدار زمانی به وجود می آید که یک مولکول سومی (مثلاً مولکول ازت) مقداری از انرژی اضافی را با خود ببرد. فرآیند مقدماتی که در آن بیش از سه ذره دخالت داشته باشند تا به حال شناخته نشده و دلیل آن نیز واضح است. زیرا احتمال اینکه بیش از سه مولکول در آن واحد با یکدیگر برخورد داشته باشند بینهایت ضعیف است.

قبلاً گفته شد که معمولاً غیرممکن است درجه واکنش را بنابر ضرایب معادله شیمیایی مجموع آن تعیین نمود. با وجود این می توان درجه یک فرآیند مقدماتی را به کمک ضرایب معادله شیمیایی آن مشخص نمود. به عنوان مثال فرآیند مقدماتی دو مولکولی زیر را در نظر بگیرید.



برای اینکه یک مولکول A و یک مولکول B بر روی یکدیگر اثر کنند باید حداقل با یکدیگر برخوردی داشته باشند. سرعتی که طی آن برخورد مولکول A به مولکول B انجام می گیرد مستقیماً متناسب با تعداد مولکولهای A و B و در نتیجه متناسب با غلظت این مولکولهاست. بنابراین کلیه فرآیندهای مقدماتی دو مولکولی از قوانین سرعت درجه دوم تبعیت می کنند.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

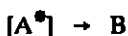
دلایلی مشابه برای اینکه سه مولکول با یکدیگر برخورد داشته باشند، منجر به این می شود که فرآیند مقدماتی سه مولکولی به صورت زیر:



باید از قوانین سرعت مجموع درجه سوم برای کلیه مواد اولیه و درجه یک نسبت به هر کدام از مولکولها پیروی نماید.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B][C]$$

و بالاخره فرآیند مقدماتی تک مولکولی در مورد تجزیه یک مولکول غالباً صادق است از نوع درجه اول می باشد، زیرا هر مولکول منفرداً و مستقل از سایر مولکولها تجزیه می شود. واضح است که با زیاد شدن تعداد مولکولها، تعداد مولکولهایی که تجزیه می شوند اضافه می گردد. بنابراین سرعت واکنش متناسب است با غلظت به توان یک. مثلاً برای واکنش:

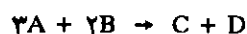


$$-\frac{d[A^*]}{dt} = k[A]^*$$

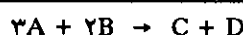
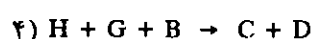
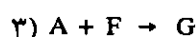
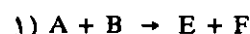
نتیجه اینکه درجه مجموع کلیه فرآیندهای مقدماتی برابر با تعداد مولکولهایی است که در این فرآیندها دخالت می کنند، فرآیند مقدماتی تک مولکولی از نوع درجه اول و فرآیند مقدماتی دو مولکولی از نوع درجه دوم و بالاخره فرآیند مقدماتی سه مولکولی از نوع درجه سوم می باشد.

ت) مکانیسم و قوانین سرعت Mechanisms and rate laws

با توجه به مکانیسم واکنشها متوجه خواهیم شد که چگونه درجه تجربی و سرعت یک واکنش مجموع به درجه و سرعت فرایندهای مقدماتی مربوط می شود.
واکنش عمومی زیر را در نظر بگیرید:



و فرض نمایید که مکانیسم آن به صورت زیر است:



فراورده های C و D نتیجه چهار فرآیند مقدماتی است که در فوق نمایش داده شده است و مسلم اینست که این فراورده ها به هیچ وجه سریعتر از فرآیند مقدماتی که از همه کندتر است تشکیل نخواهد شد، یعنی سرعت تشکیل C و D مسلماً بیشتر از سرعت آهسته ترین فرآیند مقدماتی چهارگانه فوق نیست، بنابراین، اگر یکی از چهار فرآیند فوق از همه کندتر باشد، سرعت واکنش مجموع محدود و برابر با سرعت این مرحله کند می شود. بدین ترتیب، فرآیند مقدماتی کندتر از همه به عنوان مرحله تعیین کننده سرعت واکنش مجموع نامیده می شود.

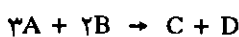
فرض می کنیم که واکنش (۱) از همه کندتر بوده و ثابت سرعت آن K باشد. چون این مرحله یک فرآیند مقدماتی دو مولکولی است، لذا سرعت آن از درجه دوم نسبت به مجموع و درجه اول نسبت به A و نیز درجه اول نسبت به B می باشد.
از اینجا نتیجه می شود که قانون سرعت واکنش مجموع:

فرآیند مقدماتی کندتر از همه به عنوان مرحله تعیین کننده سرعت واکنش مجموع نامیده می شود.

عبارتست از: $3A + 2B \rightarrow C + D$

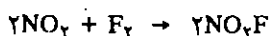
$$-\frac{1}{3} \frac{d[A]}{dt} = K_1[A][B]$$

یعنی بدین صورت از یک مکانیسم پیچیده می توان قانون سرعت بسیار ساده ای به دست آورد. بنابراین متوجه می شویم که چرا کلیه واکنشهایی که از قانون سرعت درجه دوم تبعیت می کنند، اجباراً فرآیند مقدماتی دو مولکولی نیستند.



واکنش مجموع

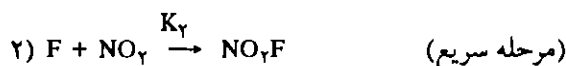
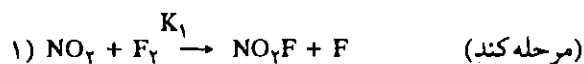
یک فرآیند مقدماتی نبوده و بلکه پیچیده می باشد، با وجود این از قانون سرعت درجه دوم پیروی می کند زیرا آهسته ترین مرحله آن یک فرآیند مقدماتی دو مولکولی است. حال به منظور تفهیم بیشتر چند واکنش پیچیده حقیقی را که از قوانین جنبشی ساده تبعیت می کنند بررسی می نماییم. مثلاً واکنش:



از قانون سرعت درجه دوم پیروی می نماید.

$$-\frac{1}{\gamma} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = K_{\text{exp}} [\text{NO}_2][\text{F}_2]$$

قانون سرعت مشخص می‌کند که NO_2 و F_2 هر دو در مرحله تعیین کننده سرعت وارد می‌شوند، ولی معادله شیمیایی نشان می‌دهد که کلیه واکنشهای بین NO_2 و F_2 باید منجر به تولید NO_2F و چیز دیگری مثلاً F شود یعنی:

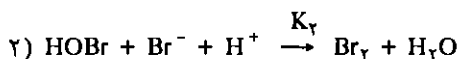
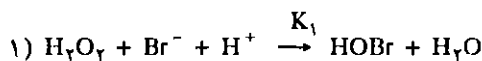


واکنش (۱) فرآیند دو مولکولی و مرحله تعیین کننده سرعت است. قانون سرعت آن از درجه دوم می‌باشد. بنابراین، قانون سرعت واکنش مجموع نیز باید از درجه دوم باشد. چون واکنش مجموع سرعتی معادل سرعت واکنش (۱) دارد لذا K_{exp} (ثابت سرعت تجربی $K_{\text{experimental}}$) باید K_1 باشد.

به عنوان مثال دیگر تأثیر آب اکسیژنه را در محیط اسید بر روی برمورها بررسی می‌نماییم:



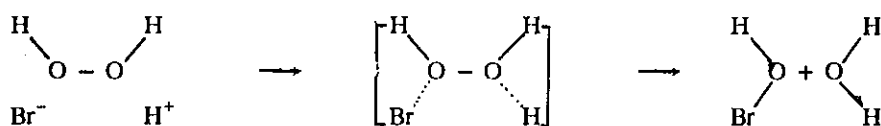
مکانیسم این واکنش عبارتست از:



بهترین شاخص برای مکانیسم واکنشها قانون سرعت می‌باشد، که در مورد این واکنش عبارتست از:

$$\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = K_{\text{exp}} [\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+][\text{Br}^-]$$

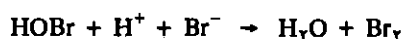
این عبارت نشان می‌دهد که منحصراً H_2O_2 و H^+ و Br^- در مرحله تعیین کننده سرعت دخالت می‌نمایند. برای مشخص نمودن فرآورده‌های مرحله تعیین کننده سرعت، باید از تصور و اطلاعات خود در مورد شیمی توصیفی و اصل بقای اتمها و بارها مدد بگیریم. معادله شیمیایی واکنش نشان می‌دهد که HOBr و H_2O فرآورده محتمل واکنش بین H^+ و Br^- و H_2O_2 می‌باشند، و بعلاوه HOBr اگر چه ناپایدار است ولی یک ترکیب شیمیایی شناخته شده می‌باشد. از طرف دیگر مطالعه آرایش مولکولی مواد اولیه نشان می‌دهد که آنها می‌توانند HOBr و H_2O تولید نمایند، یعنی بدون اینکه ساختمان مولکولی آنها تغییر قابل ملاحظه‌ای نماید تبدیل به دو ترکیب فوق شوند.



ترکیب بین گروه مرحله حدواسط را نشان می‌دهد که در آن پیوند بین $\text{O} - \text{O}$ گسسته

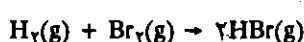
شده پیوند بین $O \cdots Br$ و $H - O$ تشکیل می‌شود.

به چنین ترکیب حدواسط و ناپایداری کمپلکس فعال Activated Complexes گویند که عمری کوتاه‌تر از 10^{-13} ثانیه دارد. با استفاده از معلومات خود نسبت به شیمی توصیفی، ممکن است مخلوطی خنثی (یا بطور جزئی قلیایی) از $HOBr$ و Br^- تهیه نموده و موقعی که این محلول را اسیدی می‌نماییم بسرعت برم تشکیل می‌شود، این دلیل دیگری بر وجود واکنش:



می‌باشد که بسیار سریع است. خلاصه اینکه مرحله تعیین کننده سرعت واکنش، واکنش (۱) و در نتیجه K_{eq} برابر با K_1 است.

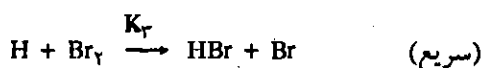
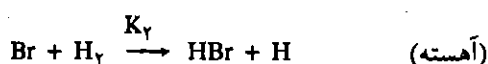
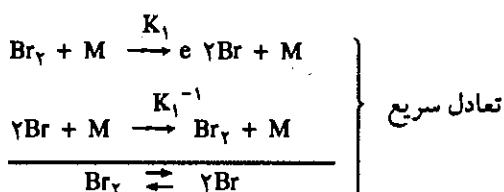
مثال دیگر واکنش بین هیدروژن گازی و برم گازی است.



این واکنش از این نظر جالب است که از قانون سرعتی که در جه آن سه دوم ($\frac{3}{2}$) است پیروی می‌کند.

$$\frac{1}{2} \times \frac{d[HBr]}{dt} = K [H_2][Br_2]^{1/2}$$

تجارب بسیار نشان داده‌اند که مکانیسم واکنش فوق عبارتست از:

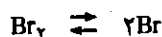


دو فرآیند مقدماتی اول بسرعت منجر به تعادلی بین برم مولکولی و اتمهایش می‌شود. علامت M معرف کلیه مولکولهایی قادر به تصادف با Br_2 بوده، به طوری که تصادف آنها منجر به تجزیه Br_2 شود و در ضمن قادر به جذب انرژی اضافی دو اتم حاصل بوده، به نحوی که این دو اتم بتوانند مجدداً مولکول Br_2 را به وجود آورند. فرآیندهای سوم و چهارم مراحل ترکیب و تبدیل هیدروژن و برم به هیدروژن پرومید است بدون اینکه اتم برم اضافی مصرف شود. مرحله تعیین کننده سرعت واکنش عبارت از واکنش بین یک اتم برم و یک مولکول هیدروژن است. بنابراین سرعت واکنش عبارتست از:

$$\frac{1}{2} \times \frac{d[HBr]}{dt} = K_2 [H_2][Br] \quad (11-1)$$

برای یافتن قانون سرعت تعریف شده نسبت به غلظت برم مولکولی، رابطه تعادلی بین

برم اتمی و برم مولکولی را به کار می‌بریم.



$$\frac{[\text{Br}]^2}{[\text{Br}_2]} = K_{\text{eq}}$$

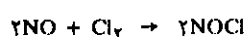
$$[\text{Br}] = \sqrt{K_{\text{eq}} [\text{Br}_2]}$$

و با قراردادن مقدار فوق در رابطه (۱۱-۱) خواهیم داشت:

$$\frac{1}{2} \times \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = K_2 [K_{\text{eq}}]^{1/2} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}$$

که کاملاً مشابه قانون سرعت حاصل از تجربه است. به علاوه مشاهده می‌کنیم که ثابت سرعت تجربی، معادل یا حاصلضرب یک ثابت سرعت K_2 و ریشه دوم ثابت تعادل یعنی $(K_{\text{eq}})^{1/2}$ است. یعنی در واقع لزوم تعیین مکانیسم واکنشها را آشکار می‌کند زیرا بدون شناختن مکانیسم واکنش قادر به تحلیل K_{eq} نخواهیم بود.

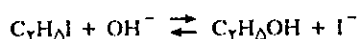
تمرین (۱۰-۱۱) برای واکنش بین کلر و منواکسید ازت گازی



مشاهده می‌شود که با دو برابر نمودن غلظت هر دو ماده اولیه سرعت با ضریب ۸ ترقی می‌کند و حال آنکه اگر غلظت کلر را دو برابر نماییم سرعت منحصراً دو برابر می‌گردد. درجه واکنش نسبت به ازت و نسبت به کلر چیست؟

تمرین (۱۱-۱۱) اگر غلظت بر حسب مول در لیتر و زمان بر حسب ثانیه باشد واحد یا بعد ثابت سرعت: الف) واکنش درجه یک، ب) واکنش درجه دوم، ج) واکنش درجه سوم، چیست؟

تمرین (۱۱-۱۲) واکنش هیدرولیز اتیل یدید به صورت زیر می‌باشد.



غلظت‌های اولیه $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ و OH^- را مساوی اختیار نموده و به a مشخص می‌نمایند X عبارتست از غلظت یون I^- در لحظه t . به ازای غلظت‌های متفاوتی از a زمان t_p (زمان لازم برای اینکه a نصف شود) را

اندازه گرفته‌اند که در جدول زیر داده شده است.

$a \text{ (mol/lit}^{-1}\text{)}$	۰/۰۱	۰/۰۲۵	۰/۰۴	۰/۰۷۵
$t_p \text{ (mn)}$	۴۵۲۹	۱۸۱۲	۱۱۳۳	۶۰۴

(۱) نشان دهید که t_p تابع خطی از $1/a$ است.

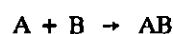
(۲) فرض می‌شود که واکنش نسبت به هریک از مواد اولیه از درجه اول است، معادله سرعت را نوشته و به کمک آن رابطه X را نسبت به t به دست آورید.

(۳) ارزش ثابت سرعت را محاسبه کنید.

(۴) ارزش t_p را برای $a = 0.05 \text{ mol/lit}^{-1}$ حساب کنید.

تمرین (۱۱-۱۳) می‌دانیم که صابونی کردن اتیل استات به کمک سود واکنشی است از درجه اول نسبت به هرکدام از مواد اولیه. مخلوط اولیه شامل 0.2 مول در لیتر اتیل استات و 0.2 مول در لیتر سود است. پس از ۲۵ دقیقه ۱۰۰ سانتیمتر مکعب از مخلوط با $4/23$ سانتیمتر مکعب اسید $\frac{1}{8}$ نرمال خنثی می‌شود. حجم اسید $\frac{1}{8}$ نرمال لازم را برای خنثی نمودن ۱۰۰ سانتیمتر مکعب از مخلوط در پایان ۴۵ دقیقه حساب کنید.

ث) برخوردهای مؤثر Effective Collision



در واکنش عمومی

برای اینکه اتم A و B با یکدیگر برخوردی داشته و ترکیب AB را به وجود آورند حتماً باید تا فاصله حداقلی برسند که در آن احتمال انجام پیوند ممکن باشد. این فاصله را ρ (دو حرف یونانی) نام می‌گذاریم. ارزش واقعی آن تابع طبیعت مولکولهای A و B است و منطقی است که فکر کنیم ρ هرگز از فاصله بین دو مولکول تجاوز نمی‌کند، بنابراین ارزش آن بین ۲ تا ۳ آنگسترم می‌باشد. تعداد برخوردها به ازاء هر مولکول در ثانیه عبارتست از:

$$\frac{\text{تعداد برخوردها}}{\text{مولکول ثانیه}} = \pi \rho^2 \bar{C} n$$

که در آن n تعداد مولکولها در سانتیمتر مکعب، $\bar{C}$ سرعت نسبی متوسط مولکولها برحسب سانتیمتر در ثانیه است. می توان این رابطه را در مورد تعداد گُل برخوردی بین مولکول A و B به کاربرد. اگر غلظت B در سانتیمتر مکعب n_B باشد، تعداد برخوردهای مولکول A با مولکول B عبارت خواهد بود: $\pi \rho^2 \bar{C} n_B$ و نیز اگر غلظت A برابر با n_B در سانتیمتر مکعب باشد، تعداد مجموع برخوردها بین A و B عبارت است از:

$$\pi \rho^2 \bar{C} n_A n_B$$

و این تعداد گُل مولکولهایی است که قاعدتاً باید در هر ثانیه با هم ترکیب شوند. از نظر بعد (یا واحد) معادله فوق را بررسی می کنیم.

$$\pi \quad \rho^2 \quad \bar{C} \quad n_A \quad n_B$$

$$\text{عدد } 3/14 \quad \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{molecule}} \right) \quad \left(\frac{\text{cm}}{\text{sec}} \right) \quad \left(\frac{\text{molecule}}{\text{cm}^3} \right) \quad \left(\frac{\text{molecule}}{\text{cm}^3} \right)$$

بنابراین بعد معادله فوق همان ابعاد سرعت واکنش یعنی غلظت بخش بر واحد حجم و واحد زمان را دارد:

$$\pi \rho^2 \bar{C} n_A n_B \Rightarrow \frac{\text{مولکول}}{\text{سانتیمتر مکعب} \times \text{ثانیه}}$$

اگر دو گاز A و B در فشار جو و در صفر درجه حرارت باشند. تعداد مولکولهای موجود در هر سانتیمتر مکعب عبارتست از:

$$n_A = n_B = 2/8 \times 10^{19} \quad \text{مولکول}$$

ارزشهای معمولی $\bar{C}$ ، ρ در چنین شرایطی تقریباً به ترتیب برابرند با:

$$\rho = 3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2, \quad \bar{C} = 5 \times 10^4 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$$

بنابراین تعداد برخوردها عبارتند از:

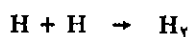
$$\text{تعداد برخوردها} = 3/14 \times (3 \times 10^{-8})^2 (5 \times 10^4) (2/8 \times 10^{19})^2$$

$$\text{تعداد برخوردها} = 1/1 \times 10^{29} \quad \frac{\text{molecule}}{\text{cm}^3 \times \text{sec}}$$

برحسب مول در لیتر باید عدد فوق را در ۱۰۰۰ ضرب کرده و بخش بر عدد آوگادرو کنیم

$$\text{تعداد برخوردها} \times V = 2 \times 10^8 \quad \frac{\text{mol}}{\text{lit. sec}}$$

چنین سرعتی سرسام آور است و اگر این دو گاز را در فشار جو باهم مخلوط کنیم حتی در دمای صفر درجه در کمتر از 10^{-9} ثانیه باهم ترکیب می شوند. هیدروژن، ازت و اکسیژن به صورت اتم منفرد و در شرایط بخصوص ممکن است چنین سرعتی داشته باشند.



ولی در واکنشهای معمولی شیمی در آزمایشگاه و یا در صنعت، سرعت در حدود 10^{-3} یا حداکثر 10^{-2} مول در لیتر در ثانیه، یعنی 10^{-11} تا 10^{-10} مرتبه کوچکتر از تعداد کل

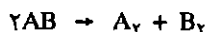
برخوردها است.

بنابراین باید فاکتورهای دیگری در واکنش و یا برخوردها وجود داشته باشد که تعداد برخوردهای مؤثر را ده تا صد میلیارد مرتبه کمتر کند. برخی از واکنشها بازهم کندتر از واکنش گفته شده در فوق هستند. مثلاً در مورد واکنش تجزیه هیدرویدیک اسید (HI) سرعت عملی واکنش 2×10^{-8} مول در لیتر و در ثانیه است. با محاسباتی مشابه آنچه در مورد دو گاز فرضی A و B گفته شد می توان برای تجزیه HI طبق واکنش:

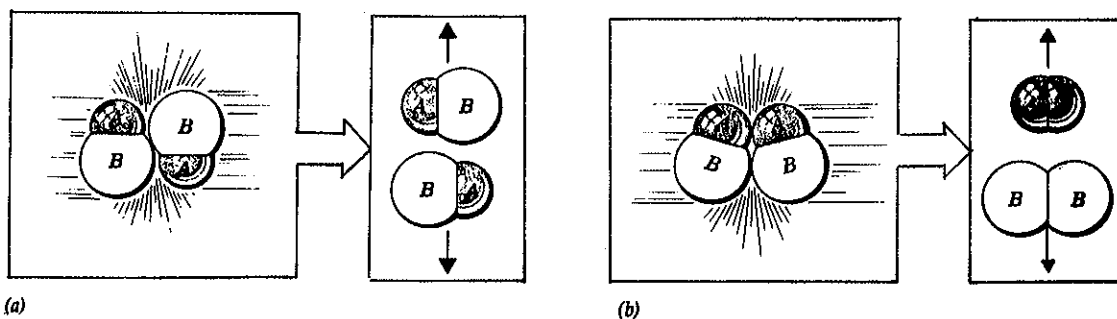


در غلظتی معادل با 10^{-3} مول در لیتر، تقریباً $3/5 \times 10^{28}$ برخورد در هر لیتر و در هر ثانیه در 500 درجه سانتیگراد اتفاق می افتد. اگر تمام برخوردها مؤثر باشند سرعت واکنش معادل با $5/8 \times 10^4$ مول در لیتر و در ثانیه است، و حال آنکه سرعت عملی واکنش تجزیه HI در شرایط گفته شده در فوق فقط 2×10^{-8} مول در لیتر و در ثانیه است و این سرعت واقعی 5×10^{12} مرتبه کوچکتر از سرعت پیش بینی شده در اثر برخوردها است. یعنی در واقع از هر پنج هزار میلیارد برخورد فقط یکی مؤثر بوده است. برای واکنشهای مختلف، تجزیه و مشاهدات نتیجه مشابهی به دست داده اند. نتیجه اینکه ضرایب مشابهی در برخوردها بین عناصر شرکت کننده در واکنشها وجود دارد. مثلاً یکی از آنها نحوه برخورد مولکولها باهم است، اگر این برخورد روبرو و با انرژی کافی انجام گیرد، احتمال تجزیه مولکول بیشتر است.

به عنوان مثال مولکول AB را در نظر بگیرید مشابه (HI).



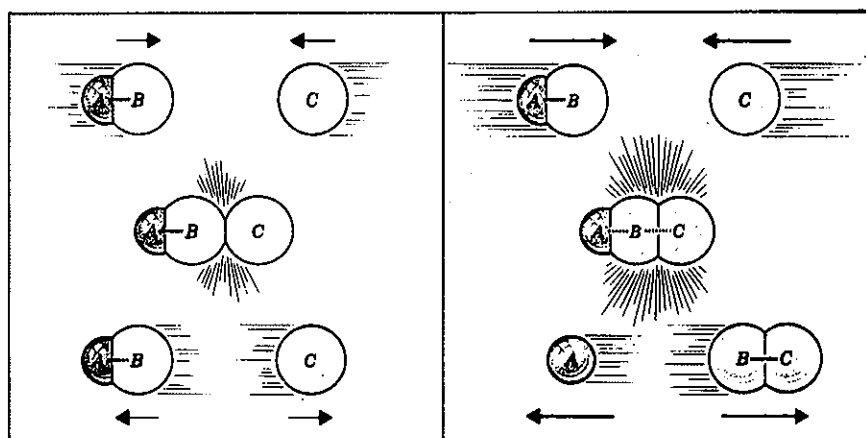
برای اینکه فرآورده های A_2 و B_2 به وجود آیند می بایستی برخورد بین مولکولهای AB به نحوی انجام گیرد که دو اتم A و دو اتم B و دو اتم B و دو مولکول از AB به حدی به یکدیگر نزدیک شده باشند که احتمال پیوند A با A و B با B میسر باشد. در شکل (۱۱-۱۷) برخورد دو مولکول AB در (a) منجر به تشکیل مولکولهای A_2 و B_2 نخواهد شد. زیرا چرخش مولکولها نسبت به هم به نوعی است که احتمال تشکیل پیوند بین A با A و B با B بسیار کم است.



شکل (۱۱-۱۷) تصادم بین دو مولکول AB. (a) تصادمی که منجر به واکنش شیمیایی نمی شود. (b) تصادمی که منجر به واکنش می شود.

در برخورد بین دو مولکول AB شکل (b) جهتگیری مولکولها به نوعی است که احتمال تشکیل مولکولهای A_2 و B_2 بیشتر است.

ضریب مؤثر دیگر در سرعت، مقدار انرژی جنبشی مولکولها در موقع برخورد باهم است. اگر برخورد به آهستگی انجام گیرد، مولکولها به هم نزدیک شده و در لحظه برخورد انرژی جنبشی آنها به تدریج مبدل به انرژی پتانسیل می شود و سپس دافعه الکترونها آنها را از یکدیگر دور می کند شکل (۱۸-۱۱) (a). و این درست مانند فنری است که فشرده شده و بعد رها می گردد. این نوع برخورد برگشت پذیر (elastic) می باشد.



(a)

(b)

شکل (۱۸-۱۱) برخورد مولکول $A-B$ با مولکول C برای انجام واکنش $AB + C \rightarrow A + BC$ در (a) انرژی جنبشی مولکولها کافی برای شکستن پیوند AB نیست و مولکولها هم دیگر را دفع می کنند. در (b) انرژی جنبشی مولکولها باندازه ای است که در موقع برخورد با یکدیگر ابرهای الکترونی آنها درهم رفته و در نتیجه پیوند AB شکسته و C با B پیوند حاصل می کند.

ولی اگر انرژی مولکولها زیاد باشد، تصادم آنها با یکدیگر شدید بوده و آنها به یکدیگر به نحوی نزدیک می شوند که ابرهای الکترونی یکی در دیگری نفوذ می نماید و در چنین حالتی ممکن است پیوند جدیدی بین آنها به وجود آید (b) و می توان گفت در اثر این برخورد الکترونها گرم شده و گرمای حاصل صرف شکستن پیوند بین آنها می شود و پیوندهای جدید به وجود خواهد آمد.

ج) اثر دما بر روی سرعت

The Effect of Temperature on Reaction Rate

معمولاً سرعت اغلب واکنشها با افزایش هر ده درجه حرارت $1/5$ تا 5 برابر می گردد. در فرمول $\pi \rho^2 \bar{C} n_A n_B$ که برای محاسبه تعداد کل برخوردها به کار برده شد به نظر می رسد، تنها عامل مهمی که می تواند بر روی سرعت واکنش مؤثر باشد افزایش سرعت متوسط مولکولها است یعنی $\bar{C}$. در واقع این سرعت با افزایش دما افزوده می شود و این افزایش با نسبت $T^{1/2}$ است، رابطه (۴-۴) فصل چهارم.

بنابراین به نظر می رسد که: $T^{1/2}$ متناسب با $\bar{C}$ متناسب با تعداد برخوردها

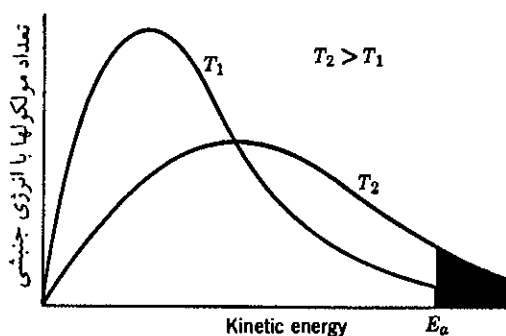
اگر دمای اولیه T_1 معادل با $300^\circ K$ و T_2 معادل با $310^\circ K$ باشد:

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{1/2} = \left(\frac{310}{300}\right)^{1/2} = 1/015$$

با این محاسبه متوجه می‌شویم که انرژی جنبشی متوسط عملاً مستقل از درجه حرارت است.

پس چه ضربی است که باعث می‌شود تا واکنشها نسبت به درجه حرارت حساس باشند؟

همانگونه که در فصل چهارم شکل (۴-۱۲) بررسی شد، برخی از مولکولها انرژی جنبشی بیشتر و برخی انرژی جنبشی کمتری دارند، افزایش دما توزیع سرعت مولکولی را تغییر می‌دهد. مثلاً در مولکول اکسیژن در ۸۰ و ۸۰۰ درجه مطلق شکل منحنی کاملاً عوض شده و منحنی از چپ به راست کشیده می‌شود. بنابر نظریه ماکسول بولتسمان Maxwell-Boltzmann اگر توزیع انرژی مولکولی را برحسب انرژی جنبشی مولکولها در دو دمای متفاوت T_1 و T_2 رسم کنیم منحنی شکل (۱۱-۱۹) به دست می‌آید که پاسخگوی سؤالی است که در آغاز مطرح شد.



شکل (۱۱-۱۹) توزیع انرژی مولکولی برحسب انرژی جنبشی مولکولها در دو دمای متفاوت $T_2 > T_1$

به تدریج که دما افزایش می‌یابد سهمیه مولکولهایی با انرژی جنبشی بالاتر از E_a بیشتر شده و سطح زیر منحنی افزایش می‌یابد. حداقل انرژی جنبشی لازم برای شروع واکنش را انرژی فعالسازی یا Activation energy گویند و به E_a نمایش می‌دهند.

در مکانیسم واکنش ترکیب گاز دی کلر با دی هیدروژن دیدیم که واکنش به کمک نور شروع و سپس به صورت زنجیره‌ای و نهایتاً انفجاری اتفاق می‌افتد. و نیز اگر مجموعه دو گاز را حرارت می‌دهیم در اثر افزایش انرژی جنبشی برخی از مولکولها، واکنش در اثر برخورد ساده چند مولکول با هم شروع و سپس به علت گرمازا بودن واکنش در تمام توده گاز توسعه پیدا می‌کند، پرتوهای نوری اصابت نموده به چند اتم دی کلر و یا مقدار گرمای اولیه داده شده، واکنش را آغاز می‌کنند و سپس خود بخود توسعه پیدا می‌کند.

در مقدمه کتاب دربارهٔ تمایل جهانی سیستمها برای رسیدن به انرژی پایین صحبت نمودیم و گفتیم اتصال هسته‌ها و یا اتمها با یکدیگر منحصراً برای رسیدن به حالتی با جرم یا انرژی پایین‌تر است. و دیدیم که در ستارگان، اتمهای ساده هیدروژن تحت فشار بینهایت حاصل از نیروی گرانش بهم فشرده شده و در اثر این فشردگی دمای درونی بالا می‌رود به حدی که پروتونها درهم رفته و اجسام سنگین‌تری را به وجود می‌آورند. در ستارگان نیز این مقدار انرژی حداقل (انرژی فعالسازی) برای شروع پیوست اتمها با یکدیگر لازم است. تا حجم ستاره‌ای به حجم بحرانی نرسد و در اثر آن نیروی گرانش و فشار درونی مقدار حداقل

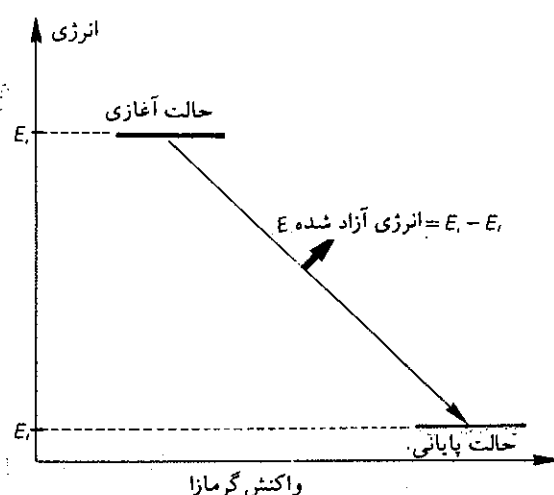
خود را نداشته باشد، واکنش پیوست اتمهای سبک شروع نخواهد شد. به عنوان مثال سیاره مشتری مخزن بسیار حجیمی از هیدروژن است و با وجود آنکه فشار درونی بیش از چند صد هزار جو و اتمها دائماً در حال برخورد با یکدیگر هستند ولی سطح آن یخ زده و دمای سطحی آن -140°C درجه سانتیگراد است. ولی در مرکز کوره گداخته‌ای است که دمای آن از چند صد هزار درجه تجاوز می‌کند با وجود این، دما به اندازه انرژی فعالسازی لازم برای ترکیب پروتون با پروتون نیست. اگر حجم یا جرم مشتری ده برابر آنچه که هست می‌بود دمای درونی آن به چند میلیون درجه می‌رسید و در آن واکنش پیوست اتمهای سبک نظیر آنچه که در خورشید انجام می‌گیرد، شروع می‌شد و در این حال دو خورشید در آسمان می‌داشتیم.

انرژی فعالسازی مانند گرده‌ایست که می‌باید حتماً از آن عبور نمود منتهی این گرده برای برخی از ترکیبات بسیار ساده و زودگذر است، فوتون نوری در مورد واکنش تهیه هیدروکلریک اسید و یا یک جرقه برق برای روشن کردن گاز کافی است ولی برای گازوئیل و یا ذغال می‌بایستی مدتی شعله مشتعل را نگه داشت تا روشن شوند.

در یک واکنش گرمازا حالت انرژی فراورده پایین‌تر از حالت انرژی مواد اولیه است شکل (۲۰-۱۱). ولی همیشه برای رسیدن از حالت آغازی به حالت پایانی باید انرژی فعالسازی را



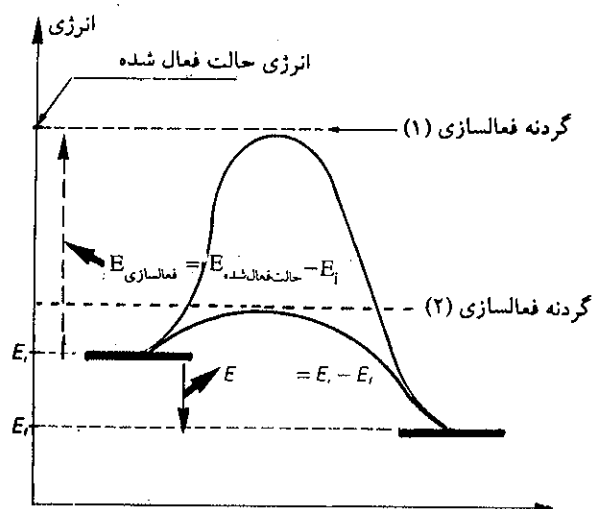
عبور از گرده برای برخی از ترکیبات بسیار ساده و برای برخی دیگر دشوارتر است. راههای ۱ و ۲ و ۳ مبدأ و مقصد مشابه دارند ولی مسافت و انرژی صرف شده متفاوت از هم است.



شکل (۲۰-۱۱) اختلاف انرژی حالت آغازی و پایانی یک سیستم شیمیایی

تأمین کرد شکل (۲۱-۱۱). در این شکل می‌بینید که به دو طریق می‌توان از حالت آغازی به حالت پایانی رسید. مثلاً در مورد واکنش سنتز هیدروکلریک اسید کاربرد نور و یا گرم کردن مخلوط گازها. مسلماً راه اول کم مصرف‌تر از راه دوم است و انرژی کمتری باید مصرف نمود. هنگام بحث درباره کاتالیزورها در این مورد صحبت خواهیم کرد.

برای فهم بهتر انرژی فعالسازی، مثال بسیار ساده‌ای را بیان می‌کنیم. یک قوطی پر از کبریت را در نظر بگیرید. کبریت‌ها می‌توانند سالها بدون کوچکترین عکس‌العملی در داخل قوطی در کنار یکدیگر قرار داشته باشند. ولی به مجرد کشیدن یک کبریت بر روی جدار سمباده‌ای قوطی، کبریت مشتعل می‌شود. این کشیدن انرژی لازم برای اینکه پتانسیم



شکل (۱۱-۲۱) عبور از گردنه فعالسازی برای رسیدن از حالت آغازی به حالت پایانی به دو طریق متفاوت مثلاً در مورد سنتز هیدروکلریک اسید (۱) به کمک حرارت (۲) به کمک نور.

کلرات (KClO_3) و فسفر سولفید (P_4S_3) با یکدیگر ترکیب شوند ایجاد می‌کند. گاز و بنزین و یا دیگر مواد سوختی نیز با وجود آنکه واکنش آنها با اکسیژن گرمازا و شدید است ولی همیشه برای روشن کردن اجاق گاز یا بخاری نفتی یا روشن کردن موتور خودرو باید جرقه برق یا کبریت باشد تا واکنش شروع و ادامه پیدا کند. این مقدار انرژی اولیه همان انرژی فعالسازی یا activation Energy است که به E_a نمایش دادیم.

محاسبه انرژی فعالسازی (Measuring The Activation Energy)

موقعی که غلظت مواد اولیه در واکنشی مشابه هم باشند، ارزش مقدار ثابت سرعت تابع ضرایب مختلف است. این ضرایب به وسیله رابطه کمی زیر با یکدیگر ارتباط دارند.

$$K = A e^{-E_a/RT}$$

این رابطه به نام رابطه آرنیوس مشهور است.^۲ T دمای مطلق و R ثابت گازها و E_a انرژی فعالسازی و A ثابتی است که ارزش سرعت را به تعداد برخوردها ربط می‌دهد. و بالاخره K ثابت سرعت واکنش است. اگر رابطه فوق را برحسب لگاریتم طبیعی (لگاریتم نپری) بیان کنیم:

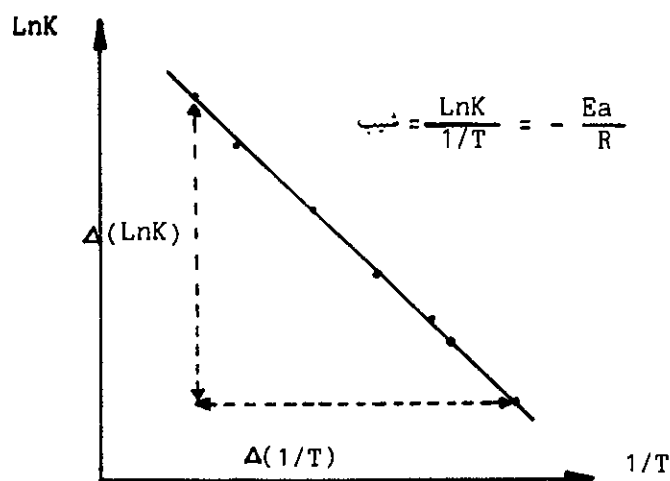
$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$$

رسم منحنی $\ln K$ برحسب $\frac{1}{T}$ خط مستقیمی به دست می‌دهد که شیب آن $-\frac{E_a}{R}$ است. شکل (۱۱-۲۲).

و نیز اگر رابطه فوق را برای دو دمای مختلف T_1 و T_2 بنویسیم و آنها را برهم تقسیم کنیم

۱. سابق براین در ساختن کبریت از مخلوط پتاسیم کلرات و فسفر استفاده می‌کردند ولی به علت سمی بودن فسفر برای کارگران، اکنون از فسفر سولفید استفاده می‌کنند.

۲. آرنیوس Arrhenius (۱۸۵۹-۱۹۲۷) سوئد. برنده سومین جایزه نوبل سال ۱۹۰۳.



شکل (۱۱-۲۲) لگاریتم نیری ثابت سرعت برحسب $\frac{1}{T}$ خط مستقیم است که شیب آن $-\frac{E_a}{R}$ است.

خواهیم داشت.

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{A e^{-E_a/RT_1}}{A e^{-E_a/RT_2}}$$

$$\frac{K_1}{K_2} = e^{-(E_a/RT_1)(1/T_1 - 1/T_2)}$$

$$\ln \left(\frac{K_1}{K_2} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

اگر ثابت سرعت برای دو دمای مختلف مشخص باشد می‌توان E_a را به کمک رابطه فوق حساب نمود. و نیز اگر انرژی فعالسازی E_a و ثابت سرعت برای دمای مشخصی در دست باشد ثابت سرعت را برای هر دمای دلخواهی می‌توان به دست آورد. ارزش R در این روابط برحسب ژول بر مول بر درجه $R = 8/314$ است.

$$KT_1 = 2/41 \times 10^{-10} \quad , \quad T_1 = 300 + 273 = 573 \text{ K}^\circ$$

$$KT_2 = 1/16 \times 10^{-6} \quad , \quad T_2 = 400 + 273 = 673 \text{ K}^\circ$$

$$\ln \left(\frac{K_1}{K_2} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{ارزشهای فوق را در رابطه:}$$

قرار داده و مقدار E_a را به نحو زیر حساب می‌کنیم

$$2/3 \log \left(\frac{2/41 \times 10^{-10}}{1/16 \times 10^{-6}} \right) = \frac{E_a}{8/314} \left(\frac{1}{673} - \frac{1}{573} \right)$$

$$E_a = - \frac{8/279}{3/1 \times 10^{-5}}$$

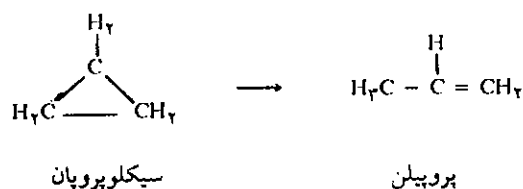
$$E_a = 2/7 \times 10^5 \text{ J/mol} \Rightarrow 270 \text{ kJ/mol}$$

$$K = A e^{-E_a/RT}$$

و چون

لذا مقدار A عبارت خواهد بود:

تمرین (۱۱-۱۴) در 300 درجه سانتیگراد ثابت سرعت واکنش تبدیل سیکلو پروپان به پروپیلن معادل با: $K = 2/41 \times 10^{-10} \text{ sec}^{-1}$ است:



و در 400 درجه سانتیگراد معادل با $K_2 = 1/16 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ است انرژی فعالسازی واکنش و مقدار ثابت A را برای واکنش فوق حساب کنید.

حل: ابتدا دما را تبدیل به درجه مطلق می‌کنیم:

$$E_a = R \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \ln \frac{K_2}{K_1}$$

و با تبدیل لگاریتم نپری به لگاریتم اعشاری و قرار دادن ارزشهای K و T در رابطه خواهیم داشت:

$$E_a = 8.314 \frac{(289)(333)}{44} \times 2/3 \log \frac{6/7}{5/0.3 \times 10^{-2}}$$

$$E_a = 88989 \text{ J/mol} \Rightarrow 89 \text{ kJ/mol}$$

برای پیدا کردن ثابت سرعت در 30.5 درجه می نویسم:

$$2/3 \log K_2 = 2/3 \log K_1 - \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$$

$$2/3 \log K_2 = 2/3 \log 6/71 - \frac{88989}{8.314} \left(\frac{333 - 30.5}{333 \times 30.5} \right)$$

$$\log K_2 = 0.826 - 1/28 = -0.45$$

$$K_2 = 0.36 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

ارزش K_2 که در 30.5 درجه به کمک تجربه به دست آمده است $0.37 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ است.

$$A = K e^{E_a/RT} = (2/41 \times 10^{-10}) e^{88989/(8.314 \times 30.5)}$$

$$A = 9/9 \times 10^{-12}$$

برای تشخیص بعد A می توان نوشت

$$A = K (\text{sec}^{-1}) e^{\frac{E_a (\text{J mol}^{-1})}{R (\text{J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) T (\text{K})}}$$

بنابراین بعد A مشابه K برحسب $\frac{1}{\text{ثانیه}}$ یا sec^{-1} است.

تمرین (۱۱-۱۵) برای واکنش



ثابت سرعت در 29.8° درجه مطلق برابر $\frac{1}{5/0.3 \times 10^{-2} \text{ مول} \cdot \text{ثانیه}}$ است و در 33.3° درجه مطلق مقدار آن $\frac{1}{6/71 \text{ مول} \cdot \text{ثانیه}}$ است. انرژی فعالسازی را حساب کنید. ثابت سرعت در 30.5 درجه مطلق چیست؟

حل: رابطه

$$\ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

را به صورت زیر می توان نوشت:

۳-۱۱ کاتالیزورها Catalysts

مقدمه: در آغاز این فصل دیدیم که اغلب واکنشها با وجود داشتن ثابت تعادل بسیار بزرگ، ولی سرعت بسیار کم دارند. برای استفاده از چنین واکنشهایی بخصوص در صنعت باید وسیله‌ای پیدا کرد تا سرعت واکنش بیشتر شود.

برحسب تعریف کاتالیزور عبارتست از ماده‌ای که سرعت واکنش را زیاد می‌کند بدون آنکه خود تغییر نماید. در عمل این تعریف بسیار محدود است. در برخی از واکنشها کاتالیزور بدون آنکه در واکنش مجموع ظاهر شود خود از بین می‌رود مانند هیدرولیز استر در آب:



کاتالیزور این واکنش محیط قلیایی است و چون اسید حاصل از هیدرولیز با OH^- ترکیب می‌شود لذا کاتالیزور ضمن هیدرولیز مصرف می‌شود، کاتالیزورها را به دو دسته تقسیم می‌توان کرد.

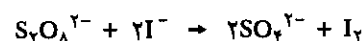
کاتالیزور همگن یا یکنواخت که در طی واکنش یا از بین می‌روند مانند OH^- و یا از بین نمی‌روند و به هر صورت در واکنش مجموع ظاهر نمی‌شوند. کاتالیزور ناهمگن یا غیر یکنواخت در واکنش شرکت نمی‌کنند ولی وسیله‌ای برای فراهم کردن شرایط مناسب ترکیب مواد اولیه باهم می‌باشند.



۹ نوع از کاتالیزورهایی که در صنعت برای تسریع واکنشهای سنتزی به کار برده می‌شود. این کاتالیزورها از بالا به پایین عبارتند از: آلومین، آهن اکسید، کبالت مولیدات، آهن اکسید، روی اکسید، نیکل اکسید، کرم و روی اکسید، روی و نیکل اکسید، مولیبدن اکسید.

الف) کاتالیزور همگن Homogeneous catalysts

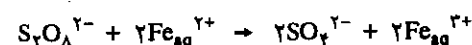
اکسایش یونهای یدید به وسیله پراکسودی سولفات در حضور یونهای آهن (II) و (III).

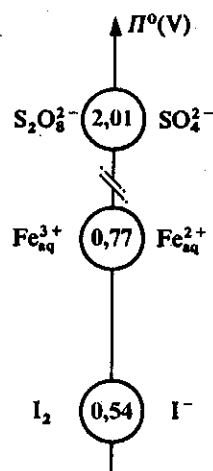


قبلاً سرعت این واکنش را بدون کاتالیزور مطالعه نمودیم و دیدیم که واکنش در دماهای معمولی به آهستگی انجام می‌گیرد.

مخلوطی از محلول پتاسیم یدید و آمونیم پراکسودی سولفات تهیه کرده و بلافاصله آنرا به سه قسمت مساوی در سه بشر وارد می‌کنیم. در اولین بشر چند قطره آهن (II) سولفات در دومی چند قطره آهن (III) سولفات اضافه می‌کنیم و در بشر سوم چیزی اضافه نکرده و آنرا به عنوان شاهد در نظر می‌گیریم.

مشاهده می‌شود که رنگ قهوه‌ای ید سریعاً در دو بشر ظاهر می‌شود و حال آنکه در بشر شاهد این رنگ بعد از مدتی ظاهر خواهد شد. بنابر این سرعت واکنش در اثر وجود یونهای Fe^{2+} و یا Fe^{3+} افزایش یافته است. این نوع کاتالیزور را کاتالیزور همگن یا یکنواخت گویند. اینک چگونگی عملکرد یونهای آهن را به عنوان کاتالیزور بررسی می‌کنیم. در یک لوله آزمایش یک میلی‌لیتر محلول پراکسودی سولفات ریخته و در آن چند قطره آهن (II) سولفات اضافه می‌کنیم با توجه به پتانسیل نرمال داده شده در شکل (۲۳-۱۱) طبیعی است که یونهای پراکسودی سولفات یونهای آهن دو ظرفیتی را اکسید کنند:

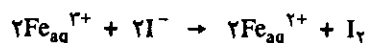




شکل (۲۳-۱۱) پتانسیل نرمال زوجهای ید، آهن و پراکسودی سولفات

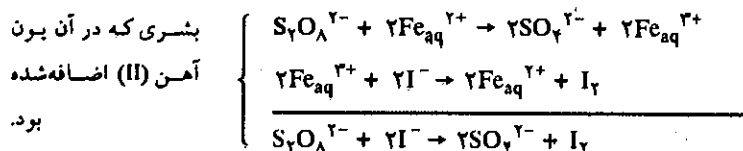
بعد از افزایش یون آهن (II) رنگ زرد غلیظ که سریعاً در لوله آزمایش ظاهر می‌شود نمودار انجام سریع واکنش فوق و به وجود آمدن یونهای آهن (III) است که با افزایش چند قطره سود یونهای Fe^{3+} به صورت هیدروکسید قهوه‌ای رنگ رسوب می‌کنند و وجود یونهای آهن (III) را در محلول ثابت می‌کنند.

در لوله آزمایش دیگری یک میلی‌لیتر محلول بی‌رنگ پتاسیم یدید وارد کرده و چند قطره آهن (III) سولفات به آن اضافه می‌کنیم. سریعاً رنگ قهوه‌ای ید در محلول که معرف واکنش:

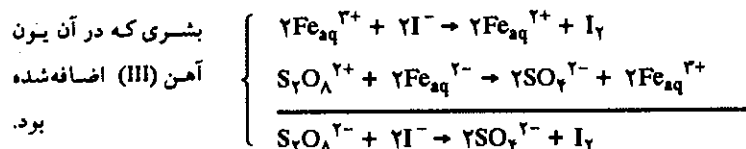


است ظاهر می‌شود، برای اثبات وجود ید، یک میلی‌لیتر تتراکلرومتان (CCl_4) که بی‌رنگ و غیر محلول در آب است بر روی محلول اضافه کرده و لوله آزمایش را با چوب پنبه‌ای مسدود کرده و شدیداً بهم می‌زنیم. مشاهده می‌شود که رنگ بنفش در فاز آلی ظاهر می‌شود که حاصل از انحلال ید در تتراکلرومتان است. بنابراین همان‌گونه که از پتانسیل الکتروود استنباط می‌شود یونهای یدید بوسیله یونهای آهن (III) اکسید شده و ید آزاد گردیده است و این واکنش بسیار سریع می‌باشد.

به این وسیله متوجه مکانیسم کاتالیزور بر روی واکنش اکسایش ید به وسیله پراکسودی سولفات می‌شویم یونهای $S_2O_8^{2-}$ سریعاً یونهای Fe^{2+} را اکسید می‌کنند و این یونهای اخیر سریعاً بوسیله یونهای یدید کاهیده می‌شوند. اگر واکنشهای انجام شده در هر کدام از بشرها را بنویسیم



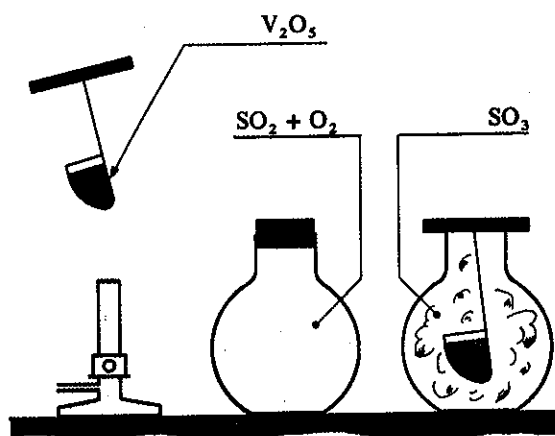
کاتالیزور در محیط همگن در واکنش شرکت می‌کند ولی خود در واکنش مجموع ظاهر نمی‌شود مکانیسم واکنش با کاتالیزور متفاوت از مکانیسم همان واکنش بدون کاتالیزور است



مشاهده می شود که واکنش مجموع در هر دو بشر یکی است و کاتالیزور هم از بین نمی رود ولی مکانیسم واکنش به کلی تغییر کرده است.

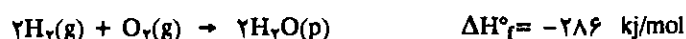
ب) کاتالیزور ناهمگن Heterogeneous Catalysts

الف) اکسایش دی اکسید گوگرد
 $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$
 در بالنی مخلوطی از دو حجم گاز دی اکسید گوگرد و یک حجم گاز دی اکسیژن وارد می نماییم. هیچ واکنشی درون بالن در دماهای عادی انجام نمی گیرد نور نیز بر روی مخلوط اثری ندارد. در یک توری فلزی مقداری پتتا اکسید وانادیم (V_2O_5) قرار داده و آن را مطابق شکل (۱۱-۲۴) بوسیله چراغ گاز گرم نموده و سپس وارد بالن می کنیم. دود سفید رنگ غلیظی فضای بالن را اشغال می کند. این دود متشکل از بلورهای میکروسکوپی دی اکسید گوگرد (SO_3) است (SO_3 در دمای عادی جامد است). اکسید وانادیم در این عمل از بین نرفته است زیرا اگر مجدداً آنرا گرم کنیم و وارد بالنی دیگر از مخلوط دو گاز نماییم واکنش دوباره شروع خواهد شد. این نوع کاتالیزور را کاتالیزور غیر یکنواخت گویند.

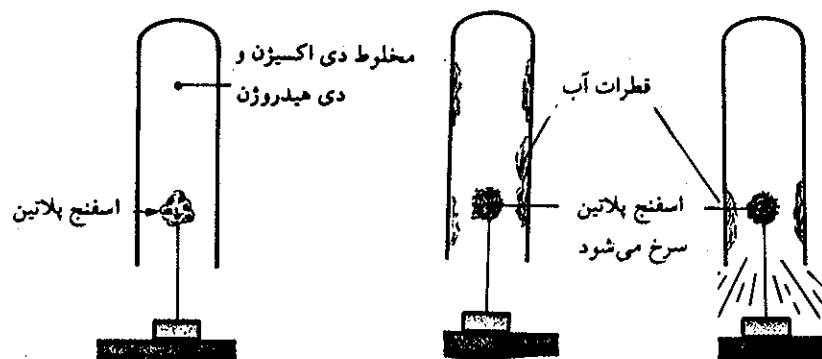


شکل (۱۱-۲۴) نمایش تأثیر کاتالیزور بر روی واکنش سنتز دی اکسید گوگرد $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$

ب) واکنش دی اکسیژن بر روی دی هیدروژن و تشکیل مولکول آب



مخلوطی از دو حجم دی هیدروژن و یک حجم دی اکسیژن تهیه می کنیم. در دماهای عادی این سیستم پایدار و واکنشی در آن به وقوع نمی پیوندد. ولی اگر در همین دمای عادی اسفنجی از پلاتین را مطابق شکل (۱۱-۲۵) وارد مخلوط کنیم، در اطراف لوله ابتدا بخارات آب تشکیل می شود و به تدریج اسفنج پلاتینی سرخ شده و لحظه ای بعد صدای انفجار از لوله بر می خیزد.

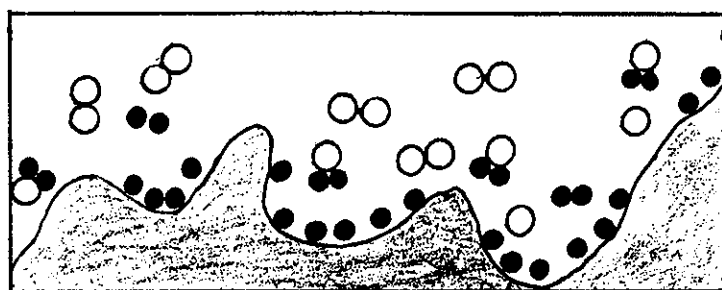


شکل (۲۵-۱۱) نمایش تأثیر کاتالیزور بر روی واکنش سنتز آب در حضور پلاتین.

بعد از این آزمایش اسفنج پلاتین را خارج کرده و مشاهده می‌کنیم که هیچ تغییر فیزیکی و یا شیمیایی در آن ایجاد نشده است و می‌توان بارها همین آزمایش را با آن تکرار کرد. واکنش ترکیب اکسیژن با هیدروژن یک واکنش طبیعی و گرمازا است ولی برای شروع واکنش همانطور که قبلاً گفته شد انرژی فعالسازی E_a لازم است تا از گردنه یا مرز تحریک بگذرد، یک جرقه برق و یا حتی اسفنجی از پلاتین در دمای عادی این مقدار انرژی را تأمین می‌کند. انرژی پیوند اتمهای دی هیدروژن ($H-H$) و دی اکسیژن ($O-O$) به ترتیب ۴۳۲ و ۴۹۵ کیلوژول بر مول است. در دماهای عادی انرژی جنبشی مولکولها قادر به شکستن پیوند آنها نیست لذا دو گاز به حالت پایداری موقت (Metastable) در کنار یکدیگر هم‌زیستی دارند. ظهور بخارات آب در جدار لوله بعد از ورود اسفنج پلاتین نشان می‌دهد که واکنش بین دو گاز شروع شده و چون واکنش گرمازا است لذا پلاتین سرخ می‌شود و نتیجتاً تمام توده گاز به صورت واکنش انفجاری باهم ترکیب می‌شوند.

اتمهای سطحی بلورهای فلزی پلاتین جدا مانده از شبکه بلورین بوده و پیوستگی آنها با شبکه ضعیف است. زیرا تعداد اتمهای مجاور آنها کمتر از اتمهای مرکزی که هر کدام ۱۲ مجاور بلافاصله دارند می‌باشد. بنابراین اتمهای واقع در سطح تمایل شدیدی به جذب مولکولهای خارجی داشته و می‌خواهند پیوند خود را با عناصر خارجی تکمیل کنند. این پدیده را جذب سطحی adsorption گویند. اتمهای پلاتین که با شکل اسفنجی خود سطح گسترده‌تری پیدا کرده‌اند با کششی که بر روی مولکولهای دی هیدروژن وارد آورده پیوند آنها را تضعیف کرده و نهایتاً اتمهای هیدروژن آزاد به وجود می‌آورند و این اتم که فعالیت شیمیایی زیاد دارد بلافاصله با اکسیژن ترکیب می‌شود و اتم اکسیژن آزاد باقی می‌ماند که آنهم بسیار فعال است و با مولکول دی هیدروژن، مولکول آب تولید می‌کند و بدین ترتیب واکنش زنجیره‌ای و گرمای حاصل از ترکیب آنها باعث شکسته شدن سایر پیوندها می‌شود و ناگهان توده گاز منفجر می‌شود.

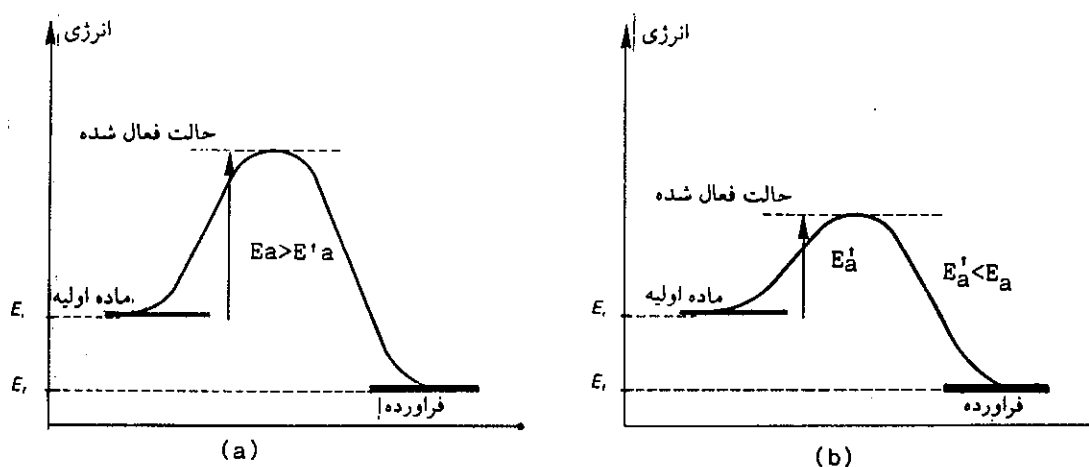
یک کاتالیزور ناهمگن اتمها را در سطح خود جذب کرده و واکنش مواد اولیه باهم در این ناحیه انجام می‌گیرد و فراورده واکنش که تمایلی به جذب سطحی ندارد سطح را ترک کرده و مواد اولیه مجدداً جایگزین آنها می‌شوند و بدین ترتیب سرعت واکنش افزایش می‌یابد.



● اتم هیدروژن ○ اتم اکسیژن ○ مولکول آب

شکل (۱۱-۲۶) نموداری از چگونگی تشکیل مولکول آب در حضور اسفنج پلاتین.

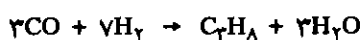
پلاتین واکنش را کاتالیزور نموده و ارتفاع گردنه فعالسازی را کوتاه کرده و برخورد بین اتمهای هیدروژن را با مولکول دی اکسیژن ممکن ساخته است. در واکنش اکسایش دی اکسید گوگرد در حضور پنتااکسید وانادیم، کاتالیزور به تنهایی قادر به شروع واکنش نیست و باید آنرا ابتدا گرم کنیم یعنی به اندازه E_a انرژی به سیستم بدهیم ولی این انرژی به مراتب کمتر از انرژی فعالسازی سیستم دی اکسید گوگرد و دی اکسیژن است و کاتالیزور همانطور که در شکل (۱۱-۲۷) دیده می شود ارتفاع گردنه فعالسازی را کوتاه کرده است.



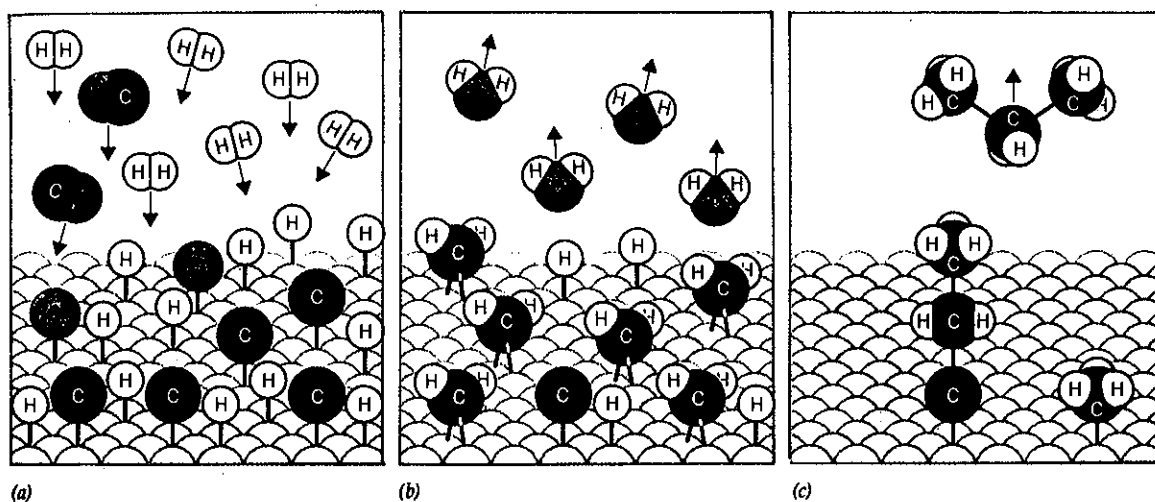
شکل (۱۱-۲۷) تبدیل مواد اولیه به فراورده (a) بدون کاتالیزور (b) با کاتالیزور

واکنشهای کاتالیزه شده در صنعت بسیار فراوان می باشند و کاتالیزورها نقش بسیار فعالی در صنعت دارند و تحقیقات فراوانی در این مورد می شود. در صنعت علاوه بر کاتالیزور دو عامل مهم دیگر را نیز در نظر می گیرند. فشار یا غلظت و درجه حرارت. همانطور که دیدیم فشار یا غلظت و انرژی جنبشی مولکولها احتمال برخورد را زیاد می کنند. قبلاً اشاره شد اگر کاتالیزور مناسب برای تجزیه مولکول آب پیدا شود مسئله تأمین انرژی در کوره زمین حل خواهد شد. در حال حاضر برای تهیه هیدروکربورها از مخلوط تحت

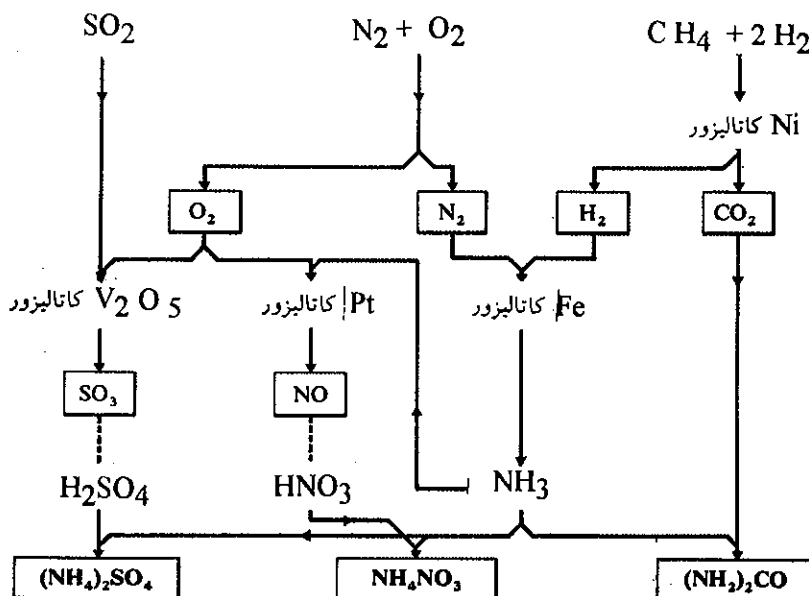
فشار H_2 و CO استفاده می‌شود. مخلوط H_2 و CO را در $600^\circ C$ درجه مطلق و فشار 250 جو در حضور کاتالیزورهایی از قبیل روی اکسید، منگنز اکسید و آلومین مبدل به بنیان متیل نموده و از پلی‌مر شدن آنها هیدروکربورهای سنگین‌تر به دست می‌آورند. در شکل (۱۱-۲۸) چگونگی مکانیسم واکنش



داده شده است و نیز در شکل (۱۱-۲۹) نموداری از کاتالیزورهای به کار برده شده در صنعت را داده‌ایم.



شکل (۱۱-۲۸) مکانیسم واکنش بین CO و H_2 در حضور کاتالیزور. در (a) مولکولهای CO و H_2 به سطح کاتالیزور چسبیده و در آنجا تفکیک شده و مبدل به C و H و O می‌شوند (b) اتمهای هیدروژن و اکسیژن با هم ترکیب شده و مولکول آب به وجود می‌آورند که از سطح کاتالیزور جدا می‌شوند. اتمهای هیدروژن و کربن به یکدیگر متصل شده و CH_3 را به وجود می‌آورند. در (c) افزایش یک اتم هیدروژن دیگر رادیکال متیل (CH_3) را به وجود آورده و نهایتاً زنجیره هیدروکربور حاصل می‌گردد.



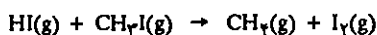
شکل (۱۱-۲۹) نموداری از کاتالیزورها و واکنشهای سنتز سولفوریک اسید، نیتریک اسید و آمونیاک و تبدیل آنها به کودهای مصنوعی آمونیم سولفات و نترات و اوره.

تمرین (۱۶-۱۱) انرژی فعالسازی واکنش تفکیک HI

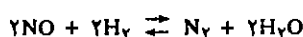


۱۸۲ کیلوژول بر مول است و ثابت سرعت در ۷۰۰ درجه سانتیگراد $1/57 \times 10^{-3}$ لیتر / مول ثانیه. سسرعت واکنش در ۶۰۰ درجه سانتیگراد چه مقدار می باشد؟

تمرین (۱۷-۱۱) انرژی فعالسازی واکنش



معادل با ۱۳۸ کیلو ژول بر مول است. در ۲۰۰ درجه سانتیگراد ارزش ثابت سرعت معادل با $1/32 \times 10^{-2}$ لیتر / مول ثانیه است، ثابت سرعت را در ۳۰۰ درجه سانتیگراد حساب کنید.



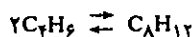
تمرین (۱۸-۱۱) واکنش در فاز گازی یکنواخت انجام می گیرد، تغییرات فشار را در ضمن واکنش اندازه می گیرند. مقادیر به دست آمده نشان می دهد که برای یک مخلوط مساوی از دو مولکول اولیه، زمان t_1 بنا به رابطه زیر تابع فشار اولیه مخلوط است.

$$\frac{(t_1)^{-1}}{(t_2)^{-1}} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^2$$

$(t_1)^{-1}$ و $(t_2)^{-1}$ عبارتند از زمانهای نیم واکنش به ازاء مخلوطهای مختلف فشار اولیه که فشارهای آنها به ترتیب P_1 و P_2 می باشد.

نشان دهید که واکنش فوق از درجه سوم و معادله سرعت آن به صورت: $V = K[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$ می باشد.

تمرین (۱۹-۱۱) دی مر شدن بوتادین در فاز گازی و حجم ثابت طبق واکنش زیر انجام می گیرد:



در ۳۲۶ درجه سانتیگراد تغییرات فشار مجموع را اندازه گرفته اند و به صورت جدول زیر داده شده است:

t(mn)	۳/۲۵	۱۲/۱۸	۲۲/۵۵	۴۲/۵	۶۸/۰۵
P(mmHg)	۶۳۲	۶۱۸/۵	۵۸۴/۲	۵۴۶/۸	۵۰۹/۳

(۱) dP/dt را به معادله سرعت $-\frac{1}{V} dC/dt$ مربوط نمایید. C عبارتست از غلظت بوتادین.

(۲) ثابت سرعت را با فرض اینکه:

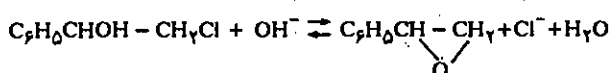
الف) واکنش درجه اول است،

ب) واکنش درجه دوم است.

حساب نموده و از آن درجه حقیقی واکنش را نتیجه بگیرید.

(۳) زمان نیمه واکنش $(t_{1/2})$ را حساب کنید.

تمرین (۲۰-۱۱) واکنش زیر در محیط قلیایی انجام می گیرد.



سرعت واکنش نسبت به هر کدام از مواد اولیه از درجه اول است.

(۱) توجیه کنید که چرا در محیط تامپون واکنش مجموع از قانون واکنشهای درجه اول تبعیت می کند.

(۲) در ۱۸ درجه سانتیگراد و در محلول آبی مشاهده می شود که غلظت Cl^- که به X معرفی می شود بر حسب هزارم مول در لیتر مقادیر زیر را دارد:

t(mn)	۱۸۰	۳۶۰	۴۸۰	۱۲۶۰	۱۴۴۰
X(milimol.li ⁻¹)	۱/۱۵	۲/۱۰	۲/۷۰	۴/۸۸	۵/۲۱

با دانستن اینکه غلظت اولیه $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ معادل $a = 6/86 \times \text{milimol} \times \text{li}^{-1}$ است، مقدار ثابت سرعت را حساب کنید.

(۳) در شرایط فوق زمان لازم برای اینکه ۹۰ درصد مواد اولیه مصرف شود چیست؟

تمرین (۲۱-۱۱) برای واکنش تجزیه N_2O_5 حل شده در کربن تتراکلرید (CCl_4)



در ۳۰ درجه سانتیگراد نتایج زیر حاصل می شود:

$[\text{N}_2\text{O}_5](\text{mol.li}^{-1})$	۰/۰۸۵	۰/۱۷	۰/۲۵۵
$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}(\text{mol.li}^{-1})$	۰/۰۲۵	۰/۰۵۰	۰/۰۷۵

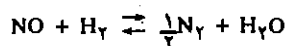
(۱) درجه واکنش چیست؟

(۲) ارزش ثابت سرعت چیست؟

(۳) زمان نیمه واکنش $(t_{1/2})$ را حساب کنید.

تمرین (۲۲-۱۱) اگر در مورد تمرین (۲۱-۱۱) زمان نیمه واکنش ۲/۴ ساعت باشد، بعد از ۷/۲ ساعت چه مقدار از N_2O_5 تجزیه می شود.

تمرین (۲۳-۱۱) برای واکنش



در ۸۲۷ درجه سانتیگراد نتایج زیر حاصل می شود:

$[\text{NO}](\text{mol.li}^{-1})$	5×10^{-3}	15×10^{-3}	15×10^{-3}
$[\text{H}_2](\text{mol.li}^{-1})$	2×10^{-3}	2×10^{-3}	4×10^{-3}
$\frac{d[\text{NO}]}{dt}(\text{mol.li}^{-1}.\text{sec}^{-1})$	$2/4 \times 10^{-5}$	$2/2 \times 10^{-4}$	$4/4 \times 10^{-3}$

(۱) درجه واکنش نسبت به هر کدام از مواد اولیه چیست؟

(۲) ارزش ثابت سرعت چیست؟

تمرین (۲۴-۱۱) جدول زیر واکنش تأثیر محلول سود سوزآور را بر اتیل استات مشخص می نماید.

می‌شوند پس از ۲۰۰ ثانیه چه مقدار از مولکولهای A وارد در عمل می‌شود؟ فرض اینکه واکنش نسبت به A
الف) از درجه صفر ب) از درجه یک ج) از درجه دو باشد
تمرین (۱۱-۲۸) برای واکنش ... $\rightarrow$ A اعداد زیر در ۲۵ درجه سانتیگراد به دست آمده‌اند:

t (ثانیه)	۰	۵	۱۰	۲۰	۳۰
[A] (mol.l ⁻¹)	۰/۴۶۱	۶/۳۷۱	۰/۲۹۳	۰/۱۹۶	۰/۱۲۱

درجه و ثابت سرعت واکنش را

الف) بنحو ترسیمی ب) به کمک محاسبه مشخص کنید.

تمرین (۱۱-۲۹) تبدیل پارا هیدروژن به اورتو در ۶۵۰ درجه سانتیگراد مطالعه شده است، به ازای فشارهای مختلف اولیه زمانهای نیمه واکنش (t_{۱/۲}) در جدول زیر داده شده است. به‌طور ترسیمی درجه این واکنش را به دست آورید.

P, (mmHg)	۵۰	۱۰۰	۲۰۰	۴۰۰
t _{۱/۲} (mn)	۱۰/۸	۷/۵	۵/۳	۳/۷

t (mn)	۲۷۳	
[NaOH] (mol.li ⁻¹)	۰/۰۰۹۸۰	۰/۰۰۸۶۴
[CH _۳ -COOC _۲ H _۵] (mol.li ⁻¹)	۰/۰۰۴۸۶	۰/۰۰۳۷۰

ثابت سرعت واکنش را حساب کنید.

تمرین (۱۱-۲۵) در یک واکنش درجه دوم که در ۲۵ درجه سانتیگراد انجام می‌شود، غلظت اولیه کلیه اجزاء باهم مساوی و هریک معادل ۰/۰۰۶ مول در لیتر است. زمان نیمه واکنش (t_{۱/۲}) برابر با ۳۰ ثانیه می‌باشد.

الف) ثابت واکنش را حساب کنید.

ب) سرعت را در لحظه شروع واکنش محاسبه نمایید.

ج) زمان لازم برای اینکه ۹۹/۹ درصد واکنش انجام شود چیست؟
تمرین (۱۱-۲۶) زمان نیمه واکنش (t_{۱/۲}) برای واکنش درجه اول ۱۰۰ ثانیه می‌باشد. زمان لازم برای اینکه ۹۰ درصد واکنش انجام شود چیست؟

تمرین (۱۱-۲۷) ماده مشخص A با مولکولهای B به تعداد مساوی مخلوط شده‌اند، پس از ۱۰۰ ثانیه نصف مولکولهای A وارد در عمل

شیمی عمومی

دکتر علی افضل صمدی

نشر نی

بخش دوازدهم

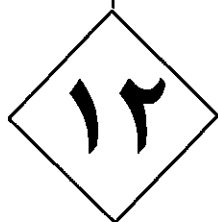
شیمی توصیفی عناصر

چاپ دوم به صورت اینترنتی و رایگان

بهمن ماه ۱۳۸۸

شیمی توصیفی عناصر

۵۸۷	۱۲-۱ ساختار Sn
۵۸۷	الف) هیدروژن
۵۸۷	ب) عناصر گروه IA
۵۹۷	پ) عناصر گروه II A (فلزات قلیلی خاکی)
۶۰۲	۱۲-۲ ساختار Pn
۶۰۲	الف) عناصر گروه AIII
۶۱۰	ب) عناصر گروه A VI
۶۱۷	پ) عناصر گروه AV
۶۲۷	ت) عناصر گروه A IV
۶۳۲	ث) عناصر گروه A IIV
۶۳۷	ج) عناصر گروه A IIV
۶۴۱	۱۲-۳ ساختار dn
۶۴۶	عناصر گروه B III
۶۴۷	عناصر گروه B VI
۶۴۸	عناصر گروه B V
۶۴۹	عناصر گروه B IV
۶۵۰	عناصر گروه B IIV
۶۵۲	عناصر گروه B IIV
۶۵۷	عناصر گروه B IIV (کبالت)
۶۵۷	عناصر گروه B IIV (نیکل)
۶۵۸	عناصر گروه B IIV خانواده پلاتین
۶۵۹	عناصر گروه B I مس، نقره و طلا
۶۶۲	عناصر گروه B II روی، کادمیم و جیوه



شیمی توصیفی عناصر

۱۲-۱ ساختار $n S$

۱۲-۲ ساختار $n P$

۱۲-۳ ساختار $n d$

مقدمه: در فصل دوم خواص تناوبی عناصر بررسی شد و متوجه شدیم که عناصر متعلق به هر ستون از جدول تناوبی صفات مشترکی دارند که مشتق از ساختار الکترونی قشر خارجی آنها است. لذا بررسی و مقایسه خواص شیمیایی عناصر در هر گروه و یکی بعد از دیگری براساس افزایش تعداد الکترونها در قشر ظرفیت، مطالعه و شناسایی آنها را راحت تر کرده و به خاطر سپردن صفات مشترک مبتنی بر آرایش عناصر منطقی تر از یادگیری خواص فردی آنها است.

در این فصل عناصر جدول تناوبی را به سه دسته تقسیم نموده خواص شیمیایی تناوبی آنها را جداگانه مورد مطالعه قرار می دهیم. دسته اول شامل عناصری با الکترونهای قشر ظرفیتی ns دسته دوم عناصری با قشر الکترونی np و بالاخره دسته سوم عناصری که در آنها اربیتالهای d قبل از اربیتالهای p ی تراز بعدی پر می شود که به آنها عناصر واسطه گویند. در این دسته بندی ها سه مسئله مهم را همیشه باید به خاطر داشت، اول آنکه اصولاً به خاطر ابعاد کوچک اتمهای سردهسته هر گروه (مثلاً لیتیم (Li) برای گروه اول و برلیم (Be) برای گروه دوم) به طور قابل ملاحظه خواصی متفاوت از سایر عناصر هم گروه خود نشان می دهند. و هیدروژن که آرایش 1s دارد، کاملاً متفاوت از عناصر گروه اول است و به همین دلیل ما آنرا جداگانه مورد مطالعه قرار می دهیم.

1 1,0 H hydrogene			
3 6,9 Li lithium	4 9,0 Be béryllium	5 10,8 B boze	6 12,0 C carbone
11 23,0 Na sodium	12 24,3 Mg magnésium	13 27,0 Al aluminium	14 28,1 Si silicium

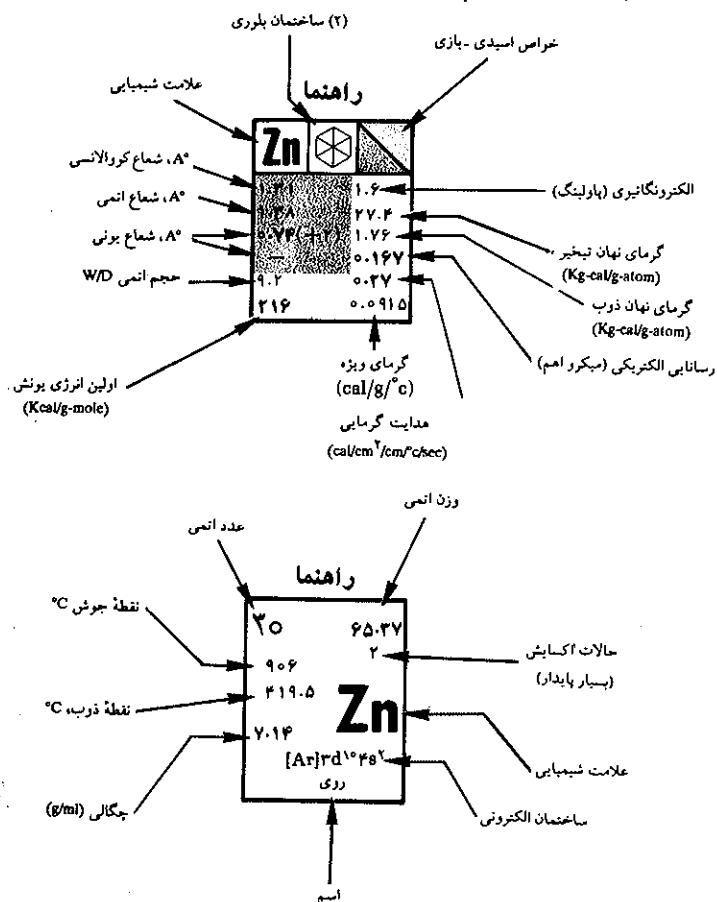
دوم آنکه عناصری که ارب و ار در جدول تناوبی نسبت به هم قرار گرفته اند به خصوص برای عناصر گروههای ۲ و ۳ سمت چپ جدول تناوبی خواص شیمیایی نزدیک به هم دارند. بدین ترتیب می توانیم پیش بینی کنیم که لیتیم مشابه منیزیم و یا برلیم نظیر آلومینیم و یا بور شباهتی با سیلیسیم دارد.

سوم آنکه براساس الکترون خواهی الکترونگاتیوی می توان بسیاری از خواص عناصر را پیش گویی نمود. در جدول الکترون خواهی پاولینگ مشاهده می شود که فلزات بیشتر از همه عناصر تمایل به جذب الکترون دارد. و عنصر سزیم (Cs) کمترین و همانطور که در فصل دوم گفته شد بر همین اساس می توان عناصر را به دو گروه کاملاً متمایز از یکدیگر دسته بندی نمود. عناصر فلزی در سمت چپ و عناصر غیرفلزی در سمت راست جدول تناوبی قرار می گیرند. هیدروژن وضعیت حد واسطه را دارد و این نیز دلیل دیگری برای مطالعه مستقل هیدروژن از سایر عناصر است. بنابراین مطالعه خود را براساس جدول پاولینگ نمایش داده شده در جدول (۱-۱۲) ادامه می دهیم. عناصر طبیعی دسته اول شامل گروه IA و IIA و دسته دوم IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA می باشند و بالاخره دسته سوم شامل عناصر واسطه که بوسیله اعدادی با اندیس B مشخص می شوند.

ns		ns np										ns np						
H 2,2																	He	
Li 1,0	Be 1,5											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne	
Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,2	Ar	
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	Kr	
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,3	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	T 2,5	Xe	
Cs 0,7	Ba 0,9	La 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2	Rn	

جدول (۱-۱۲) جدول نسبی الکترون خواهی الکترون گاتیری پاولینگ فلزات از غیر فلزات بوسیله خط سیاه ضخیم جدا شده اند.

مشخصات شیمی فیزیکی (نقطه ذوب، نقطه جوش، شعاع یونی و ...) هر گروه در حاشیه سمت چپ صفحه قبل از مطالعه شیمی توصیفی هر گروه داده می شود و راهنمای آنها را در شکل (۱-۱۲) داده ایم.



شکل (۱-۱۲) راهنمای جدول تناوبی عناصر

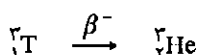
H	
۲.۰۱	۰.۱۰۸
۰.۰۰۱۴	—
۱۴.۱	۰.۰۰۰۴
۳۱۳	۳.۴۵
۱	۱.۰۰۷۹۷
-۲۵۲.۷	۱
-۲۵۹.۲	H
۰.۰۰۷۱	s ^۱
هیدروژن	

راهنما در شکل (۱۲-۱) در آغاز این فصل داده شده است.

۱۲-۱ ساختار nS

الف) هیدروژن

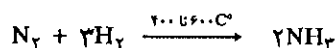
هیدروژن فراوانترین عنصر موجود در عالم است، ۷۵ درصد جرم جهان از هیدروژن و ۲۴ درصد از هلیوم تشکیل شده است. هیدروژن سه ایزوتوپ دارد، هیدروژن سبک ${}^1\text{H}$ ، دوتریم یا ${}^2\text{D}$ ، و تریتیم ${}^3\text{T}$. ایزوتوپ اخیر ناپایدار و نیمه عمری معادل با ۱۲/۳ سال دارد که با انتشار پرتو β^- تبدیل به ایزوتوپ سبک هلیوم ${}^3\text{He}$ می شود.



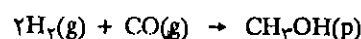
دوتریم یا هیدروژن سنگین به نسبت ۰/۰۲ درصد همراه با هیدروژن طبیعی وجود دارد (یعنی از هر ۱۰ هزار اتم هیدروژن ۲ اتم آن دو تریم می باشد). وجود یک نوترون اضافی جرم آنرا دو برابر کرده بدون آنکه ساختار الکترونی و یا بار اتم تغییر نموده باشد. این اختلاف بسیار در جرم، امکان کاربرد دو تریم را برای تشخیص مکانیسم واکنشهای شیمی بخصوص در شیمی آلی به نحو بسیار جالبی به دست می دهد. در موقع سنتز یک مولکول با توجه به اینکه خواص شیمیایی دو تریم و هیدروژن سبک یکی است، می توان از مخلوط هیدروژنی که نسبت درصد دو تریم بیش از حد طبیعی دارد استفاده کرده و سپس محل دوتریم را در فراورده واکنش به کمک طیفسنجی جرمی مشخص نمود. در تشخیص چگونگی تشکیل برخی از مولکولهای آلی می توان از رادیو ایزوتوپ هیدروژن یعنی تریتیم نیز استفاده نموده و محل آنرا در مولکول به کمک پرتوزایی اش تشخیص داد.

هیدروژن با وجود آنکه فراوانترین عنصر طبیعی است ولی به علت جرم کمش در جو زمین به صورت آزاد وجود ندارد زیرا به علت سرعت متوسط بسیار بالای دی هیدروژن (H_2) از جو زمین گریخته و در فضا پراکنده می شود. در فصل اول نقش هیدروژن را در تولید سایر عناصر در فضا و در کهکشانها مطالعه نمودیم.

هیدروژن در صنعت مصرف بسیار دارد. در آمریکا سالانه ۰/۳ میلیون تن هیدروژن مصرف می شود (یک درصد از آن در سفینه های فضایی آمریکا به عنوان سوخت به کار برده می شود (۳۰۰ تن در هر پرواز) ۵۰ درصد از مصرف هیدروژن برای سنتز آمونیاک با واکنش:



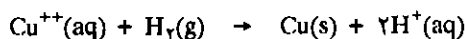
تحت فشار ۶۰۰ جو در حضور کاتالیزور آهن (Fe) به وسیله روش (Haber) است و نیز بخشی از هیدروژن برای تهیه متانول طبق واکنش:



تحت فشار و در حضور کاتالیزور، مصرف می شود. واکنش فوق در ۳۰۰ درجه سانتیگراد و فشار ۲۵۰ جو در حضور کاتالیزورهایی از قبیل روی، کروم، منگنز و آلومینیم اکسید، انجام می گیرد. از طریق متانول آلدئید فرمیک تهیه می کنند که در صنعت برای تولید پلاستیک و یا به کمک استیک اسید برای تهیه الیاف مصنوعی کاربرد دارد. مصرف دیگر متانول در خودروها همراه با بنزین است که احتراق بنزین را ملایم می نماید و اندیس اکتان را بالا می برد. این نوع بنزین را که فاقد سرب است بنزین سبز می نامند، زیرا محیط زیست را کمتر

از بنزین معمولی آلوده می‌کند.

در استخراج مس از سنگ معدن آن از هیدروژن استفاده می‌شود.



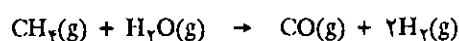
پتانسیل نرمال زوج H^+/H_2 طبق تعریف برابر صفر و پتانسیل نرمال زوج Cu^{++}/Cu برابر با ۰/۳۴ ولت است بنابراین پتانسیل نرمال واکنش معادل با ۰/۳۴۷ $\Delta\epsilon$ است. سنگ معدن مس متشکل از مس اکسید و مس سولفید را در سولفوریک اسید حل کرده از محلول صاف شده حاصل گاز هیدروژن عبور می‌دهند. تقریباً $\frac{1}{3}$ هیدروژن صنعتی تولید شده به مصرف این‌گونه صنایع که هیدرومتالورژی نام دارد می‌رسد. در صنایع مواد غذایی هیدروژن را برای تبدیل روغن نباتی مایع به روغن نباتی جامد مصرف می‌کنند.



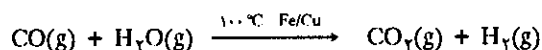
این واکنش در فشار ده جو و ۲۲۰ درجه سانتیگراد در حضور کاتالیزور نیکل انجام می‌گیرد و پیوند دو گانه کربن‌ها تبدیل به پیوند ساده می‌گردد. پیوند دو گانه در اسیدهای چرب مانع از چرخش مولکول شده و زنجیره اسید چرب انعطافی ندارد و بدین علت مولکولها حالت مایع دارند ولی برعکس موقعی که پیوند دو گانه به وسیله هیدروژنی از بین رفت انعطاف پذیری مولکول بیشتر شده و مولکولها در هم پیچیده و مجموعه متراکمی را به وجود می‌آورند.

۱۱) تهیه صنعتی هیدروژن:

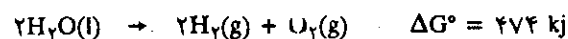
قسمت اعظم هیدروژن مصرفی در صنعت از کراکینگ هیدروکربورهایی با جرم کم در حضور بخار آب و کاتالیزور به دست می‌آید.



این واکنش در ۸۰۰ درجه سانتیگراد و در مجاورت کاتالیزور نیکل انجام می‌گیرد. در مرحله بعدی منوکسید کربن در مجاورت بخار آب و کاتالیزورهای آهن و مس در صد درجه سانتیگراد مبدل به دیوکسید کربن و هیدروژن می‌شوند.



هیدروژن را نیز از الکترولیز محلول نمک طعام و یا آب تهیه می‌کنند. البته در حال حاضر این روش فقط در مناطقی که نیروی الکتریکی کم خرج به دست می‌آید از نظر اقتصادی صرف دارد. در حال حاضر شیمی‌دانها بر روی واکنش تجزیه آب به کمک پرتوهای خورشیدی تحقیق می‌کنند.



یکی از روشهای پیشنهاد شده عبارتست از تهیه سلولهای خورشیدی وسیع و تهیه الکتریسته در مناطقی با آفتاب فراوان و سپس تجزیه آب به وسیله الکتریسته است. روش دیگر عبارت از متمرکز کردن نور خورشید به وسیله آینه‌های متعدد و وسیع در کانونهایی به صورت کوره که در آن بخار آب با درجه حرارت بسیار بالا تهیه می‌شود که سرانجام منجر به تجزیه آب می‌گردد. مخلوط حاصل را باید سریعاً سرد نمود تا گازها نتوانند دوباره با هم

ترکیب شوند. بالاخره جدیدترین روشی که اخیراً شیمیدانها و بخصوص محققین فرانسوی مشغول آن هستند، کاربرد پرتوهای فوایدش خورشیدی برای شکستن مستقیم مولکول آب در حضور کاتالیزور مناسب است که تا اندازه‌ای موفق هم شده‌اند. اگر روش دقیق صنعتی این پدیده که در واقع عبارت از تبدیل مستقیم پرتوهای خورشیدی به انرژی شیمیایی است پیاده شود، آینده بشریت از نظر انرژی تا حدی تأمین خواهد شد.

به هر صورت تا زمانی که قیمت مواد نفتی با سیاست‌ها و اعمال نفوذ کشورهای قدرتمند پایین نگه داشته می‌شود هیچ کدام از روشهای تهیه هیدروژن قابل رقابت با تهیه آن از هیدروکربورها نخواهد بود.

(b) خواص اختصاصی هیدروژن

حجم کوچک اتم هیدروژن امکان مهمترین پیوند بین مولکولی را به نام پیوند هیدروژن به او داده است (به فصل سوم پیوند هیدروژن مراجعه شود)

حجم بسیار کوچک کاتیون هیدروژن ($\frac{1}{1836}$ حجم اتم خنثی) خواص بخصوصی به آن داده که به صورت قویترین اسید در ترکیب با مولکول آب به نام هیدرونیوم و یا در ترکیب با آمونیاک به صورت یون آمونیم (NH_4^+) ظاهر می‌شود و این بخش مهمی از علم شیمی را به خود اختصاص داده است (در فصل هشتم مفصل درباره آن صحبت شد).

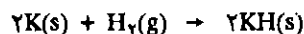
(c) چند ترکیب مهم از هیدروژن

همان‌طور که در آغاز گفته شد هیدروژن تشکیل دهنده عالم است ستارگان و کهکشانها از هیدروژن به نسبت ۷۵ درصد تشکیل یافته‌اند، عناصر و ترکیباتی که در روی زمین یافت می‌شوند نتیجه پیوست اتمهای هیدروژن در ستارگان غول پیکر است. سیاراتی نظیر زمین که در اطراف ستارگانی چون خورشید در حرکتند از خاکستر ستارگان غول پیکر تشکیل یافته‌اند. صد تا دویست هزار میلیارد در میلیارد (10^{23}) ستاره نظیر خورشید و حتی بمراتب بزرگتر از آن در جهان وجود دارد که اطراف آنها سیاراتی نظیر منظومه شمسی در حرکتند. طیف نوری و یا طیف پرتو X این ستارگان امکان محاسبه نسبتاً دقیق فراوانی هیدروژن را در جهان به ما داده است. و اما در سیاره زمین هیدروژن به صورت ترکیب با اکسیژن به مقدار بسیار یافت می‌شود. بشر تا کنون توانسته بیش از ۶ میلیون مولکول آلی را بشناسد که در تمام آنها هیدروژن و کربن تشکیل دهندگان اصلی می‌باشند. هیدروژن با کلیه عناصر جدول تناوبی به استثناء گازهای نادر به صورت ترکیبات چند عنصری نظیر H_2SO_4 ، یا هیدروکسیدها و یا مولکولهای هیدراته وجود دارد. این ترکیبات را در ضمن تشریح خواص هر گروه از عناصر مورد مطالعه قرار خواهیم داد. در اینجا فقط به ذکر ترکیباتی متشکل از دو عنصر یعنی هیدروژن و عنصری دیگر اکتفا می‌کنیم.

ترکیبات دوتایی هیدروژن معمولاً به سه دسته تقسیم شده‌اند، ترکیبات نمکی با آرایش یونی، ترکیبات مولکولی و بالاخره ترکیبات فلزی. هیدروژن با عناصر واقع در ستونهای IA و IIA ترکیبات دوتایی نمکی به وجود می‌آورد که در آنها هیدروژن به صورت آنیون H^- است. با عناصر IIIA تا VIIA ترکیباتی با پیوند کووالانسی تشکیل می‌دهد و بالاخره با عناصر واسطه ترکیبات فلزی تولید می‌کند.

(d) ترکیبات نمکی:

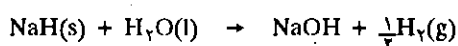
ترکیبات نمکی معمولاً از اتحاد فلزات قلیایی و قلیایی خاکی که بسیار الکتروپوزیتیو هستند با هیدروژن به وجود می آیند نظیر



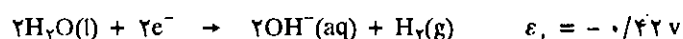
این ترکیبات جامداتی هستند سفید رنگ و با نقطه ذوب بالا که در آنها آنیون H^- در تمام شبکه بلوری (شبیه شبکه سدیم کلرید) در مکانهای مشخص قرار گرفته است. در یون H^- تنها یک پروتون اثر بسیار مختصری بر روی دو الکترون دارد. شعاع یونی H^- تابع کاتیون همراه آن می باشد. و در هر صورت شعاع یونی بین $1/81 \text{ \AA}$ تا $1/36 \text{ \AA}$ است. تمایل شدید به ازدست دادن این الکترون اضافی به حدی است که هیدریدهای فلزی قوی ترین کاهنده ها را تشکیل می دهند زیرا پتانسیل استاندارد



است. قدرت کاهندگی هیدریدها نظیر قدرت کاهندگی فلز سدیم است زیرا پتانسیل نرمال H_2/H^- نزدیک به پتانسیل نرمال Na^+/Na می باشد. هیدریدهای فلزی به محض تماس با آب آنرا کاهش داده و گاز هیدروژن تولید می کنند.



پتانسیل نرمال زوج H_2O/OH^- معادل با:



با معکوس نمودن زوج H_2/H^- و جمع جبری دو واکنش فوق پتانسیل نرمال واکنش مجموع عبارت از:

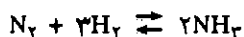
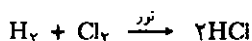


$$\Delta \epsilon_s = 2/25 - 0/42 = 1/73 \text{ ولت}$$

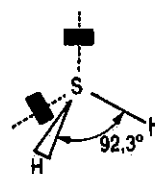
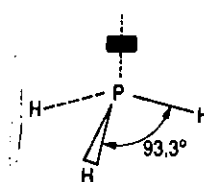
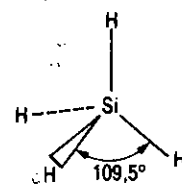
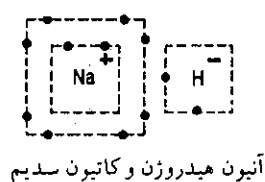
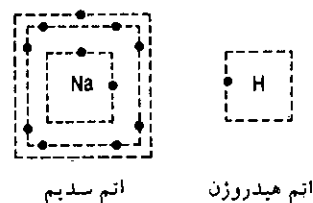
(e) ترکیبات مولکولی:

این ترکیبات از پیوند هیدروژن با یک غیرفلز نظیر هالوژنها، کربن، اکسیژن و ازت به وجود می آید. در غالب اوقات مولکولها حالت گازی دارند نظیر CH_4 , NH_3 , HCl
 $CH \equiv CH$, $CH_2=CH_2$, CH_3-CH_3

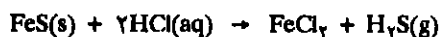
ترکیبات مولکولی هیدروژن غالباً به وسیله سنتز مستقیم حاصل می شوند نظیر هیدروکلریک اسید که سنتز و مکانیسم آن در فصل یازدهم مطالعه شد و یا آمونیاک که



در موقع مطالعه ازت شرایط ترمودینامیکی سنتز آن داده خواهد شد. ترکیبات مولکولی دیگر را می توان با عمل پروتن دادن (Protonation) و یا انتقال پروتن به باز برونستد نظیر S^{2-} به دست آورد.



آرایش سه نمونه هیدرید مولکولی و زاویه پیوند آنها



مثال دیگر پروتون دادن به آنوین کاربید مثلاً در کلسیم کاربید است:



اسیدهای فرار را نیز می‌توان به همین صورت تهیه کرد.



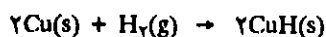
در جدول (۱۲-۲) انتالپی تشکیل و انرژی آزاد نرمال برخی از هیدریدهای مولکولی داده شده است.

BH ₃ Not stable, simplest hydride is B ₂ H ₆	XH _n ΔG _f ^o (kJ/mol) ΔH _f ^o (kJ/mol)			
	CH ₄ -50.6 -74.9	NH ₃ -17 -46.0	H ₂ O -228 -242	HF -273 -271
	SiH ₄ +52.3 +33	PH ₃ +12.9 +5.4	H ₂ S -33.6 -20.6	HCl -95.4 -92.5
	GeH ₄ +117 +90.4	AsH ₃ +68.9 +66.4	H ₂ Se +62.3 +76	HBr -53.1 -36
		SbH ₃ +148 +145	H ₂ Te +138 +154	HI +1.3 +26

جدول (۱۲-۲) انتالپی و انرژی آزاد تشکیل استاندارد برخی از هیدریدهای مولکولی، درمورد هیدریدهای پایدار این ارزش مقادیر منفی دارند.

۲) هیدریدهای فلزی:

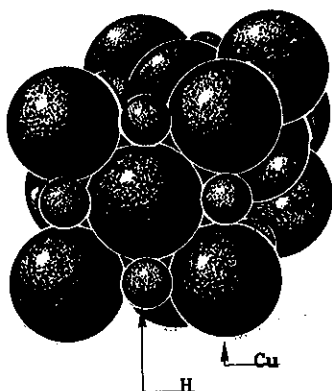
این دسته از ترکیبات رسانای الکتریسیته و گرما می‌باشند و به همین دلیل آنها را هیدرید فلزی گویند. تعداد اتمهای هیدروژن در هیدریدهای فلزی متغیر می‌باشد. اتمهای هیدروژن حفره‌های بین شبکه‌ای را اشغال می‌کنند.



و چون این هیدریدها در اثر حرارت به سهولت مولکول دی هیدروژن آزاد می‌سازند لذا آنها را به عنوان مخزن هیدروژن برای حمل و نقل به کار می‌برند.

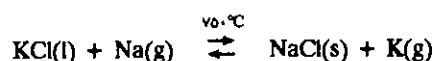
ب) عناصر گروه IA

عناصر این گروه را قلیایی نامیده‌اند زیرا اکسید آنها با آب قلیا یا محلول بازی بسیار قوی تولید می‌کند. ساختار الکترونی قشر خارجی آنها nS¹ می‌باشد که در آن n تناوب را مشخص می‌کند. این عناصر از تناوب دوم با لیتیم شروع و به تناوب هفتم فرانسیم ختم می‌شوند.



در هیدرید فلزی اتمهای هیدروژن در بین شبکه محلهای خالی را اشغال می‌کنند.

مشخصات شیمی فیزیکی آنها در جدول حاشیه داده شده است با مراجعه به شکل راهنما (۱۲-۱) می‌توانید صفات عمومی آنها را با یکدیگر مقایسه کنید و مشاهده خواهید کرد که خواص شیمی فیزیکی آنها تابع تمایل آنها به از دست دادن الکترون فرد قشر ظرفیتی است. تمام عناصر این گروه به راحتی اکسید می‌شوند و به همین دلیل هیچ کدام از آنها در طبیعت به صورت عنصر خالص یافت نمی‌شوند. برای جدا نمودن آنها از ترکیباتشان باید مواد کاهنده بسیار قوی به کار برد. فلز خالص به وسیله الکترولیز نمکهای مذاب آنها به دست می‌آید. پتاسیم را می‌توان از اثر بخارات سدیم در ۷۵۰ درجه سانتیگراد بر روی پتاسیم کلرید مذاب به دست آورد.



با وجود آنکه پتاسیم اکسنده‌تر از سدیم است و عملاً می‌بایستی واکنش از راست به چپ انجام گیرد ولی تنها به دلیل آنکه پتاسیم فرارتر از سدیم است واکنش از چپ به راست انجام می‌گیرد اغلب عناصر این گروه فلزاتی نرم می‌باشند، لیتیم از همه سخت تر است با این وجود از سرب نرم تر می‌باشد. نقطه جوش، نقطه ذوب و اولین انرژی یونش آنها با افزایش عدد اتمی کاهش می‌یابد.

برخی از آلیاژهای سدیم و پتاسیم در شرایط عادی مایع می‌باشند، زیرا اتمهای آنها نمی‌توانند شبکه فلزی فشرده‌ای را تشکیل دهند به ناچار ساختاری مشابه مایعات دارند. این آلیاژها به عنوان خنک کننده در برخی از نیروگاههای اتمی به کار برده می‌شوند، زیرا رسانایی گرمایی آنها بسیار بالاست و به وسیله پرتوهای حاصل از عناصر پرتوزا تخریب و تجزیه نمی‌شوند.

عنصر لیتیم تا اواسط قرن بیستم مصرفی نداشت، از سال ۱۹۵۰ تاکنون از آن به عنوان ماده سوخت در بمب‌های هیدروژنی (Thermonucléaire) استفاده می‌شود در بخش مربوط به شیمی هسته‌ای درباره آن صحبت خواهیم کرد.

چون اولین انرژی یونش این فلزات بسیار پایین است لذا با مقدار جزئی انرژی، الکترون از دست داده و در ترکیبات به صورت یون وجود دارند. و به همین دلیل کاهنده‌های بسیار قوی می‌باشند پتانسیل نرمال زوج‌های آنها M^+/M در جدول (۱۲-۳) داده شده است.

Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
-۳/۰۵	-۲/۷۱	-۲/۹۳	-۲/۹۳	-۲/۹۲	-۲/۹۲

جدول (۱۲-۳) پتانسیل نرمال عناصر قلیایی، E° بر حسب ولت

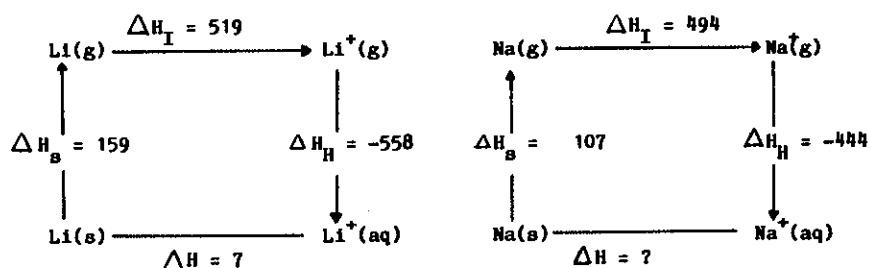
در حالت کلی پتانسیل نرمال عناصر از بالا به پایین در ستونهای جدول تناوبی نزولی یعنی قاعداً پتانسیل نرمال زوج Li^+/Li می‌بایستی از زوج Na^+/Na کمتر باشد، ولی برعکس عنصر لیتیم کاهنده‌ترین عنصر جدول است. غیر طبیعی بودن برخی از عناصر که غالباً در تناوب دوم دیده می‌شود به علت حجم کوچک اتمهای سر دسته گروها می‌باشد. غیر طبیعی بودن پتانسیل نرمال زوج Li^+/Li را می‌توان به کمک قوانین ترمودینامیک و دوره هس با مقایسه با زوج Na^+/Na توجیه کرد. اگر منظور محاسبه کمی پتانسیل الکترودها باشد می‌توان این دوره را بر حسب انرژی آزاد و به کمک رابطه $\Delta G = -nF\Delta E$ به دست آورد

IA

۲	۶.۹۳۹	۱	۱۳۳.۰	۱۰۸.۰	۰.۵۳	s^2s^1	لیتیم
۱۱	۲۲.۹۹۹۸	۱	۸۹.۹	۹۷.۸	۰.۹۷	$[Ne]s^1$	سدیم
۱۹	۳۹.۹۶۲	۱	۷۶.۰	۶۳.۷	۰.۸۶	$[Ar]s^1$	پتاسیم
۳۷	۸۵.۴۷	۱	۶۸.۹	۳۸.۹	۱.۰۵۳	$[Kr]s^1$	روبیوم
۵۵	۱۳۲.۹۰۵	۱	۶۹.۰	۲۸.۷	۱.۰۹۰	$[Xe]s^1$	سزیم
۸۷	(۲۲۳)	۱	—	(۲۷)	—	$[Rn]s^1$	فرانسیوم

راهنما در شکل (۱۲-۱) در آغاز این فصل داده شده است.

و ثابت نمود که چرا پتانسیل زوج Li^+/Li پایین تر از Na^+/Na است. ولی توجیه کیفی این مسئله به سادگی با توجه به تغییرات آنتالپی که نقش اساسی در این پدیده دارد میسر می باشد. لذا در اینجا منحصراً با استفاده از جدولهای فصل دهم و جدولهای ضمیمه کتاب دوره هس را برای زوج Li^+/Li و Na^+/Na رسم نموده و غیرطبیعی بودن زوج لیتیم را توجیه می کنیم.



شکل (۱۲-۲) دوره هس برای آبپوشی (هیدراتاسیون) یونهای Li^+ و Na^+ در این شکل ΔH_s عبارتست از آنتالپی تصعید، ΔH_I آنتالپی یونش و ΔH_H آنتالپی آبپوشی بر حسب KJ/mol.

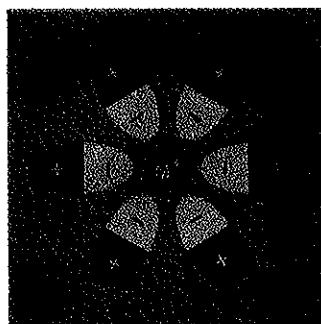
ΔH مجهول یعنی آنتالپی آبپوشی مستقیم از جمع جبری آنتالپیهای دیگر به دست می آید.

$$\Delta H = \Delta H_s + \Delta H_I + \Delta H_H$$

$$\Delta H(\text{Li}) = 159 + 519 - 558 = 120 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H(\text{Na}) = 107 + 494 - 444 = 157 \text{ kJ/mol}$$

هیدراتاسیون کاتیون M^+ در آب



می بینیم که برای تشکیل یون آبپوشیده لیتیم $\text{Li}^+(\text{aq})$ مقدار ۱۲۰ کیلوژول بر مول فقط انرژی لازم است و حال آنکه برای تشکیل یون آبپوشیده سدیم $\text{Na}^+(\text{aq})$ مقدار انرژی لازم بیشتر است (۱۵۷ کیلوژول بر مول) با توجه به اعداد موجود در شکل (۱۲-۲) می بینیم که آنتالپی تصعید و انرژی یونش سدیم کمتر از مقادیر مربوط به لیتیم می باشند و این کاملاً طبیعی است و از وضعیت ساختار الکترونی عناصر تبعیت می کند و تنها دلیل غیر طبیعی بودن لیتیم، آنتالپی آبپوشی اش است که بسیار متفاوت از سدیم است. قدر مطلق این اختلاف ۱۱۴ کیلوژول است و علت آن کوچکی کاتیون Li^+ است که عمل آبپوشی آن گرماتر از آبپوشی کاتیون بزرگ سدیم می نماید. با توجه به این استدلال و محاسبه دلایل ترمودینامیکی عدم پیروی برخی از عناصر سرستونهای جدول تناوبی از قواعد کلی ساختار الکترونی عناصر توجیه می شود. با استفاده از جدولهای کتاب همین محاسبات را در مورد زوجهای K^+/K و Li^+/Li و یا عناصر گروه دوم و سوم جدول تناوبی می توانید انجام دهید.

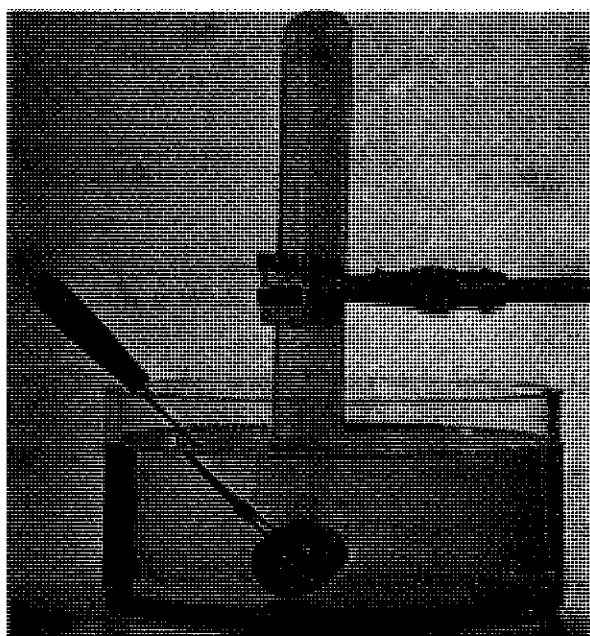
۸ واکنش عناصر گروه IA با آب و آمونیاک:

همانطور که قبلاً دیدیم ارزشهای ترمودینامیکی به طور مطلق توجیه کننده شدت واکنشها نمی باشد ولی در هر صورت تمام عناصر قلیایی آب را کاهیده و هیدروژن تولید می کنند و مبدل به هیدروکسید می شوند.



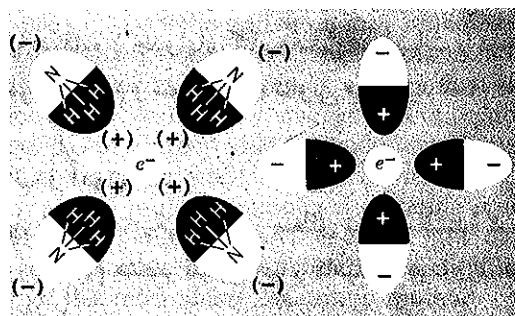
شدت واکنش از بالا به پایین ستون تصاعدی است. واکنش روییدیم (Rb) و سزیم (Cs) با آب انفجاری است. واکنش پتاسیم با آب به شدتی است که هیدروژن متصاعده مشتعل می‌شود. سدیم با آب با شدت ترکیب می‌شود ولی نه به اندازه پتاسیم، لیتیم به آهستگی با آب ترکیب می‌شود. در شکل (۱۲-۳) تهیه هیدروژن به وسیله واکنش سدیم بر روی آب را در آزمایشگاه نمایش می‌دهد.

انحلال فلزات قلیایی در آمونیاک مایع همراه با اکسید شدن فلز قلیایی و ظهور رنگ آبی



شکل (۱۲-۳) اثر سدیم بر روی آب و تولید گاز هیدروژن

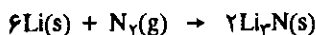
متماثل به بنفش در محلول است. اختلاف واکنش در آمونیاک با انحلال در آب در این است که، الکترون آزاد شده حفره‌هایی را در داخل مجموعه چند مولکول آمونیاک اشغال کرده و محلول فلز و آمونیاک به وجود می‌آورند. گشتاور دو قطبی مولکول آمونیاک بیشتر می‌گردد. محلول حاصل کاهنده بسیار فعالی است. موقعی که غلظت فلز در آمونیاک مایع اضافه می‌شود، رنگ محلول از آبی به برنز متمایل می‌گردد و رسانایی الکتریکی مشابه فلزات مایع به وجود می‌آید. شکل (۱۲-۴) وضعیت الکترون آزاد شده در آمونیاک مایع را نمایش می‌دهد.



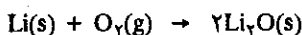
شکل (۱۲-۴) انحلال الکترون آزاد شده به وسیله سدیم در آمونیاک

(b) واکنش با عناصر غیرفلزی:

تمام فلزات قلیایی با اغلب غیرفلزات ترکیب می‌شوند با وجود این درمورد ازت فقط لیتیم با آن ترکیبی ایجاد می‌کند.



موقعی که فلز قلیایی مستقیماً با اکسیژن ترکیب می‌شود، فراورده اصلی بر حسب عدد اتمی صعودی فلز متفاوت است. کاتیونهای کوچک اکسید معمولی و آنیون O^{2-} به وجود می‌آورند مثلاً:



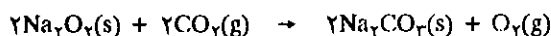
کاتیونهای بزرگتر پراکسید و سوپر اکسید تولید می‌کنند. لیتیم اکسید سفید رنگ، سدیم پراکسید زرد پریده و پتاسیم سوپراکسید زرد رنگ است.



پتاسیم سوپراکسید پارامغناطیس می‌باشد. معمولاً آنرا برای تصفیه هوا در محیط‌های بسته به کار می‌برند. واکنش آن عبارت از جذب گاز CO_2 موجود در فضا و تولید اکسیژن است.



قسمت اعظم پتاسیم تولید شده در جهان به این مصرف می‌رسد. سدیم پراکسید نیز همین واکنش را دارد با این تفاوت که اکسیژن کمتری تولید می‌نماید.

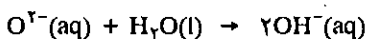


لیتیم پراکسید نیز همین واکنش را تولید می‌کند و چون جرم اتمی لیتیم به مراتب کوچکتر است بنابراین در جرم مساوی راندمان تولید اکسیژن آن بیشتر خواهد بود. و به همین دلیل در سفینه‌های فضایی از آن برای تولید اکسیژن و جذب CO_2 متصاعده از بازدم فضاورد استفاده می‌کنند.

اکسید فلزات قلیایی غیر از لیتیم را مستقیماً از ترکیب فلز با اکسیژن به دست نمی‌آورند و بلکه از تجزیه کربنات آنها در حرارت تهیه می‌کنند.



یون O_2^{2-} در اکسید فلزات قلیایی باز برونستد بسیار قوی است به نحوی که انحلال آن در آب همراه با تولید سریع OH^- است و حتی در هوای مرطوب اکسید این عناصر آب بخود جذب کرده و مبدل به هیدروکسید می‌شود.



ترکیبات لیتیم به علت کوچکی کاتیون آن بسیار متفاوت از سایر ترکیبات عناصر گروه IA می‌باشد و شباهت بسیار با منیزیم که در جدول تناوبی به صورت آریب نسبت به آن واقع شده است دارد. به علت کوچکی حجمش قدرت قطبی کردن بسیار داشته و این سبب می‌شود که در ترکیبات گرایش به پیوند کووالانسی از خود نشان دهد و نیز به همین دلیل غالباً نمکهای لیتیم آبپوشیده می‌باشند.

در سنوات اخیر مقدار لیتیم مصرف شده در جهان به دلایل مختلف زیاد شده است.

3 Li lithium 6,9	
	12 Mg magnesium 24,3

کاربرد آن در باتری‌ها، تولید سرامیک، مواد روان کننده وسایل مکانیکی و بخصوص در پزشکی به صورت کربنات در دوزهای کم برای معالجه بیماریهای روانی از قبیل افسردگیهای روانی (Manic-depressive Syndrome) مصرف می شود.

(c) کلریدها:

در نمودارهایی که غالباً تعیین کننده مقدار تناژ مصرف سالانه ترکیبات معدنی است، سالهای متمادی سولفوریک اسید در رأس منحنی قرار داشت ولی اخیراً مقدار تناژ مصرف سدیم کلرید بیشتر شده است. سدیم کلرید را به طور طبیعی از معادن استخراج و یا از آب دریا به دست می آورند. الکترولیز سدیم کلرید مذاب گاز دی کلر و سدیم فلزی و الکترولیز محلول سدیم کلرید گاز دی هیدروژن، دی کلر و سدیم هیدروکسید تولید می کند (در فصل نهم به صورت معلومات عمومی روش الکترولیز سدیم کلرید را به وسیله دو پدیده فوق داده و درباره آن به اندازه کافی صحبت نمودیم).

حال می خواهیم بدانیم چرا آنقدر سدیم کلرید در آب دریا وجود دارد؟ غلظت یون Na^+ در آب دریا ۳۰ مرتبه بیشتر از غلظت K^+ است و حال آنکه در کره زمین فراوانی نسبی این دو عنصر تقریباً یکی است. سه عامل مهم مسئول فراوانی یون سدیم در آب دریا می باشد. اول آنکه یون K^+ حجیم تر از یون سدیم است و بزرگی این یون سبب شده که واکنشهای آن با مولکول آب از نوع (یون - دی پل) باشد و این خود سبب کم شدن قابلیت انحلال املاح پتاسیم شده است. دومین عامل این است که پیوند یونهای سدیم در ترکیبات معدنی ضعیف تر از پیوند یونهای پتاسیم است و همین سبب شده که یونهای سدیم از ترکیباتش جدا و به صورت محلول به اقیانوسها روی آورده و حال آنکه پتاسیم در خشکی ها باقی مانده است بخصوص در مناطقی که گیاهان وجود نداشته است در اثر خشک شدن آب دریا معادن سیلین (Sylvine) پتاسیم کلرید تشکیل شده است. سومین عامل مربوط به گیاهان روی زمین است. پتاسیم یکی از عناصر اصلی نمو گیاهان می باشد و نباتات روشهای انتخابی مؤثری برای جذب پتاسیم دارند. با وجود آنکه غلظت یون سدیم در آبی که اطراف ریشه آنها جریان دارد بیشتر است ولی گیاهان پتاسیم را جذب کرده و سدیم به صورت محلول در آنها باقی مانده که سرانجام به اقیانوسها ریخته می شود.



استخراج پتاسیم کلرید (Sylvine) از معدن سیلینیت (Sylvinit) واقع در آلزاس فرانسه.

یکی از خواص فیزیکی جالب عناصر قلیایی طیف نشری آنها است موقعی که تخلیه الکتریکی در بخار آنها ایجاد کنیم و یا یکی از نمکهای آنها را بر روی شعله چراغ گازی قرار دهیم، نمکهای لیتیم رنگ قرمز یاقوتی و نمکهای سدیم رنگ زرد درخشان و بالاخره پتاسیم رنگ بنفش ایجاد می کنند متأسفانه چون چاپ عکسهای رنگی قیمت کتاب را بالا می برد از دادن طیف این عناصر خودداری نمودیم.

(پ) عناصر گروه IIA (فلزات قلیایی خاکی)

تمام عناصر این گروه فلز می باشند و از نظر شیمیایی بسیار فعال هستند لذا به حال آزاد در طبیعت یافت نمی شوند. مشهورترین سنگ معدن برلیم (بریل Beryl) نام دارد که متشکل از بلورهای (3BeO , Al_2O_3 , 6SiO_2) است. گاهی این بلورها چندین تن وزن دارند. زمرد نوعی بریل است که رنگ سبز آن به علت ناخالصیهای از قبیل Cr^{3+} است.

منیزیم غالباً در آب دریا و سنگ معدن بنام دولومیت ($\text{CaCO}_3, \text{MgCO}_3$) (Dolomite) وجود دارد و نیز به صورت کلرید مضاعف با پتاسیم ($\text{MgCl}_2, \text{KCl}, \text{H}_2\text{O}$) بنام کارنالیت (Carnalite) وجود دارد. کلسیم و منیزیم جزو فراوانترین عناصر پوسته زمین می باشند.

کلسیم به صورت معادن وسیع گچ یا gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) و یا بصورت کربنات به اشکال بسیار متفاوت منجمله مرمر و لیمستون Limestone در طبیعت یافت می شود.

کلسیم و منیزیم جزو فراوانترین یونهای موجود در آب دریا می باشند (منیزیم سومین و کلسیم ششمین است).

کلسیم و منیزیم جزو مهمترین عناصر بیولوژیکی موجودات زنده هستند. استرانسیم و باریم غالباً به صورت سولفات و کربنات یافت می شوند. رادیم به صورت ناخالصی در سنگ معدن اورانیم پیچبلند (Pitchblende) وجود دارد و حاصل از تجزیه آن است. رادیوم نیز مانند اورانیم پرتوزا بوده و نیمه عمری معادل با ۱۶۲۲ سال دارد و در زنجیره تجزیه خانواده های اورانیم قرار گرفته است که در فصل مربوط به شیمی هسته ای درباره آن صحبت خواهیم کرد.

تنها منیزیم و برلیم به صورت فلز در صنعت تهیه و مصرف می شوند. سایر عناصر بسیار فعال هستند و نمی شود آنها را به صورت فلزی در شرایط عادی نگه داشت. در سنوات اخیر کاربرد برلیم و به علت چگالی پایین آن در صنعت ساختن موشک و سفینه های فضایی متداول شده است و نیز به خاطر خواص هسته ای آن به عنوان جدار خارجی دستگاههای تولید کننده پرتو X کاربرد دارد، زیرا تعداد الکترونها این فلز بسیار کم و پرتو X به راحتی از آن عبور می کند.

فلز برلیم خالص را به وسیله الکترولیز کلرید مذاب آن به دست می آورند. قسمت اعظم فلز به دست آمده را با مقدار بسیار مختصری مس مخلوط می کنند، اتمهای کوچک برلیم شبکه بسیار محکمی با مس خالص به وجود می آورند، از یک طرف مس رسانایی خود را حفظ می کند و از طرف دیگر آلیاژ مقاومت و سختی کامل دارد و به علاوه کاربرد این آلیاژ در دستگاههای برقی جرقه ایجاد نمی کند و به همین دلیل در پالایشگاههای مواد نفتی از آن استفاده می شود.

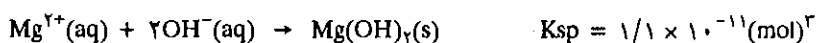
منیزیم فلز سفید رنگی مشابه نقره است. در مجاورت هوا به وسیله قشری از اکسید فلزی پوشیده شده است و به همین دلیل رنگ ظاهری آن خاکستری است و همین اکسید سطحی

IIA		IIA	
Be 		۴	۹۰.۱۲۲ ۲
	۱.۵ ۷۳.۹ ۲.۸ ۰.۲۵	۲۷۷۰ ۱۲۷۷	Be
۵.۰ ۲۱۵	۰.۲۸ ۰.۲۵	۱۰۸۵	s^2p^2 بریلیم
Mg 		۱۲	۲۴.۳۱۲ ۲
	۱.۲ ۳۲.۰۵۷ ۲.۱۴ ۰.۲۳۲	۱۱۰۷ ۶۵۰ ۱۰۷۴	Mg
۱۴.۰ ۱۷۶	۰.۲۸ ۰.۲۵	$[Ne]s^2$ منیزیم	
Ca 		۲۰	۴۰.۰۷۸ ۲
	۱.۰ ۳۹.۷۴ ۲.۱ ۰.۲۱۸	۱۴۴۰ ۸۴۸ ۱۰۵۵	Ca
۲۹.۹ ۱۴۱	۰.۳ ۰.۱۴۹	$[Ar]s^2$ کلسیم	
Sr 		۳۸	۸۷.۶۲ ۲
	۱.۰ ۳۳.۸ ۲.۱ ۰.۰۵۳۲	۱۳۸۰ ۷۶۸ ۲۰۶	Sr
۳۳.۷ ۱۳۱	— ۰.۱۷۶	$[Kr]s^2$ استرانسیم	
Ba 		۵۶	۱۳۷.۳۳ ۲
	۰.۹ ۳۵.۷ ۱.۸۳ ۰.۰۰۱۶	۱۶۴۰ ۷۱۴ ۳۰۵	Ba
۳۹ ۱۳۰	— ۰.۰۶۸	$[Xe]s^2$ باریم	
Ra 		۸۸	(۲۲۶) ۲
	۰.۹ ۲۷.۴ ۲.۴ — — —	— ۷۰۰ ۵۰۰	Ra
۴۵ —	— —	$[Rn]s^2$ رادیم	

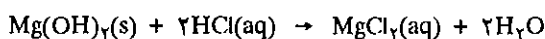
راهنما در شکل (۱-۱۲) در آغاز این فصل داده شده است.

مانع از اکسید شدن بقیه فلز می‌شود.

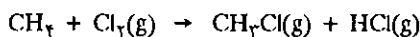
جرم حجمی (چگالی) بسیار کم ($\frac{2}{3}$ چگالی آلومینیم) دارد و در ساختن آلیاژهای سبک و مقاوم و به خصوص در صنعت هواپیما سازی به کار برده می‌شود. فلز خالص یا از الکترولیز نمکهای مذاب و یا از کاهش شیمیایی آنها به دست می‌آید. کاهش شیمیایی منیزیم بر روی دو لومیت در ۱۲۰۰ درجه و در حضور آلیاژ (فرو سیلیسم) انجام می‌گیرد، با وجود آنکه ثابت واکنش تعادلی کاهش منیزیم کوچکتر از واحد است ولی چون در این درجه حرارت منیزیم به وجود آمده به صورت بخار است و به سادگی از محیط عمل خارج می‌شود، پدیده تجزیه و کاهش به طور پیوسته ادامه پیدا می‌کند. در روش تهیه منیزیم به وسیله الکترولیز، از آب دریا استفاده می‌شود. اولین مرحله عبارت از رسوب دادن منیزیم هیدروکسید به وسیله آب آهک (کلیمس هیدروکسید) است:



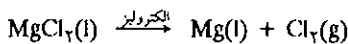
رسوب منیزیم هیدروکسید را صاف کرده و سپس آنرا در هیدروکلریک اسید حل می‌نمایند:



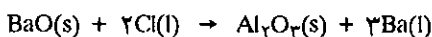
هیدروکلریک اسید را از اثر کلر (فراورده فرعی الکترولیز) بر روی گاز متان می‌توان تهیه کرد.



بالاخره منیزیم کلرید را خشک کرده و سپس به صورت مذاب الکترولیز می‌نمایند.

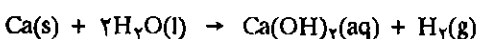


کلسیم، استرانسیم و باریم فلزی را هم می‌توان به روش الکترولیز املاح مذاب آنها و یا کاهش اکسید آنها به وسیله آلومینیم در حالت مذاب به دست آورد.



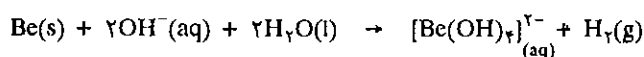
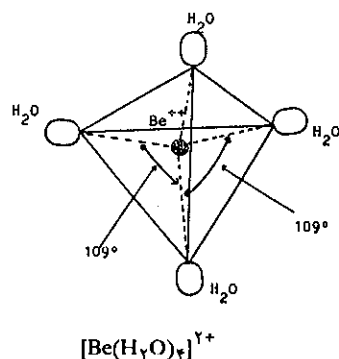
سه فلز نامبرده تا اندازه‌ای به وسیله قشری از اکسیدشان به طور سطحی محافظت می‌شوند، با وجود این در هوای مرطوب عمل اکسایش آنها با اکسیژن ممکن است منجر به اکسید شدن کامل فلز شود به ویژه در مورد باریم سرعت سوختن زیاد است، و این مسئله صنعت فلز کاری باریم را دشوار می‌نماید. از این فلزات بخصوص باریم در مواردی که می‌خواهند خلاء مطلق ایجاد کنند استفاده می‌شود.

عناصر قلیایی خاکی دو الکترون در اربیتالهای ns^2 دارند و انرژی یونش الکترون اول و حتی دوم آنها بسیار پایین و در نتیجه این عناصر بصورت کاتیون M^{2+} در شبکه بلورین ترکیباتشان وجود دارند. تمام عناصر گروه IIA به استثناء برلیم آب را کاهش می‌دهند. مثلاً:



ولی برلیم حتی اگر آنرا تا رنگ قرمز حرارت دهیم آب را کاهش نمی‌دهد و به وسیله قشر نازکی از اکسید پوشیده می‌شود (مانند آلومینیم) که مانع اکسایش آن می‌گردد. منیزیم را اگر گرم کنیم آب را کاهش داده و حال آنکه کلسیم و باریم در دمای عادی آب را کاهش می‌دهند.

جز برلیم پتانسیل زوجهای M^{++}/M با فاصله نسبی بسیار زیاد در زیر پتانسیل هیدروژن است و بنابراین تمام این فلزات یون هیدروژن را کاهش می‌دهد و هیدروژن آزاد می‌سازند ولی برلیم حتی با نیتریک اسید نیز عکس‌العملی نشان نمی‌دهد. زیرا نیتریک اسید قشری از اکسید در سطح آن ایجاد می‌نماید که مانع از اکسایش آن می‌شود. ولی برعکس تنها فلزی از این گروه است که مشابه آلومینیم در سدیم هیدروکسید در محلول آبی حل شده و مشخصات آمفوتری از خود نشان می‌دهد و طبق واکنش اسید و بازی لویس، برلیات تولید می‌کند.



یون Be^{2+} بسیار کوچک و بنابراین بسیار قطبی‌کننده است و مولکولهای آب را به خود جذب کرده کمپلکس $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ایجاد می‌کند. به علت قطبندگی یون Be^{2+} ترکیبات یونی برلیم بسیار سمی می‌باشند. تشکیل ترکیبی به صورت BeX_2 با کووالانسی از مشخصات ویژه برلیم است که متمایز از سایر فلزات این گروه می‌باشد.

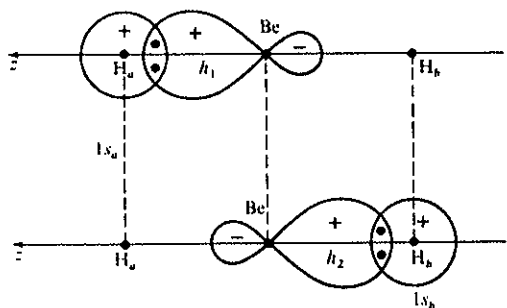
برلیم هیدرید به فرمول BeH_2 مثالی از اوربیتالهای مولکولی خطی است. دو اوربیتال هیبرید شده برلیم که از ترکیب خطی اوربیتالهای $2s$ و $2p$ حاصل شده‌اند h_1 و h_2 می‌باشند.

$$\begin{cases} h_1 = \frac{\sqrt{2}}{2} (2s + 2p_z) \\ h_2 = \frac{\sqrt{2}}{2} (2s - 2p_z) \end{cases}$$

پوشش این دو اوربیتال با اوربیتالهای $1s_a$ و $1s_b$ اتمهای هیدروژن، دو اوربیتال مولکولی (O.M) پیوندی σ را با تابع موج ψ_1 و ψ_2 به وجود می‌آورند.

$$\begin{cases} \psi_1 = \lambda_1 h_1 + \lambda_2 1s_a \\ \psi_2 = \lambda_1 h_2 + \lambda_2 1s_b \end{cases}$$

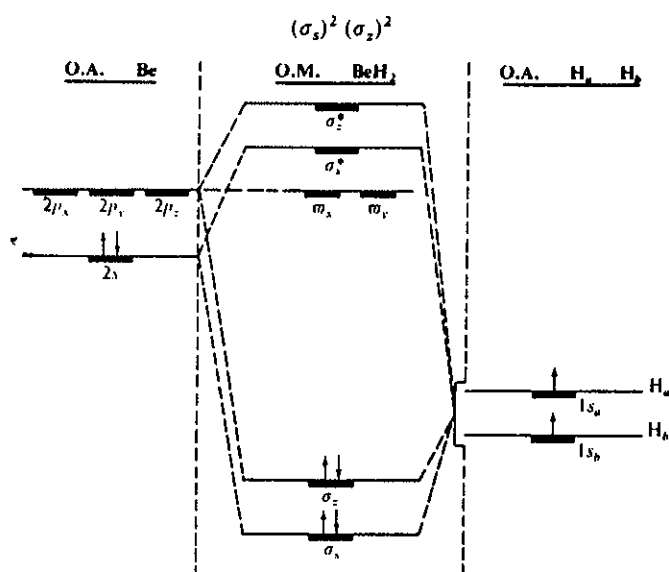
در شکل (۱۲-۵) همپوشانی اوربیتالهای هیبریدی sp را با اوربیتالهای اتمی نمایش داده‌ایم.



شکل (۱۲-۵) همپوشانی دو اوربیتال $1s$ اتمهای هیدروژن با اوربیتال sp برلیم

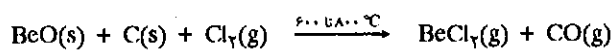
ترازهای انرژی اوربیتالهای پیوندی σ_s و σ_z و اوربیتالهای ضد پیوندی در مولکول BeH_2 در شکل (۱۲-۶) داده شده است.

همین آرایش خطی را در برلیم کلرید و فلوئورید می‌توان تشخیص داد. دو پیوند σ در مولکول به صورت $\text{H} \overset{\sigma}{-} \text{Be} \overset{\sigma}{-} \text{H}$ می‌باشند.

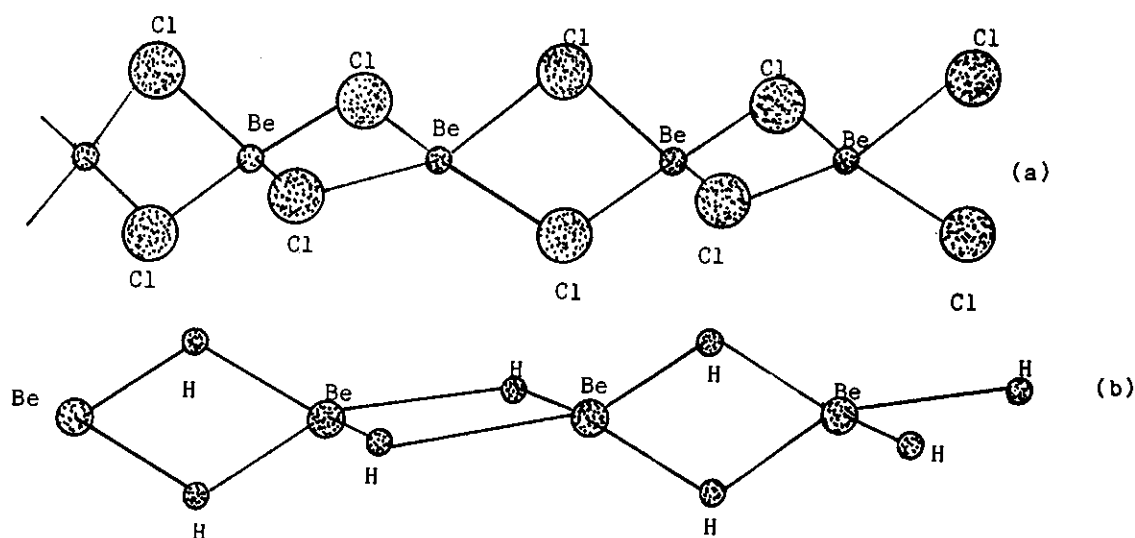


شکل (۶-۱۲) ترازهای انرژی در اوربیتال مولکولی BeH_2

برلیم دی کلرید را از اثر گاز کلر در حضور کربن در ۶۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد بر روی برلیم اکسید به دست می آورند.



BeCl_2 شبیه برلیم هیدرید (BeH_2) مانند اسید لويس عمل کرده و زوج الکترونهاي BeCl_2 مجاور را به خود گرفته و آرایش چهار وجهی BeX_2 به وجود می آورد که زنجیره ای از انگیزه های (موتیف) مشابه چهار وجهی تشکیل می دهد شکل (۷-۱۲).



شکل (۷-۱۲) آرایش BeCl_2 در (a) و آرایش BeH_2 در (b)

خواص اختصاصی ترکیباتی از عناصر گروه IIA را در جدول (۴-۱۲) داده و مطالعه عناصر این گروه را به این مختصر خلاصه می‌کنیم.

اکسید	MO	اکسید این عناصر از تجزیه کربنات آنها حاصل می‌شود که به شدت با آب ترکیب و هیدروکسید تولید می‌کند و خاصیت قلیایی بسیار زیاد دارند، به جز برلیم اکسید که خاصیت آمفوتر دارد، این اکسید در دماهای بسیار بالا نیز پایدار است.
هیدروکسید	M(OH) _۲	هیدروکسید آنها از اثر آب بر روی اکسیدشان و یا از رسوب دادن یکی از املاح آنها به وسیله سدیم هیدروکسید حاصل می‌شوند. هیدروکسید آنها (به جز برلیم) به مقدار جزئی در آب حل می‌شود. خاصیت قلیایی شدید دارند به جز برلیم هیدروکسید که آمفوتر است
کربنات	MCO _۳	اغلب آنها در دماهای بالا تجزیه شده اکسید و گاز کربنیک تولید می‌کنند
بی‌کربنات (هیدروژنوکربنات)	M(HCO _۳) _۲	در حالت جامد ناپایدار ولی قابلیت انحلال آنها در آب بیشتر از کربناتشان می‌باشد.
نیتрат	M(NO _۳) _۲	در اثر افزایش دما تجزیه شده گاز NO _۲ و O _۲ تولید می‌کنند. همه آنها در آب محلول می‌باشند.
نمک اسید قوی	MA _۲	املاح نمکی آنها بسیار محلول در آب و محلول خنثی به وجود می‌آورند به جز نمکهای برلیم که یون آبوشیده نظیر یون آمونیم تولید می‌کند

جدول (۴-۱۲) خواص اختصاصی برخی از ترکیبات عناصر گروه IIA

۲-۱۲ ساختار nP

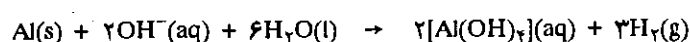
الف) عناصر گروه IIIA

عناصر این گروه علاوه بر دو الکترون که در اوربیتالهای ns دارند یک الکترون در اوربیتال p نیز دارند و آرایش قشر ظرفیتی آنها ns^2np^1 است.

بور اولین عنصر این گروه خواص غیرفلزی در اغلب واکنشهای شیمیایی خود بروز می‌دهد. اکسید و هیدروکسید آن خاصیت اسیدی دارند و با هیدروژن دسته وسیعی از ترکیبات دوتایی می‌دهد. ولی آلومینیم به علت آنکه عنصر سرستون نمی‌باشد مشخصات فلزی مشخص داشته و رفتار غیرفلزی آن نامحسوس و تنها همان خاصیت آمفوتری که در مقابل اسیدها و بازها از خود نشان می‌دهد وجه مشترک آن با شبه فلزات است.

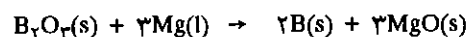


آلومینیم در دمای بالا با محلولهای قلیایی ترکیب آلومینات را به وجود می‌آورد.

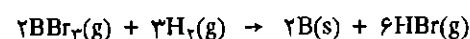


الف) ترکیبات بور:

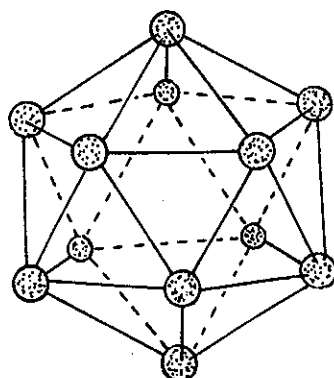
سنگ معدن بور، بوراکس (Borax) و کرنالیت ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{XH}_2\text{O}$) (Kernalite) نام دارند که در آنها X می‌تواند به ترتیب ۱۰ یا ۷ باشد که در نواحی آتش فشانی یافت می‌شوند. برای استخراج بور از سنگ معدن ابتدا آنرا به کمک اسید تبدیل به اکسید کرده و سپس اکسید حاصل را بوسیله منیزیم کاهش می‌دهند.



برای به دست آوردن عنصر خالص یکی از ترکیبات فرار آنرا به وسیله هیدروژن از روی رشته سیمهای گرم مقاومی از نوع تنگستن یا تانتال (نقطه ذوب بالا) عبور می‌دهند.



عنصر بور چند نوع آلوتروپی دارد. برخی اوقات جامد خاکستری رنگی است با نقطه ذوب بالا و گاهی به صورت پودر قهوه‌ای تیره که شبکه بلورین آن از گروه‌های ۱۲ اتمی درست شده است شکل (۸-۱۲).



شکل (۸-۱۲) ساختار بلورین آلوتروپی از بور که براساس انگیزه‌های ۱۲ اتمی درست شده است در این شبکه ۱۲ سطح وجود دارد.

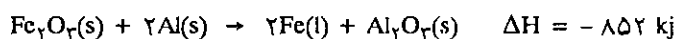
IIIA	IIIA
B ۲.۰ ۷۵ ۵.۳ ۱۰-۱۲ ۲.۶ ۱۹۱	۱۰-۸۱۱ ۳ B ۲۰۳۰ s^2p^1 بر
Al ۱.۵ ۲۷.۹ ۲.۵۵ ۰.۳۸۲ ۱۰.۰ ۱۳۸	۲۶-۹۸۱۵ ۳ Al ۲۴۵۰ ۶۶۰ $[Ne]s^2p^1$ آلومینیم
Ga ۱.۶ — ۱.۳۴ ۰.۵۵۸ ۱۱.۸ ۱۳۸	۳۱ ۶۹.۷۲ ۳ Ga ۲۲۳۷ ۲۹.۸ ۵۰۹۱ $[Ar]3d^{10}4s^24p^1$ گالیم
In ۱.۷ — ۰.۷۸ ۰.۱۲۱ ۱۵.۷ ۱۳۳	۴۹ ۱۱۴.۸۲ ۳ In ۲۰۰۰ ۱۵۶.۲ ۷۰۲۱ $[Kr]4d^{10}5s^25p^1$ ایندیم
Tl ۱.۸ — ۰.۵۵ ۰.۰۹۳ ۱۷.۶ ۱۶۱	۸۱ ۲۰۴.۳۷ ۳ Tl ۱۳۵۷ ۳۰۳ ۱۱۰۸۵ $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$ تالیم

راهنما در شکل (۱-۱۲) در آغاز این فصل داده شده است.

الیاف بور را در مواد پلاستیکی قرار می دهند که مقاومت آنرا حتی از فولاد بیشتر می کند و بمراتب از آلومینیم سبکتر است و این مواد اخیراً در ساختن بدنه هواپیما و یا سفینه های فضایی به کار برده می شود.

(b) آلومینیم:

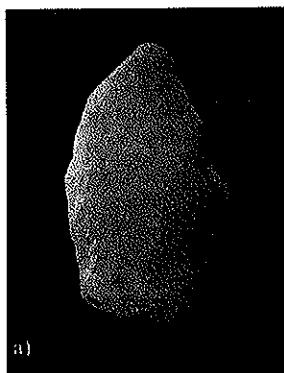
آلومینیم فراوانترین عنصر پوسته خارجی زمین است. با وجود این غلظت آن در غالب سنگهای معدن پایین است. منبع صنعتی استخراج آن سنگ معدن بوکسیت (Bauxite) می باشد که اکسید آبپوشیده ناخالصی است. آلومین خالص (Al_2O_3) از بوکسیت به دست می آید که سپس آنرا در کریولیت (Na_2AlF_6) مذاب حل کرده و بالاخره به حالت مذاب الکترولیز می نمایند. چگونگی الکترولیز آن در معلومات عمومی فصل نهم بیان شد. برای کاهش آلومینیم $Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$ جریان برق ۱ آمپر در مدت ۸۰ ساعت یک مول (یعنی ۲۷ گرم) آلومینیم فلزی تولید می کند و این تقریباً معادل با وزن یک قوطی کوکاکولا یا آب میوه می باشد. سه الکترون جذب شده در هر اتم سبب افزایش قیمت صنعتی تهیه این فلز است. بنابراین جمع آوری قوطی های فلزی آب میوه و کوکاکولا به صرفه می باشد و در آمریکا این قوطی ها را جمع آوری کرده و دوباره برای به دست آوردن آلومینیم ذوب می کنند. آلومینیم فلزی است بسیار سبک، مقاوم و رسانای بسیار خوب. با وجود آنکه پتانسیل اکسایش آن $E^\circ = -1/66$ ولت است و قاعداً می بایستی به سهولت تبدیل به کاتیون شود ولی به علت تشکیل قشر نازکی از اکسید بر روی آن، عمل خوردگی (Corrosion) آن ناچیز است. برای افزایش مقاومت آن در مقابل خوردگی فلز را مدتی در آند سلول الکترولیز قرار می دهند نام فراورده این شیوه در صنعت آلومینیم آندیزه است. در ضمن این عمل می توان در محلول الکترولیز در محیط سولفوریک رقیق مواد معدنی رنگی نیز اضافه کرد و بدین ترتیب آلومینیم آندیزه با رنگهای سطحی گوناگون مثلاً به رنگ برنز یا قهوه ای و یا نقره ای به دست می آورند. معمولاً ارزش تجارتي این فراورده ها از آلومینیم معمولی بیشتر است. به علت سبکی و مقاومت در قبال خوردگی و بخصوص فراوانی آن در طبیعت، آلومینیم در صنعت مصرف بسیار دارد و انواع آلیاژهای آن با فلزاتی از قبیل مس و سیلیسیم در کارهای ساختمانی و همچنین به علت رسانایی الکتریکی آن در سیمهای ناقل الکتریسته با فشار قوی مصرف می شود. خاصیت دیگر آن متکی بر گرمازایی بیش از حد آن در مقابل اکسید فلزات دیگر منجمله آهن است که برای تولید آهن مذاب از آن استفاده می شود. نام این پدیده آلومینوترمی است که برای جوش دادن خطوط راه آهن به هم و یا اتصال لوله های بسیار بزرگ آهنی مورد استفاده قرار می گیرد.



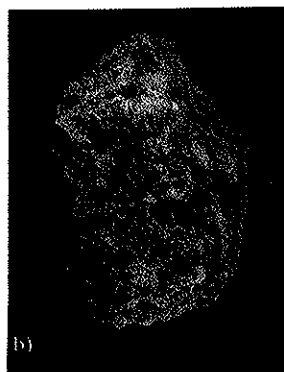
(c) اکسیدهای گروه IIIA:

بور غیرفلز است و عملاً اکسیدهای آن خاصیت اسیدی دارند. همسایه بلافاصله بور آلومینیم است که اکسیدهایش خاصیت آمفوتری دارند. اکسید این فلزات اهمیت فراوان دارد چون ماده اولیه تهیه فلزات این گروه می باشد.

بوریک اسید $B(OH)_3$ از انحلال سنگ معدن بوراکس در سولفوریک اسید به دست می آید. بلور سفید جامدی است که در ۱۷۱ درجه سانتیگراد ذوب می شود. مولکول



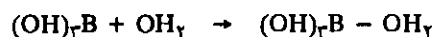
cryolite (a)



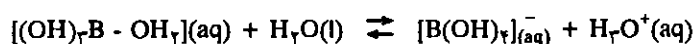
bauxite (b)

دو نمونه سنگ معدن آلومینیم (a) کریولیت (b) بوکسیت

$B(OH)_3$ با جذب زوج الکترون آزاد مولکول آب، مانند اسید لوئیس عمل می‌کند، کمپلکس به وجود آمده اسید برونستد می‌باشد.

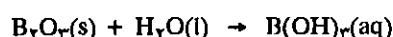


اسید برونستد اسید لوئیس



بوریک اسید مانع از پیشرفت شعله در مواد سلولزی بخصوص در کاغذها می‌شود. برای پایین آوردن خطر آتش‌سوزی مقدار ۵ درصد بوریک اسید در خمیر کاغذها و یا در مواد عایق حرارتی منازل اضافه می‌شود.

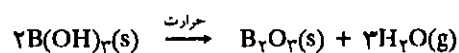
قاعدتاً اکسید غیر فلزات را انیدرید اسید مربوطه می‌نامند. مثلاً SO_2 انیدرید سولفورو (یا گوگرد تری اکسید) و SO_3 انیدرید سولفوریک (یا گوگرد دیوکسید) و یا CO انیدرید فرمیک و CO_2 انیدرید کربنیک (یا کربن دیوکسید) است. غالباً انیدریدها را از گرم کردن اسیدهای اکسیژن‌دار (اکس اسیدها) به دست می‌آورند. آبدار کردن انیدریدها با آب، اسید مربوطه را به دست می‌دهد.



واکنش اسیدی، بوریک اسید در آب به صورت:



اگر این اسید را حرارت دهیم مبدل به انیدرید آن یعنی B_2O_3 می‌شود.



این واکنش در ۴۵۰ درجه سانتیگراد انجام می‌گیرد، لذا در موقع جوش دادن فلزات برای تمیز کردن سطح محل جوش از بوریک اسید به عنوان ذوب کننده استفاده می‌شود.

d) اکسیدهای آلومینیم:

آلومین خالص Al_2O_3 از بوکسیت به روش بایر (Bayer) به دست می‌آید. بوکسیت ناخالص را در محلول آبی با سدیم هیدروکسید ترکیب کرده آلومین و سیلیس با خاصیت آمفوتری خود در آن حل می‌شوند و حال آنکه ناخالصیهای دیگر از قبیل نمکهای آهن به صورت گل قرمز رنگ ته نشین می‌شوند. سپس با عبور گاز CO_2 محلول را بتدریج اسیدی نموده تا غلظت یون OH^{-} در محلول کاهش یابد که در این حالت تجزیه یونهای آلومینات شروع می‌شود و حال آنکه سیلیکاتها به صورت محلول باقی می‌مانند.

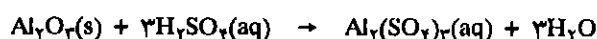


هیدروکسید خنثی آلومینیم رسوب کرده که پس از صاف و خشک کردن در ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد تبدیل به آلومین خالص می‌شود. آلومین به صورت جامد آلوتروپهای بلوری مختلف دارد. در شکل α ی آن ماده بسیار سختی به رنگ بنفش تیره است که به عنوان سبماده مصرف می‌شود. شکل γ چگالی کمتری داشته و فعالیت شیمیایی آن بیشتر است و

جاذب آب می باشد و در کروماتوگرافی از آن استفاده می شود. انواع ناخالص آلومین به عنوان سنگ های قیمتی در جواهرسازی مصرف می شود. همراه با یون Cr^{3+} به عنوان یاقوت یا لعل، با یون Fe^{3+} و Ti^{3+} به عنوان یاقوت کبود (لاجوردی) و با یون Fe^{3+} به نام زبرجد یا یاقوت زرد معروف است.

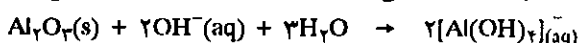
(e) آلون ها یا آلومینات ها:

یکی از نمک های مهم حاصله از تأثیر سولفوریک اسید بر روی آلومین، آلومینیم سولفات است.

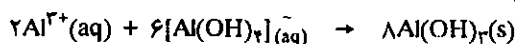


آلومینیم سولفات یا آلون را در صنعت کاغذسازی برای منعقد کردن الیاف سلولز و تبدیل آن به سطحی سخت و غیر قابل نفوذ به کار می برند. آلون واقعی که نام آلومینیم از آن گرفته شده است سولفاتی است به فرمول $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Al}^{3+}(\text{M}^+)(\text{SO}_4^{2-})_2$ که گاهی همراه با پتاسیم و گاهی همراه با یون آمونیم است $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ و $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

آلومین در شکل آلتروپی محلول در قلیاها می باشد و محلول آلومینات تولید می کند.



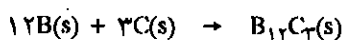
یکی از مصارف صنعتی مهم آلومینات سدیم همراه با آلومینیم سولفات تخلیص آب های صنعتی است. کاتیون اسید آلومینیم Al^{3+} که تفکیک شده از سولفات آن است، آلومینیم هیدروکسید را از آلومینات رسوب می دهد.



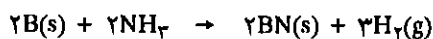
این هیدروکسید حجیم و ژلاتینی ناخالصی های موجود در آب را به خود جذب کرده و در روی صافی باقی می ماند و آب نسبتاً خالص از صافی رد می شود.

(f) ترکیبات مهم دیگر گروه IIIA:

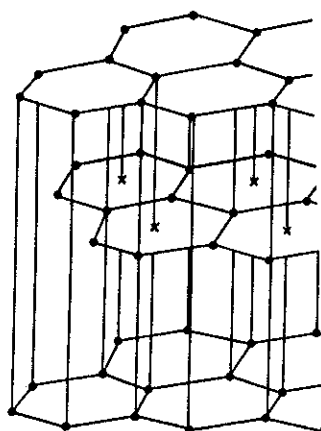
۱. بورکارید و نیتريد: موقعی که عنصر بور را در درجات حرارت بالا با کربن حرارت دهیم بورکارید به فرمول B_{12}C_3 تولید می شود که جسم جامد بسیار سختی است با نقطه ذوب بالا:



ساختار بلورین آن شبیه B_{12} است که کربن فضا های خالی قابل دسترس را اشغال نموده است. اگر عنصر بور را تا رنگ سفید در حضور آمونیاک حرارت دهیم بور نیتريد تشکیل می شود (BN) که پودر سفیدی شبیه گلوله های برفی است.



آرایش بلورین آن شبیه گرافیت با سطوح شش وجهی که یک در میان اتم بور (B) و اتم ازت (N) در آن قرار گرفته اند و سطوح پی در پی بر روی یکدیگر به صورت لغزان قرار دارند. برخلاف گرافیت BN سفید رنگ و رسانایی الکتریکی ندارد، در تحت فشار بسیار زیاد مبدل به بلور بسیار سختی شبیه الماس می شود که نام آن در صنعت Borazon می باشد.

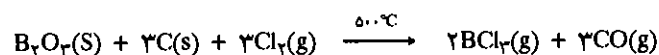


ساختار بلورین بورنیتريد

۲. هالیدهای بور: هالیدهای بور به وسیله سنتز مستقیم حاصل می شود. عنصر بور را در دمای بالا با هالوژنها ترکیب می کنند و یا از اثر هالوژنها بر روی اکسید بور به دست می آورند. مهمترین هالید بور BF_3 است که در صنعت به عنوان کاتالیزور کاربرد دارد. BF_3 را از ترکیب بوریک اسید با کلسیم فلوئورید در حضور سولفوریک اسید تهیه می کنند.



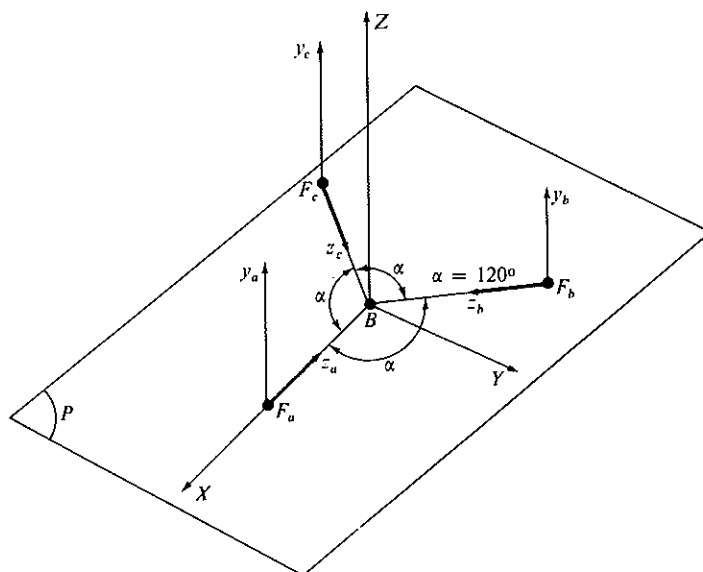
بور تری کلرید را در صنعت از اثر گاز کلر در حضور کربن بر روی اکسید بور تولید می کنند



در تمام هالیدهایش بور آرایش هشت تایی کامل ندارد و این ترکیبات مولکولهای مسطح مثلثی دارند که در آنها اوربیتال $2p$ خالی، عمود بر صفحه مولکولها است، و این اوربیتال خالی سبب شده که هالیدهای بور اسید لوئیس قوی باشند. به همین دلیل در صنعت بورتری کلرید و تری فلوئورید به عنوان کاتالیزور مصرف می شوند.

g) ساختار BF_3 :

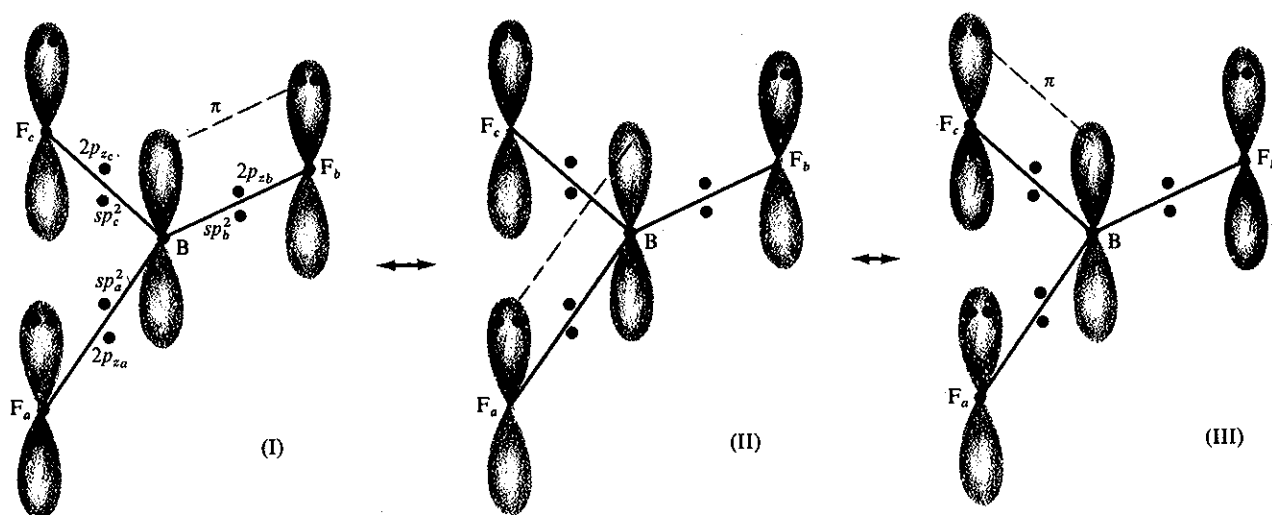
ساختار الکترونی مولکول BF_3 مثال بسیار جالبی برای توجیه نظریه اوربیتالهای مولکولی است و لازم است با دقت مورد مطالعه قرار گیرد. مولکول BF_3 آرایش صفحه ای متقارن دارد. اتمهای فلوئور با فاصله های کاملاً مساوی $1/291^\circ\text{A}$ در رئوس یک مثلث متساوی الاضلاع قرار دارند که اتم بور در مرکز آن و با زاویه 120° درجه از هر دو اتم فلوئور قرار گرفته اند شکل (۹-۱۲).



شکل (۹-۱۲) وضعیت اتمهای فلوئور نسبت به اتم بور در مولکول BF_3 واقع در صفحه

در مولکولهای BF_3 ، AlF_3 ، BCl_3 ، AlCl_3 شش الکترون در اوربیتالهای σ پیوندی

σ_s , σ_y , σ_x قرار دارند. ۲ الکترون اوربیتال π_z یک پیوند π را تشکیل می‌دهد. انرژی این پیوندها معادل با ۶۴۴ kJ/mol است. در نظریه پیوند الکترونی، از اختلاط سه اوربیتال $2s$ ، $2p_x$ ، $2p_y$ بور، سه اوربیتال هیبریدی sp^2 کاملاً مشابه به وجود می‌آید که زاویای آن همانگونه که در شکل (۹-۱۲) نمایش داده شده سطحی و ۱۲۰ درجه است. آرایش این اوربیتالها در شکل (۱۰-۱۲) داده شده و رابطه اوربیتال π با سه اتم فلوئور مشخص شده است.

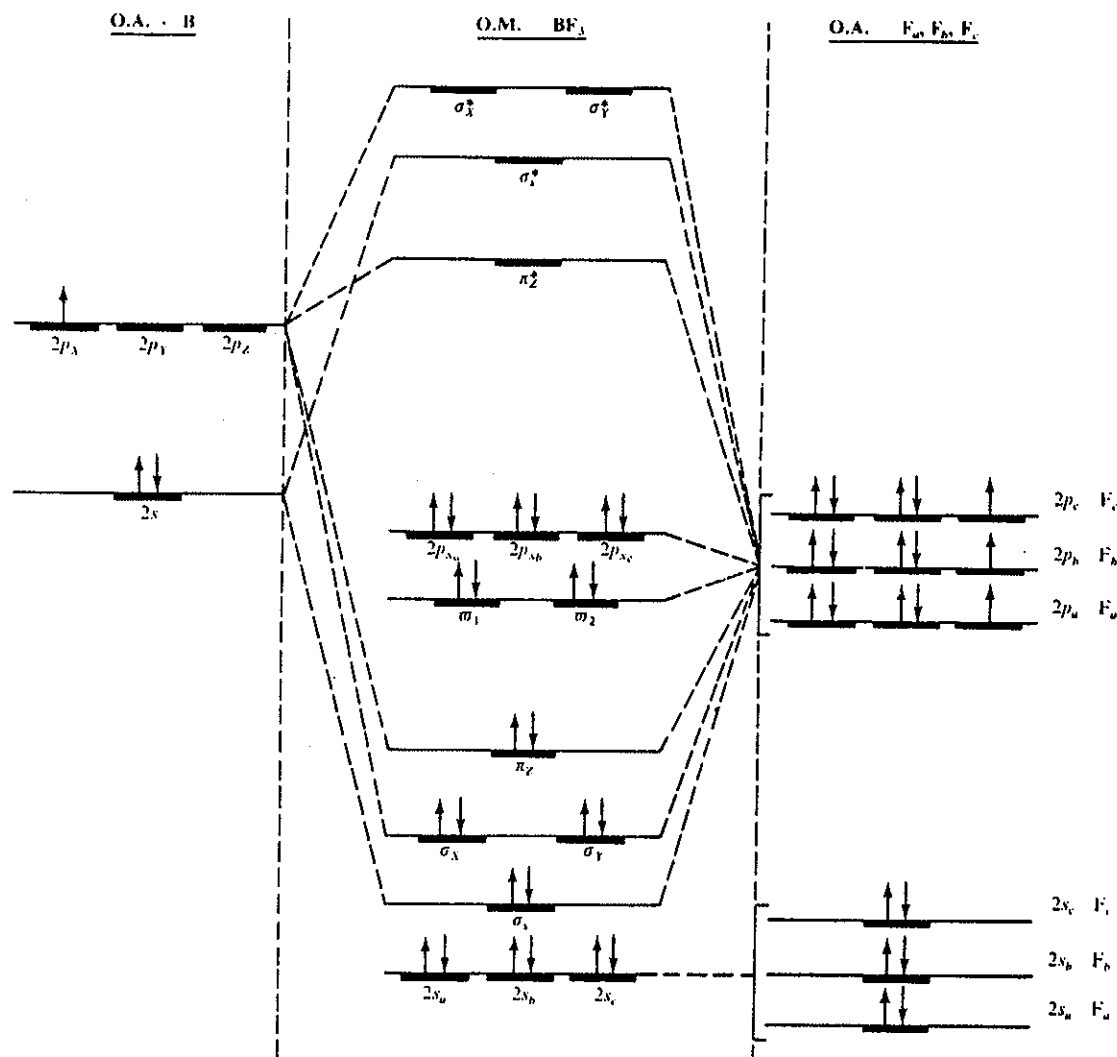


شکل (۱۰-۱۲) آرایش BF_3 بنابه نظریه پیوند الکترونی ظرفیتی در این شکل الکترونیهای غیرپیوندی داده نشده است.

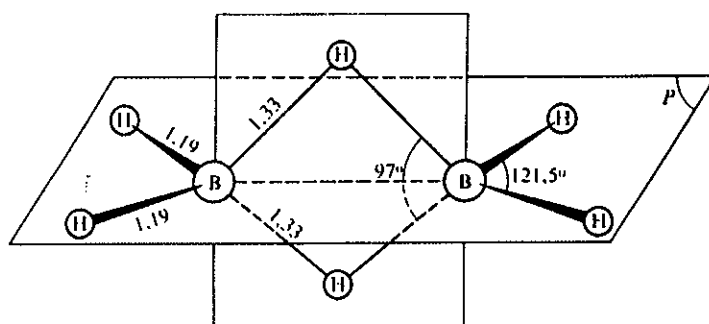
ترازهای انرژی اوربیتالهای پیوند و غیر پیوندی نسبت به اوربیتالهای اتمی عناصر متشکله BF_3 در شکل (۱۱-۱۲) داده شده است.

همین آرایش صفحه‌ای در ترکیبات گروه IIIA (Tp, In, Ga, Ap) دیده می‌شود و نیز در مولکولهای اکسیژن‌دار نظیر SO_3 و NO_3^- ، CO_3^{2-} ، BO_3^{3-} مشاهده می‌شود. در مولکول $B(CH_3)_3$ و $Al(CH_3)_3$ پیوند (B-C) یا (Al-C) نیز ساختار مثلثی واقع در صفحه به همین صورت تشکیل یافته است. در وضعیت عمود بر این صفحه آرایش چهار وجهی منظم C-H اطراف هر اتم کربن به وجود آمده است.

در ترکیبات BF_3 و BCl_3 و BH_3 در حالت گازی مولکول حالت دایمر پیدا می‌کند یعنی به صورت B_2F_6 ، B_2Cl_6 ، B_2H_6 تبدیل می‌شود. کوئوردیناسیون اتمهای هیدروژن یا کلر یا فلوئور در اطراف اتم بور چهار وجهی غیر منظم می‌باشد. شکل (۱۲-۱۲) آرایش مولکول دی بران B_2H_6 را نمایش می‌دهد در این شکل می‌توان به جای اتمهای هیدروژن اتمهای هالوژن را قرار داد و نیز بجای اتم بور می‌توان آلومینیم را قرار داد.



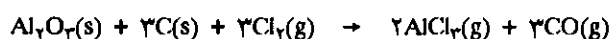
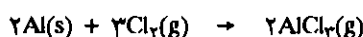
شکل (۱۲-۱۱) ترازهای انرژی اوربیتالهای فلزور (O.A.F) و بور (O.A.B) و اوربیتالهای مولکولی (BF_3). همانطور که مشاهده می‌شود اوربیتالهای $2s^2$ اتمهای فلزور در پیوند شرکت نکرده و اوربیتالهای هیبریدی sp^2 اتم بور با اوربیتالهای $2p$ اتمهای فلزور سه پیوند مساوی σ و یک پیوند π به وجود می‌آورند. پیوند اخیر به صورت رزونانس، سه وضعیت مختلف نشان داده شده در شکل (۱۲-۱۰)، (I)، (II) و (III) را اشغال می‌کند.



شکل (۱۲-۱۲) آرایش مولکول دی‌بران (B_2H_4). ترکیبات هالوژنه بور و یا آلومینیم در حالت گازی چنین آرایشی دارند.

(h) ترکیبات هالوژنه آلومینیم:

آلومینیم کلرید نیز کاتالیزور پراهمیتی در صنعت است و آنرا از اثر مستقیم کلر بر روی آلومینیم و یا اثر کلر بر روی آلومین در حضور کربن تهیه می‌کنند.



آلومینیم کلرید نوعی جامد یونی است که در آن کاتیونهای Al^{3+} به وسیله ۶ آنیون Cl^- احاطه شده‌اند. بلورهای آلومینیم کلرید در ۱۹۲ درجه سانتیگراد تصعید می‌شوند و بخارات حاصل به صورت Al_2Cl_6 است. این مولکول نیز نظیر دی‌بران دیمری متشکل از دو مولکول کاملاً مشابه دارد. در آلومینیم برومید یا یدید به علت اینکه مولکولها قطبی تر از کلرید هستند حتی در حالت جامد مولکول به صورت دimer است و در حالت گازی نیز دimer آنها پایدارتر است.

واکنش آلومینیم کلرید با آب بسیار گرمازا و حرارت زیاد تولید می‌کند. موقعی که آلومینیم کلرید در هوای مرطوب قرار دارد بخارات هیدروکلریک اسید از آن برمی‌خیزد. معمولاً آلومینیم کلرید ۶ آبه در صنعت تهیه می‌کنند. AlCl_3 و $6\text{H}_2\text{O}$. نمک رنگی یون $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ از انحلال آلومین در هیدروکلریک اسید غلیظ به دست می‌آید. از این نمک به عنوان کشنده باکتری و بوزدایی استفاده می‌شود. موقعی که بدن عرق می‌کند باکتریها رشد سریع دارند و تکثیر آنها همراه با بوی تعفن است، لذا این نمک مانع از رشد باکتریها می‌شود. با گرم کردن نمک ۶ آبه آلومینیم کلرید خشک به دست نخواهد آمد زیرا پیوند $\text{Al}-\text{O}$ بسیار محکمتر از اتصال $\text{Al}-\text{Cl}$ است.



(i) هیدریدها:

همانطور که قبلاً گفته شد ترکیبات دوتایی بور هیدرید را دی بران B_2H_6 می‌گویند و ترکیبات پیچیده تر تادکا بوران $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ شناخته شده است. شکل آنیونی این ترکیبات نیز شناخته شده است که از همه مهمتر BH_4^- است که به صورت سدیم بور و هیدرید به فرمول NaBH_4 جامد بلورین سفید رنگ است و از اثر سدیم هیدرید بر روی بور کلرید تهیه می‌شود.



در صنعت این ترکیب را از انحلال بوراکس در سدیم فلزی مذاب و هیدروژن در حضور سیلیس در ۵۰۰ درجه سانتیگراد تهیه می‌کنند. فراورده نهایی از انحلال مخلوط در آمونیاک مایع به دست می‌آید.

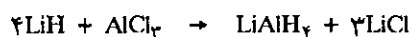
BH_4^- کاهنده بسیار قوی است که در محیط قلیایی شدید ($\text{pH}=14$) نیمه واکنش آن به صورت



بنابراین پتانسیل واکنش راست به چپ معادل با ۱/۲۴ ولت که به مراتب بیشتر از مثلاً

پتانسیل زوج Ni^{2+}/Ni با پتانسیل نرمال $-0.237V$ است. از این خاصیت در صنعت برای آب فلزکاری به طریق شیمیایی استفاده می‌شود. بخصوص در مواردی که جسم مورد نظر رسانایی الکتریکی ندارد و نمی‌توان به وسیله الکترولیز آن را آب فلز داد به کار برده می‌شود. اشیاء پلاستیکی از قبیل دکمه‌های رادیو و یا بسیاری از وسایل پلاستیکی با ظاهر فلزی از این طریق آب فلزکاری می‌شوند.

آلومینیم هیدرید: ترکیب مهم هیدروژن و آلومینیم، لیتیم آلومینیم هیدرید $LiAlH_4$ است که جسم جامد سفید رنگی است و از اثر لیتیم هیدرید بر آلومینیم کلرید به دست می‌آید.



این ترکیب نیز به عنوان کاهنده قوی به کار برده می‌شود.

ب) عناصر گروه IVA

همانطور که قبلاً گفته شد عناصر سر سترون متفاوت از مابقی عناصر گروه می‌باشد و این تفاوت را در مورد گروه‌های قبلی عملاً دریافتیم. در مورد کربن این اختلاف شدیدتر و بسیار محسوس است. برخی از این اختلافات مربوط به تعدد پیوندهای دو گانه $C=C$ و $C=O$ و حال آنکه این گونه پیوندها در مورد Si وجود ندارند. کربن دیوکسید $O=C=O$ گازی است پایدار و در بازدم عمل تنفسی ما وجود دارد و گیاهان آنرا جذب می‌نمایند و حال آنکه سیلیسیم دیوکسید (سیلیس) متشکل از $O-Si-O$ است و جامد معدنی است که در زیر پای ما پوسته سطحی زمین را تشکیل می‌دهد.

ساختار الکترون ظرفیتی برای تمام گروه به صورت ns^2np^2 است و چهار الکترون ظرفیتی تقریباً وضعیت مشابه برای ایجاد پیوند دارند. کربن و سیلیسیم تمایل بیشتر به تشکیل ۴ پیوند کووالانسی دارند ولی در عناصر دیگر بر حسب افزایش عدد اتمی اختلاف در انرژی اوربیتالهای s و p ظاهر می‌شود و الکترونهای s تمایل کمتری برای تشکیل پیوند از خود نشان می‌دهند.

۱) کربن:

کربن اولین عنصر گروه IVA با آرایش الکترونی $2s^2 2p^2$ است، تعداد ترکیبات شیمیایی کربن آنقدر زیاد و با اهمیت است که بخش مهمی از شیمی را به نام شیمی آلی به خود اختصاص داده است. در قرن گذشته (۱۸۸۰ میلادی) بیش از ۱۲۰۰ ترکیبات آلی از کربن می‌شناختند. در اوایل قرن بیستم (۱۹۱۰) تعداد ترکیبات مختلف طبیعی یا سنتزی کربن به ۱۵۰۰۰۰ و در سال ۱۹۴۰ به نیم میلیون و بالاخره در سال ۱۹۶۵ به یک میلیون رسیده بود. در زمان نشر این کتاب سال (۱۹۹۸) تعداد ترکیبات کربن سنتزی و یا طبیعی از ۶ میلیون تجاوز می‌کند و این عدد هر روز به صورت تابع نمایی افزایش می‌یابد و جالب است عدد فوق را با تعداد کل ترکیبات ۹۱ عنصر دیگر جدول تناوبی که شیمی معدنی نامیده می‌شود مقایسه کرد. تعداد ترکیبات معدنی کلیه عناصر بجز کربن از ۲۰ هزار تجاوز نمی‌کند و امروزه نادر است که ترکیب جدیدی از این عناصر کشف و یا سنتز شود.

در ۶ میلیون ترکیب شناخته شده از کربن هیچ کدام شامل یون C^{4+} نیست بلکه به طور کلی می‌توان گفت که در تمام این ترکیبات کم و بیش اتم کربن در حالت تحرکی آرایش

IVA		IVA	
C		Si	
۶	۱۲.۰۱۱۱ ۴۸۳۰ ۳۷۲۷۸ ۲.۰۲۶ $2s^2 2p^2$ کربن	۱۴	۲۸.۰۸۶ ۲۶۸۰ ۱۳۱۰ ۱.۰۲۲ $[Ne] 3s^2 3p^2$ سیلیسیم
Ge		Sn	
۳۲	۷۲.۵۹ ۲۸۳۰ ۹۳۷.۲ ۵.۰۲۲ $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^2$ ژرمانیم	۵۰	۱۱۸.۶۹ ۲۲۷۰ ۲۳۱.۹ ۷.۰۳۰ $[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^2$ قلع
Pb			
۸۲	۲۰۷.۱۹ ۱۷۲۵ ۳۲۷.۴ ۱۱.۴ $[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$ سرب		

راهنما در شکل (۱-۱۲) در آغاز این فصل داده شده است.

می توان در نظر گرفت Al_4C_3 و یا Be_4C .
 $1s^2, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ را دارد و اما در برخی از ترکیبات معدنی کربن را به صورت C^{4-}

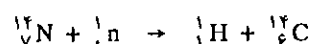
به طور کلی کربن پیوندهای کووالانسی تشکیل می دهد که غالباً منجر به تشکیل زنجیره های بسیار طویل باز یا بسته می شود که در آنها پیوندهای ساده یا دوگانه و یا سه گانه و گاهی نیز حتی با $1/5$ پیوند مثلاً در بنزن به حالت رزونانس وجود دارد. تنها سیلیسیم و گوگرد قادر به تشکیل پیوند بین دو اتم اصلی شبیه $(C-C-)$ هستند ولی ترکیبات آنها غالباً ناپایدارتر از ترکیبات کربن است. انرژی متوسط پیوند این سه عنصر برای تشکیل زنجیره هایی از قبیل $X-X-X$ - عبارتست از:

$$\varepsilon(C-C) = 360 \text{ KJ/mol}$$

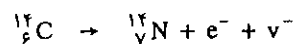
$$\varepsilon(Si-Si) = 176 \text{ kJ/mol}$$

$$\varepsilon(S-S) = 213/5 \text{ kJ/mol}$$

کربن طبیعی دارای دو ایزوتوپ ^{12}C و ^{13}C است که فراوانی نسبی آنها به ترتیب $98/89$ و $1/11$ درصد است و اما در طبیعت ایزوتوپ پرتوزای ^{14}C نیز وجود دارد که در طبقات بالای جو از اثر نوترون ها بر روی ازت تولید می شود.



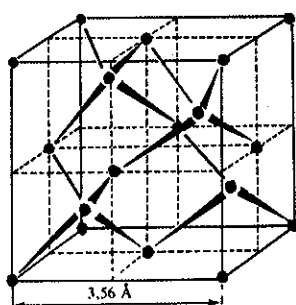
نیمه عمر این کربن پرتوزا 5568 سال است و با انتشار پرتو β^- تبدیل به ازت می شود.



در ترکیبات موجودات زنده و گیاهان این ایزوتوپ با کربن پایدار در حالت تعادل است و نسبت تعادلی آنها $^{12}C/^{14}C = 10^{-12}$ و ثابت می باشد. ولی اگر موجود زنده یا گیاه با طبیعت قطع رابطه کند این نسبت به علت تجزیه ^{14}C در طی زمان کاهش خواهد یافت (مثلاً بعد از مرگ موجود زنده یا نبات). از این خاصیت برای تعیین عمر اشیاء چوبی یا جسد انسان یا حیوان که از 10 تا ماکزیمم 30 هزار سال پیش تاکنون می زیسته اند با دقت ده درصد می توان استفاده کرد.

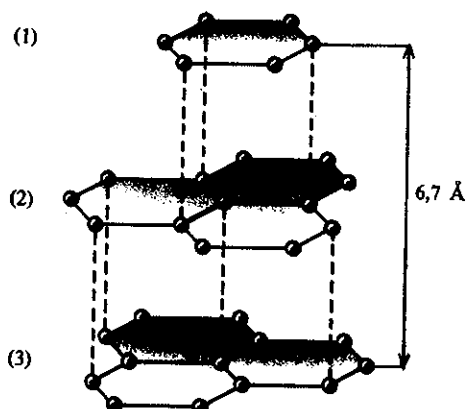
در فصل سوم راجع به آرایش چند شکلیهای کربن الماس و گرافیت صحبت شد. در الماس هر اتم کربن به چهار اتم دیگر با پیوند σ بین $C-C$ متصل شده اند و آرایش آن چهار وجهی منظم است. الماس سخت ترین بلوری است که تا بحال شناخته شده کاملاً عایق الکتریسیته است ولی برعکس رسانای بسیار خوبی برای حرارت می باشد. رسانایی حرارتی آن 5 برابر مس است. این دو خاصیت امکان ساختن بهترین سمپاده را به الماس داده چون از یک سو از همه اجسام سخت تر و از سوی دیگر حرارت ایجاد شده در اثر سایش را سریعاً دفع می کند.

در گرافیت اتمهای کربن در صفحه به صورت 6 وجهی منظم بایکدیگر اتصال دارند. طول پیوند معادل با $1/428$ بین هر دو اتم کربن است. صفحات اتمها با فاصله $3/40$ به وسیله نیروهای بین مولکولی (Vanderwaals) در روی یکدیگر قرار گرفته اند، این نیرو بسیار ضعیف است و صفحات بر روی یکدیگر لغزندگی دارند ولی هرگز وضعیت اتمها در دو



آرایش درونی الماس. هر اتم کربن به وسیله اتصال $C-C$ به چهار اتم کربن دیگر در رئوس یک چهار وجهی منظم متصل می باشد.

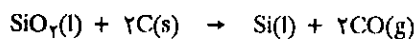
صفحه منطبق برهم و مشابه نخواهد بود بلکه با صفحه سوم یکسان می‌باشد. در شکل (۱۲-۱۳) وضعیت قرار گرفتن صفحات را بر روی یکدیگر مشخص نموده‌ایم.



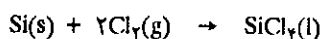
شکل (۱۲-۱۳) آرایش فضایی گرافیت صفحات (۱) و (۳) وضعیت مشابه به هم دارند که با فاصله ۶/۷ آنگسترم از هم قرار گرفته‌اند. صفحه (۲) متفاوت از آنها و مشابه صفحه (۴) است که در شکل رسم نشده است.

(b) سیلیسیم

سیلیسیم به مقدار بسیار زیاد به صورت سیلیکاتها سخره‌ها و به صورت سیلیس SiO_2 ماسه‌های روی کره زمین را تشکیل می‌دهد. سیلیسیم خالص را از کاهش کوآرتزیت نوعی کوآرتز دانه دانه (گرانوله) مذاب در حضور کربن تهیه می‌کنند:



فراورده ناخالص را به وسیله کلر تبدیل به سیلیسیم تتراکلرید نموده



که بعد از تقطیر آنرا به کمک هیدروژن کاهیده سیلیسیم خالص به دست می‌آید. کاربرد آن بخصوص برای تهیه نیمه رساناها (ترانزیستور) است و برای این کار لازم است که عمل تخلیص با دقت بیشتر و در چندین مرحله پی‌درپی انجام گیرد تا مقدار ناخالصی موجود در آن از هزارم PPM هم کمتر باشد (یعنی کمتر از یک اتم ناخالصی در مقابل یک میلیارد اتم سیلیسیم) یکی از روشها عبارتست از بیرون کشیدن یک تک بلور از مرکز سیلیسیم مذاب که به تدریج در حین کشش درشت‌تر می‌شود.

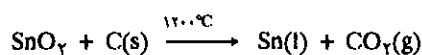


نمونه‌ای از بلور کوآرتز

(c) ژرمنیم، قلع و سرب:

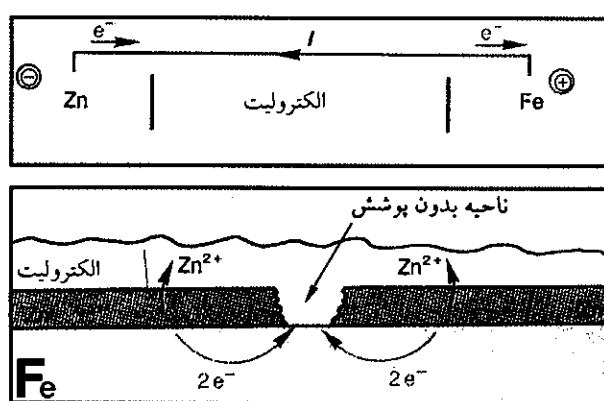
ژرمنیم در خاکستر دودکش کارخانه‌های استخراج روی به صورت ناخالص وجود دارد. در بیست سال اخیر کاربرد ژرمنیم در صنعت نیمه رساناها و ساختن ترانزیستورها اهمیت فراوانی به این عنصر داده است. سرب و قلع به سادگی از سنگ معدن استخراج می‌شوند و به همین دلیل جزء اولین فلزاتی است که انسانهای اولیه شناخته‌اند. سنگ معدن قلع کاسیتريت (Cassiterite) (SnO_2) نام دارد که به سادگی در حضور کربن

در ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد کاهش یافته و فلز به صورت مایع در ته ظرف باقی می ماند.

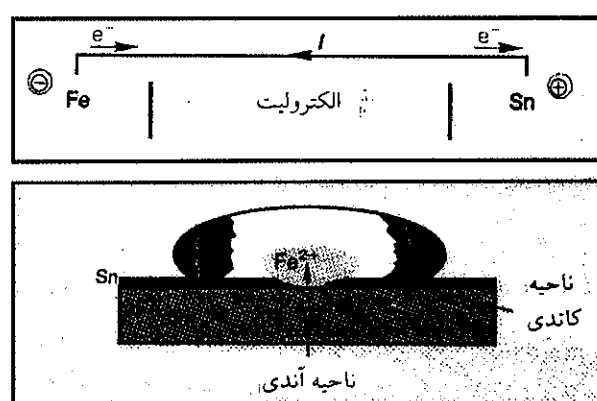


با وجود آنکه این روش بسیار ساده است ولی آهن که به صورت ناخالصی در سنگ معدن وجود دارد همراه قلع استخراج می شود و جدا کردن آن بدون آنکه قلع دوباره اکسید شود دشوار می باشد. واکنش اکسایش آهن در حضور قلع واکنش تعادلی است و باید در قلع مذاب اکسیژن وارد نمود و مجموعه را شدیداً به هم زد تا آهن اکسید شود و در همان حال اتمهای قلع اکسید شده در تماس با اتمهای آهن اکسید نشده کاهش می یابند.

قلع در مقابل خوردگی (Corrosion) بسیار مقاوم است و با توجه به اینکه از آهن و یا فلزات دیگر گرانتر است لذا از آن برای گالوانیزه کردن (سفیدگری) وسایل آهنی یا مسی استفاده می شود. ۴۰ درصد تولید قلع به همین منظور به کار برده می شود. با وجود این چون پتانسیل زوج Sn^{2+}/Sn برابر با $E_0 = -0.147$ ولت و در بالای آهن قرار دارد (پتانسیل زوج Fe^{2+}/Fe برابر با $E_0 = -0.44$ ولت است) اگر قشر سطح قلع از بین رود پیل از آهن و قلع درست می شود و آهن الکترون از دست داده و اکسید می شود. شکل (۱۲-۱۴) خوردگی آهن در ناحیه آندی و آسیب پذیری آهن را نمایش می دهد.



شکل (۱۲-۱۵) مکانیسم خوردگی در پوششی از روی بر روی آهن. در این مورد پوشش روی به تدریج خورده می شود ولی آهن سالم باقی می ماند.



شکل (۱۲-۱۴) آهن پوشیده شده از قلع اگر در نقطه ای فاقد قلع باشد به صورت پیل متشکل از آند آهنی و کاند قلع در می آید و خوردگی آهن شدید می شود.

امروزه بجای قلع بیشتر از روی استفاده می شود. پوشش روی هم اگر از بین رفته باشد روی (Zn) خود به صورت آند در آمده و اکسید می شود شکل (۱۲-۱۵) مکانیسم خوردگی را نمایش می دهد.

سنگ معدن سرب گالن (PbS) است. برای استخراج سرب از آن باید گالن را در هوا پخته کرد تا تبدیل به اکسید شود که بعداً آنرا در حضور زغال سنگ احیا کرده فلز خالص به دست می آورند.

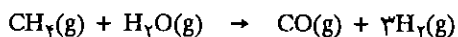
یکی از خواص بسیار مهم سرب مقاومت آن در مقابل عوامل شیمیایی است و از این خاصیت در صنعت حداکثر استفاده می شود. عدم فعالیت شیمیایی آن در شرایط عادی به دلیل تشکیل قشر اکسید یا سولفات و یا کلرید بر روی سطح آن است و همین خاصیت

امکان حمل و نقل محلولهای سولفوریک اسید غلیظ را در ظروف سربی به دست می‌دهد. ولی نیتریک اسید بر روی آن اثر دارد و نیترات محلول سرب تولید می‌کند. یکی دیگر از خواص فیزیکی مهم سرب وزن مخصوص بسیار زیاد آن است که از یک سو به عنوان محافظ در مقابل پرتوهای مواد پرتوزا به کار برده می‌شود، زیرا تعداد الکترونهاي آن در واحد حجم بیشتر از سایر عناصر است و پرتوهای پرنرژی منتشره از مواد پرتوزا در موقع عبور از آن با اصابت به الکترونها انرژی خود را از دست می‌دهند، از سوی دیگر به عنوان عایق صوتی در کارهای ساختمانی به کار برده می‌شود در این حال نیز اتمهای سنگین سرب به آهستگی نوسان می‌کنند و بنابراین امواج صوتی به سختی از آن عبور می‌کنند. در نیروگاههای اتمی سرب را یا به صورت پوشش فلزی و یا همراه با بتون آرمه اسکلت خارجی نیروگاهها را تشکیل می‌دهد. شیشه‌های سرب‌دار نیز به منظور محافظت از پرتوهای مواد پرتوزا کاربرد دارند.

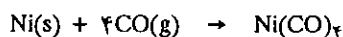
(d) اکسیدهای گروه IVA:

کربن اکسیدهای متعددی تشکیل می‌دهد که از همه مهمتر کربن منواکسید CO و کربن دیوکسید CO₂ است که به صورت گاز می‌باشند و حال آنکه سیلیسیم اکسید جامد است.

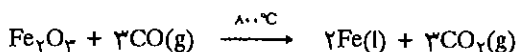
(۱) کربن منواکسید: موقعی که کربن و یا مشتقات آلی آن در مقدار محدودی از هوا سوخته شوند کربن منواکسید تولید می‌شود. در صنعت از اثر بخار آب بر روی گاز متان به عنوان ماده فرعی تولید هیدروژن، کربن منواکسید حاصل می‌شود.



CO گازی است بی‌رنگ بی‌بو و قابل اشتعال و عملاً غیر محلول در آب است به علت انرژی پیوند بسیار زیاد مولکول CO (۱۰۷۴ kJ/mol) که بیشتر از انرژی پیوند همه مولکولهای شناخته شده است) در فصل سوم به صورت پاورقی ترازهای انرژی و چگونگی پیوند مولکول CO داده شده است. گاز CO به دلیل پایداری پیوندش فعالیت شیمیایی چندانی ندارد، با وجود این مانند اسید لوئیس عمل کرده و زوج الکترون کربن، پیوند کووالانسی با عناصر واسطه تشکیل می‌دهد



کربن منواکسید قادر به تشکیل کمپلکسهای سمی است. مثلاً بر روی آهن موجود در هموگلوبین خون به مراتب بهتر از اکسیژن جذب می‌شود. در چنین حالتی چون خون نمی‌تواند به اندازه کافی اکسیژن حمل کند مصدوم به سرعت خفه خواهد شد. کربن منواکسید کاهنده بسیار خوبی است و در استخراج فلزات از سنگ معدن به عنوان کاهنده مصرف بسیار دارد مثلاً در استخراج آهن در ۸۰۰ درجه سانتیگراد

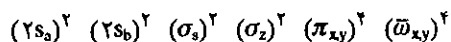


(۲) کربن دیوکسید: گازی است بی‌رنگ و موقعی که کربن (زغال) یا ترکیبات آلی در اکسیژن کافی سوخته می‌شوند و یا در تخمیر الکلی و یا اثر اسیدهای قوی بر روی کربناتها این گاز تولید می‌شود، چون نقطه سه گانه آن در ۵ جو است لذا این گاز نمی‌تواند در فشار

جو به صورت مایع وجود داشته باشد.

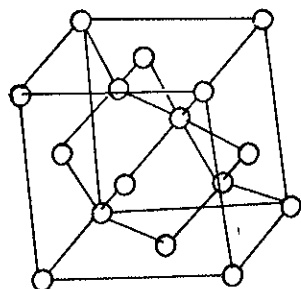
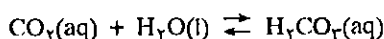
ترازهای انرژی در اوربیتال مولکولی CO_2 و چگونگی پیوندهای آن به صورت پاورقی در فصل سوم داده شده است (صفحه ۱۴۴).

این مولکول ۱۶ الکترون ظرفیتی دارد و اوربیتالهای مولکولی آن عبارتند از:



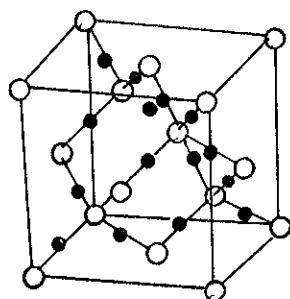
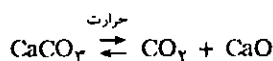
که در این اوربیتالها $2s_a$ و $2s_b$ از اتمهای اکسیژن a و b غیرپیوندی می‌باشند. هرکدام از اتمهای اکسیژن با یک پیوند σ و یک پیوند π مساوی به اتم کربن متصل می‌باشند به نحوی که پیوند را به صورت خطی $\text{O} \equiv \text{C} \equiv \text{O}$ می‌توان نوشت طول هر پیوند $1/162$ آنگسترم و انرژی متوسط هرکدام معادل با 802 kJ/mol است که کمتر از انرژی پیوند سه گانه $\text{C} \equiv \text{O}$ در مولکول CO که 1072 kJ/mol است می‌باشد ولی برای تفکیک مولکول CO_2 به عناصر متشکله اش $1602 \text{ kg} = 802 \times 2$ انرژی به اِزاء هر مول لازم است.

کربن دیوکسید اسید ضعیف لوئیس می‌باشد انحلال آن در آب با واکنش تعادلی و با ثابت پینهایت کوچک است و اسید ضعیف H_2CO_3 را به وجود می‌آورد.



آرایش الماس

در واقع قابلیت انحلال CO_2 در آب 0.034 مول در هر لیتر است ولی $99/63$ درصد همین مقدار به صورت مولکول CO_2 در محلول وجود دارد و فقط 0.37 درصد آن (یعنی تقریباً $10^{-4} \times 1/26$ مول در لیتر) به صورت H_2CO_3 می‌باشد ولی این اسید تاکنون به صورت خالص به دست نیامده است زیرا بسیار ناپایدار است و فوراً به مواد اولیه خود یعنی آب و گاز CO_2 تبدیل می‌شود. نمکهای این اسید را کربنات گویند که در حرارت و یا تأثیر اسیدها تجزیه شده و گاز CO_2 تولید می‌کند.



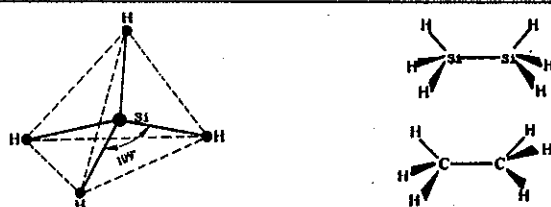
آرایش سیلیس. اختلاف این دو آرایش فقط وجود اتمهای اکسیژن در بین هر دو اتم سیلیس است

(۳) اکسید سیلیسیم یا سیلیس: این اکسید به صورت جامدی با شبکه سه بعدی بسیار پایدار است. در شبکه بلورین سیلیس اتمهای سیلیسیم عیناً وضعیت مشابه اتمهای کربن در الماس را دارند با این تفاوت که در بین دو اتم سیلیسیم یک اتم اکسیژن واقع شده است. ساختار بلورین کوارتز، شکل بهتر شناخته شده SiO_2 است زیرا با اختلاف جزئی آرایش الماس را دارد. سیلیس در 1983 درجه مطلق ذوب می‌شود در موقع سرد شدن شکل بلورین نداشته بلکه مانند شیشه آمورف است.

به علت استحکام پیوند اکسیژن با سیلیسیم فعالیت شیمیایی سیلیس بسیار کم و تنها هیدروفلوئوریک اسید و یا گاز فلوئور و بازهای قوی در دمای بالا بر روی آن اثر دارند. سیلیس عالی‌ترین عایق الکتریسیته حتی در درجات حرارت بالاست. ضریب انبساط آن بسیار کم، پرتوهای X و پرتوهای فرابنفش به راحتی از آن عبور می‌کنند.

(e) هیدریدها:

هیدریدهای کربن را هیدروکربور گویند که در مبحث شیمی آلی مورد مطالعه قرار می‌گیرد ولی هیدریدهای سیلیسیم را سیلان گویند که شباهت فراوانی با هیدروکربورها دارند.

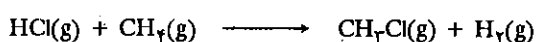
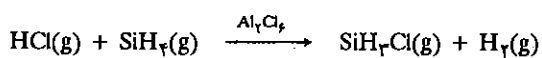


شباهت بین سیلان‌ها و هیدروکربورها: $H_3Si-SiH_3$ کاملاً شبیه H_3C-CH_3 و CH_4 مشابه SiH_4 است.

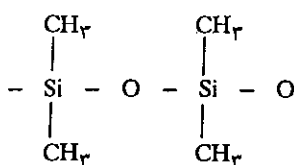
سیلان‌ها به فرمول عمومی Si_nH_{4n+2} شباهت کاملی به هیدروکربورهای اشباع شده دارند با این تفاوت که در هیدروکربورها n می‌تواند هر عدد دلخواهی باشد و محدودیتی عملاً در آن وجود ندارد و حال آنکه سیلان‌ها فقط تا Si_6H_{14} می‌توانند وجود داشته باشند زیرا پیوند $Si-Si$ نسبتاً ضعیف و ترکیبات درشت‌تر نمی‌توانند پایدار باشند. در هیدروکربورها پیوندهای دوگانه $C=C$ و یا سه گانه $C \equiv C$ وجود دارد و حال آنکه در سیلانها چنین پیوندهایی غیرممکن است. سیلانها مواد بی‌رنگ و بسیار فعال از نقطه‌نظر شیمیایی می‌باشند، در مجاورت هوا خودبخود آتش می‌گیرند.



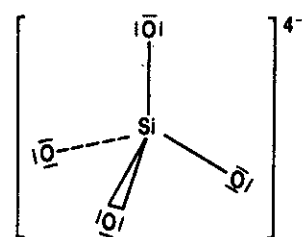
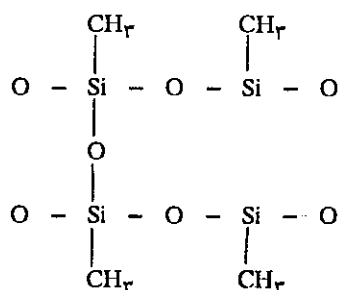
و حال آنکه برای شروع واکنش هیدروکربورها انرژی فعالسازی لازم است. سیلانها به صورت واکنش انفجاری با هالوژنها ترکیب می‌شوند ولی اگر Al_2Cl_6 در محیط وجود داشته باشد واکنش آنها با هیدروکلریک اسید قابل کنترل بوده و تولید کلرو سیلان شبیه کلرومتان می‌کنند.



و نیز ممکن است ترکیباتی از قبیل $(CH_3)_3SiCl$ و $(CH_3)_2SiCl_2$ و یا CH_3SiCl_3 تهیه نمود. این ترکیبات و یا ترکیباتی دیگر از این قبیل در صنعت اهمیت فراوان دارد زیرا هیدرولیز آنها ماکرو مولکولهایی درست می‌کند که به نام سیلیکون مشهور هستند. مثلاً هیدرولیز $(CH_3)_3SiCl$ زنجیره طولی از $-Si-O-Si-O-$ تولید می‌کند.



هیدرولیز CH_3SiCl_3 زنجیره شبکه‌ای در دو بعد تشکیل می‌دهد:



اوکسی اسید سیلیسیم. آنیون سیلیکات $(SiO_4)^{4-}$ را تولید می‌کند که آرایشی شبیه SO_4^{2-} و PO_4^{3-} و NH_4^+ را دارد.

تمام سیلیکون‌ها عایق و مانع از نفوذ آب می‌شوند و فعالیت شیمیایی نداشته و به عنوان پوشش محافظ در کارهای ساختمانی مصرف دارند.

عناصر غیر فلز

(پ) عناصر گروه VA

عناصر گروه VA به علت تنوع، تعداد ترکیبات و خواص شیمیایی و فیزیکی متمایز قابل توجه می‌باشند.

ازت و فسفر غیر فلز، آرسنیک و آنتیمون شبه فلز و بیسموت فلزی با رسانایی کم است. درجه اکسایش -۳، +۳ و +۵ را می‌توان از مشخصات اختصاصی این عناصر دانست. ازت در تمام درجات اکسایش فوق از -۳ تا +۵ وجود دارد و به ترتیب با افزایش عدد اتمی، در گروه مشاهده می‌شود که درجه اکسایش +۵ و -۳ پایداری کمتری نشان داده و ترکیبات مربوط به این حالت ناپایب تر می‌شود. در عناصر گروه III و IV نیز کم و بیش همین وضعیت وجود داشت. در ترکیباتی مشابه، عناصر گروه V دامنه وسیعی از خواص متفاوت از خود نمایش می‌دهند. مثلاً NH_3 خاصیت بازی دارد و از نقطه نظر ترمودینامیکی پایدار و حال آنکه PH_3 خاصیت بازی بسیار کم و از نظر ترمودینامیکی نسبت به عناصر متشکله اش ناپایدار است. در ترکیبات AsH_3 و SbH_3 و BiH_3 خاصیت بازی عملاً وجود ندارد و BiH_3 آنقدر ناپایدار است که فقط مقادیر میکروسکوپی آن تاکنون تشخیص داده شده است.

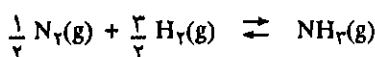
یکی دیگر از اختصاصات این گروه درجه اکسایش +۳ است. اکسید ازت و فسفر اسید و حال آنکه خاصیت اسیدی آرسنیک و آنتیمون اکسید بسیار ضعیف و بیسموت اکسید خاصیت قلیایی دارد.

(a) ازت

ازت به صورت مولکولی با انرژی پیوند ۹۴۲ kJ/mol بعد از اکسید کربن بیشترین انرژی پیوند را در بین کلیه مولکولهای شناخته شده دارد. همانگونه که در فصل سوم مشاهده شد ازت و کربن منواکسید هم الکترون بوده و هردو پیوند سه گانه متشکل از ۲ پیوند π و یک پیوند σ دارند. با وجود آنکه انرژی پیوند کربن منواکسید بیشتر از ازت است برعکس فعالیت شیمیایی مختصری داشته و حال آنکه مولکول ازت فاقد فعالیت شیمیایی بخصوص در شرایط عادی ۳۰۰ درجه مطلق است. این بی حسی مولکول ازت از یک سو به دلایل ترمودینامیکی است، مثلاً انرژی آزاد تشکیل استاندارد تمام اکسیدهای ازت مثبت است، یعنی در واقع این اکسیدها نسبت به عناصر متشکله خود، اکسیژن و ازت ناپایدارتر هستند، از سوی دیگر بی حسی مولکول ازت تابع عوامل جنبشی و اکنشهای آن می‌شود. زیرا واکنشهای آن با خیلی از مواد بسیار بطی است.

تشکیل آمونیاک از ازت و هیدروژن نموداری از مطالب گفته شده در فوق است و جادار دارد آنرا با دقت بیشتر و از نقطه نظر ترمودینامیکی بحث کنیم.

انرژی آزاد تشکیل استاندارد آمونیاک ۱۶/۶ kJ/mol - در ۲۵ درجه سانتیگراد است.



VA	VA
N  ۷ ۱۴.۰۰۶۷ ±۳,۵,۲ ۱۹۵۰۸ ۲۱۰ ۰.۶۶۶ ۰.۵۸۶ ۰.۸۱ s^2p^3 ازت	N ۱۴.۰۰۶۷ ±۳,۵,۲ ۱۹۵۰۸ ۲۱۰ ۰.۶۶۶ ۰.۵۸۶ ۰.۸۱ s^2p^3 ازت
P  ۱۵ ۳۰.۹۷۳۸ ±۳,۵,۲ ۲۸۰۵ ۲۴.۲۷ ۰.۱۵ ۱۰.۸۲۷ $[Ne]3s^23p^3$ ففر	P ۳۰.۹۷۳۸ ±۳,۵,۲ ۲۸۰۵ ۲۴.۲۷ ۰.۱۵ ۱۰.۸۲۷ $[Ne]3s^23p^3$ ففر
As  ۳۳ ۷۴.۹۲۲ ±۳,۵ ۶۱۳* ۸۱۷ ۵.۷۲ $[Ar]3d^{10}4s^24p^3$ آرسنیک	As ۷۴.۹۲۲ ±۳,۵ ۶۱۳* ۸۱۷ ۵.۷۲ $[Ar]3d^{10}4s^24p^3$ آرسنیک
Sb  ۵۱ ۱۲۱.۷۵ ±۳,۵ ۱۳۸۰ ۶۳۰.۵ ۶.۶۲ $[Kr]4d^{10}5s^25p^3$ آنتیمون	Sb ۱۲۱.۷۵ ±۳,۵ ۱۳۸۰ ۶۳۰.۵ ۶.۶۲ $[Kr]4d^{10}5s^25p^3$ آنتیمون
Bi  ۸۳ ۲۰۸.۹۸۰ ±۳,۵ ۱۵۶۰ ۲۷۱.۳ ۹.۸ $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$ بیسموت	Bi ۲۰۸.۹۸۰ ±۳,۵ ۱۵۶۰ ۲۷۱.۳ ۹.۸ $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$ بیسموت

راهنما در شکل (۱-۱۲) در آغاز این فصل داده شده است.

بنابراین ارزش ثابت تعادل در ۲۹۸ درجه مطلق برابر با:

$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} = 8/3 \times 10^2$$

ثابت به این بزرگی بسیار مناسب برای سنتز آمونیاک بوده و قاعدتاً باید راندمان تشکیل آمونیاک در شرایط عادی (S.T.P) اگر واکنش به حالت تعادل برسد بسیار باشد. ولی واکنش در حقیقت بسیار کند است و هرگز در شرایط عادی آمونیاک تشکیل نمی‌شود. در درجات حرارت بالا در حضور آهن به عنوان کاتالیزور واکنش بین ازت و هیدروژن نسبتاً سریع و امکان سنتز آمونیاک را به دست می‌دهد. باوجود این باز اشکالی وجود دارد و آن اینکه تغییرات انتالپی استاندارد واکنش در ۲۹۸ درجه مطلق $\Delta H^\circ_{(298)} = -46$ کیلوژول بر مول و در ۷۲۳ درجه مطلق مقدار آن $\Delta H^\circ_{(723)} = -56$ است. ولی چون واکنش گرمازا است ثابت تعادل در درجات حرارت بالاتر کوچکتر خواهد بود. مهم است که بدانیم ارزش ثابت تعادل در ۷۲۳ درجه تنزل محسوسی می‌کند یا نه؟ ارزش ثابت تعادل به کمک رابطه زیر به دست می‌آید.

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

معادله فوق در حالتی صادق است که ΔH نسبت به دما حساس نباشد ولی در واقع صد در صد چنین نیست باوجود این با تقریب قابل قبول می‌توان میانگین ΔH° را بین دو دما در نظر گرفت.

یعنی:

$$\Delta H^\circ = \frac{\Delta H^\circ_{(298)} + \Delta H^\circ_{(723)}}{2}$$

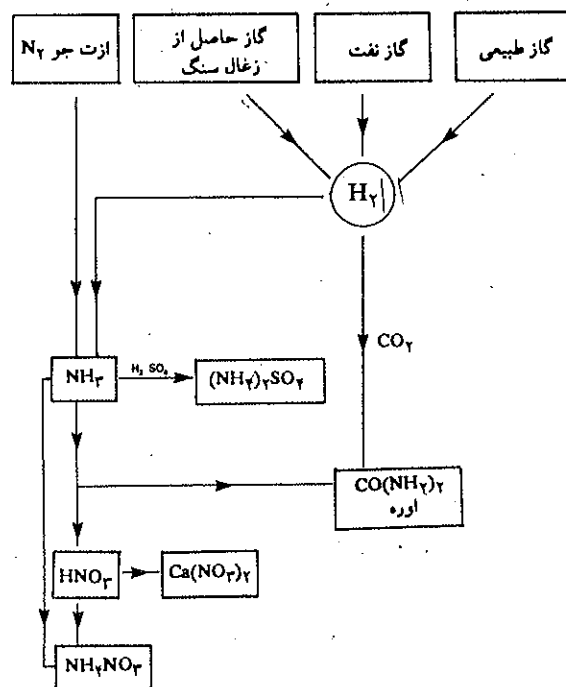
$$\Delta H = \frac{-46 - 56}{2} = -51 \text{ kJ/mol}$$

$$2/3 \log \frac{k_{723}}{8/3 \times 10^2} = \frac{51}{8/3} \left(\frac{1}{723} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\log k_{723} = -2/35$$

$$k_{723} = 4/5 \times 10^{-3}$$

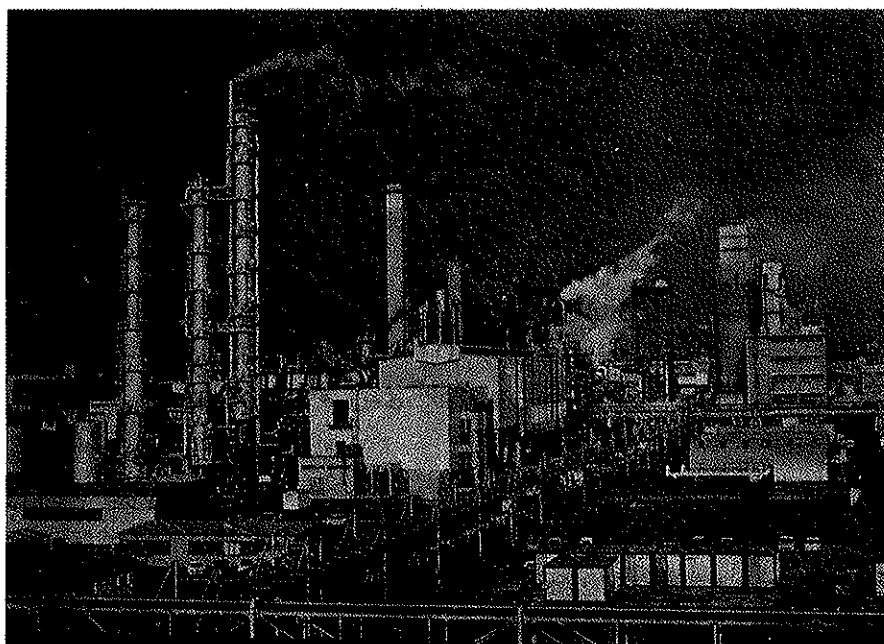
با این محاسبات و با تقریبی که درمورد ΔH° در نظر گرفتیم مقدار ثابت تعادل بسیار کوچکی به دست آمد، بنابراین راندمان واکنش مسلماً در چنین شرایطی پایین خواهد بود ولی افزایش فشار طبق اصل لوشاتلیه و به دلیل آنکه حجم فراورده واکنش کمتر از حجم مواد اولیه است، واکنش را به جهتی سوق می‌دهد که با کاهش حجم توأم باشد یعنی تشکیل آمونیاک تسهیل گردیده و بدین وسیله راندمان واکنش بالا خواهد رفت. سنتز آمونیاک در صنعت اهمیت بسیار دارد چون نخستین مرحله جذب ازت جو است و اکسایش آن منجر به تشکیل اکسیدهای ازت و نیتریک اسید می‌گردد. در شکل (۱۶-۱۲) نموداری از سنتز آمونیاک و تبدیل آن به کودهای شیمیایی مصنوعی داده شده است و نیز عکسی از یک کارخانه سنتز آمونیاک عظمت این صنعت را نشان می‌دهد.



شکل (۱۶-۱۲) نموداری از اهمیت سنتز آمونیاک در مورد تهیه کردهای مصنوعی ازته.

(b) ساختار مولکول آمونیاک:

در فصل سوم آرایش هندسی و زوایای پیوند مولکول آمونیاک بدون توجه به ساختار درونی پیوندها داده شد ولی با توجه به اهمیت فراوانی که مولکول آمونیاک در زندگی کنونی

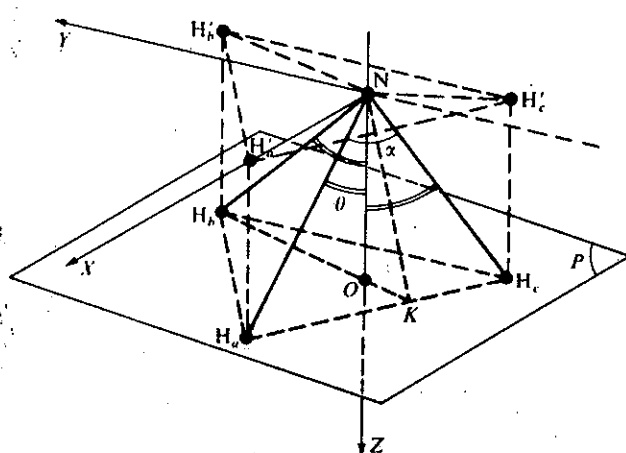


عکسی از کارخانه سنتز آمونیاک.

بشر و بخصوص در شیمی معدنی و آلی و کاربرد فراوان آن در صنعت دارد، لازم به نظر می‌رسد که مفصلتر اوربیتالهای مولکولی و ترازهای انرژی درونی این مولکول را مطالعه کرده و مشخصات ساختار آن را در مورد ترکیباتی عمومی به صورت AX_3 عناصر این گروه با هالوژنها مقایسه کنیم.

در مولکول آمونیاک سه اتم هیدروژن در رئوس یک مثلث متساوی الاضلاع (H_a, H_b, H_c) واقع در صفحه P می‌باشند که بموازات صفحه XNY است که در آن رأس N هریمی است که این مثلث قاعده آن می‌باشد شکل (۱۷-۱۲). محور NZ به طور طبیعی عمود بر صفحه P است. هریک از پیوندهای هیدروژن با ازت زاویه مساوی و معادل با θ با محور NZ و زاویه مساوی α با یکدیگر دارند. تجربه نشان داده که زاویه α معادل با 107° درجه و در نتیجه زاویه θ معادل با 68° درجه است.

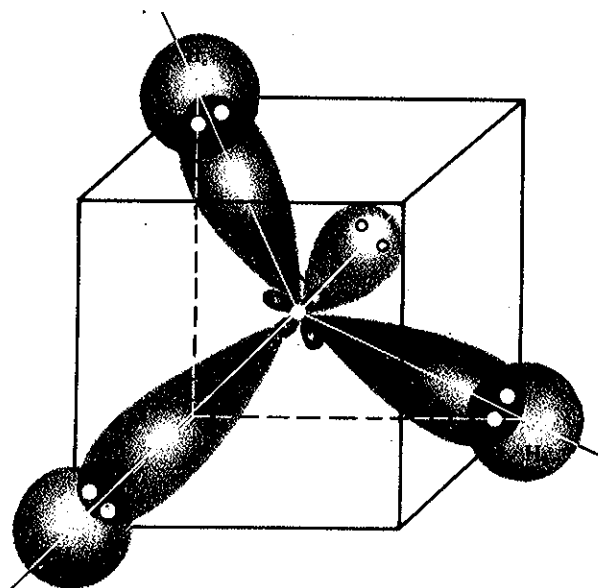
تصویر H_a, H_b, H_c بر روی صفحه XNY مثلث متساوی الاضلاع H'_a, H'_b, H'_c و H'_a را می‌دهد که رأس آن واقع بر روی محور NX است و حال آنکه NH'_b و NH'_c با محور NY زاویه 30° درجه می‌سازند و این وضعیت اخیر کاملاً مشابه ساختار مولکول BF_3 است که قبلاً بررسی شد با این اختلاف که اتم ازت در مرکز مثلث فرضی حاصل از تصویر مثلث حقیقی واقع می‌شود و در آمونیاک اتمهای هیدروژن در صفحه P هستند نه در صفحه XNY .



شکل (۱۷-۱۲) سیستم کوئوردیناسیون مولکول آمونیاک

پیوند در مولکول آمونیاک از همپوشانی اوربیتالهای $2p$ اتم ازت با اوربیتال $1s$ اتمهای هیدروژن تشکیل می‌شود شکل (۱۸-۱۲). آرایش اوربیتالی مولکول آمونیاک نظیر مولکول آب از چهار اوربیتال هیبریدی sp^3 که به وسیله ۳ جفت الکترون پیوندی و یک جفت غیر پیوندی درست شده است.

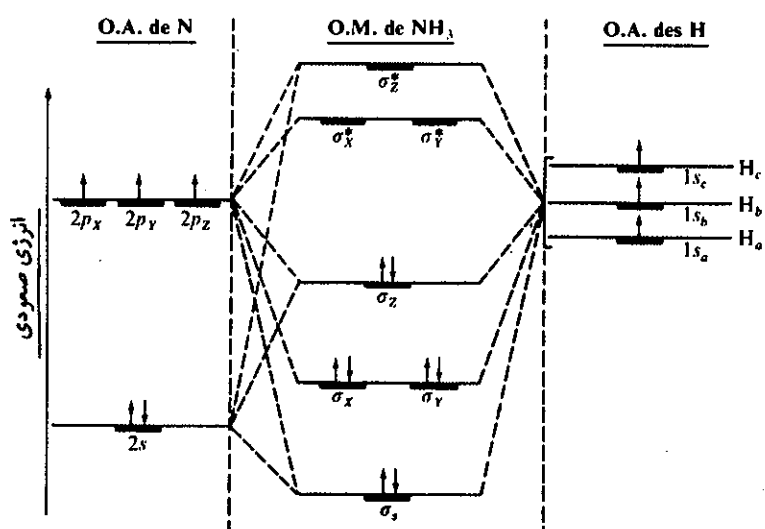
در مولکول آب دو جفت الکترون پیوندی و دو جفت غیر پیوندی وجود دارد (مراجعه شود به صفحه ۲۴۰) و این چهار جفت الکترون بایستی در حداکثر فاصله ممکن از یکدیگر قرار گیرند، بنابراین باید آرایش چهاروجهی داشته باشد. در مولکول آمونیاک سه جفت الکترون پیوندی و یک جفت غیر پیوندی وجود دارد و آرایش چهار وجهی آن در شکل (۱۸-۱۲) نمایش داده شده است و مشاهده می‌شود. محورهایی که اوربیتالهای هیبریدی sp^3 ازت را به اوربیتال $1s$ اتمهای هیدروژن وصل می‌کند باید زاویه 109° درجه با یکدیگر



شکل (۱۸-۱۲) همپوشانی اوربیتالهای هیبریدی sp^3 مولکول ازت با اوربیتال ۱s اتمهای هیدروژن

داشته باشند. ولی در واقع به علت دافعه بین اوربیتالهای پیوندی با خود از یک سو و دافعه اوربیتال غیر پیوندی با آنها از سوی دیگر زاویه آنها به 107° درجه نزول کرده است. در مولکولهای PH_3 و AsH_3 این زاویه به ترتیب 94° و 92° درجه است، نتیجه آنکه با افزایش عدد اتمی در گروه VA اثر دافعه اوربیتالهای پیوندی بر روی یکدیگر کم و برعکس دافعه غیرپیوندی زیاد می شود و به همین دلیل زاویه پیوند کوچکتر می شود.

در شکل (۱۹-۱۲) ترازهای انرژی مولکول آمونیاک داده شده است، در این نمودار متوجه می شوید که وضعیت اوربیتالهای مولکولی σ_x ، σ_y هم انرژی و متفاوت از دیگر



شکل (۱۹-۱۲) نمودار ترازهای انرژی مولکول آمونیاک

اوربیتالها می‌باشند. توزیع انرژی ۸ الکترون ظرفیتی برحسب انرژی صعودی آنها عبارتست از

$$(\sigma_s)^2 (\sigma_x)^2 (\sigma_y)^2 (\sigma_z)^2$$

انرژی صعودی

که در آن ۳ اوربیتال پیوندی σ_s , σ_x , σ_y مربوط به پیوندهای $N-H_a$, $N-H_b$, $N-H_c$ می‌باشد. اوربیتال غیرپیوندی σ_z شامل دو الکترون پیوند نشده است.

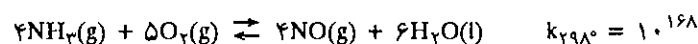
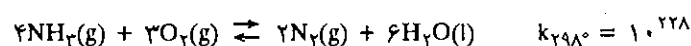
طول پیوند در مولکول آمونیاک برای $N-H$ معادل با $101.4^\circ A$ و انرژی متوسط سه اوربیتال مولکولی مساوی با هم و برای هر کدام $(N-H)$ معادل با 391 کیلوژول بر مول است. همین آرایش هرمی را در مولکولهای هالوژنه ازن، فسفر، آرسنیک، آنتیموان و بیسموت می‌توان تشخیص داد در جدول (۱۲-۵) طول و زاویه پیوند α که بین 107 تا 95 درجه تغییر می‌نماید و انرژی پیوند بر حسب کیلوژول و گشتاور قطبی آنها برحسب D (Debye) داده شده است.

زاویه α بر حسب درجه	NF_3	PF_3	PCl_3	PBr_3	PI_3	AsF_3	$AsCl_3$	$AsBr_3$	AsI_3	$SbCl_3$
α در en°	103	104	100	101	102	102	98	100/5	101/5	104
طول پیوند بر حسب A°	1/37	1/54	2/04	2/20	2/47	1/17	2/16	2/33	2/54	2/48
انرژی پیوند $A-X$ بر حسب KJ/mol	272	290	326	264	184	265	293	223	180	280
گشتاور قطبی π بر حسب D	0/23	1/03	0/79	0/61	0/0	2/82	1/99	1/67	0/97	2/93

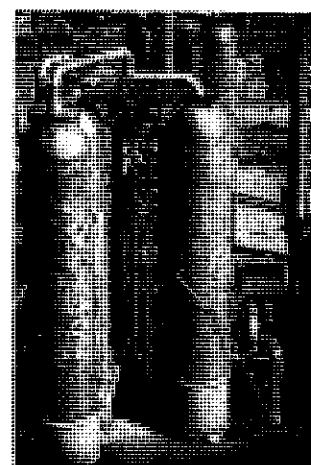
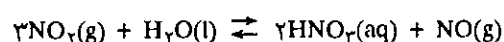
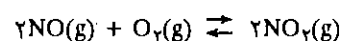
جدول (۱۲-۵) ارزش زاویه α و طول پیوند $A-X$ بر حسب A° (آنگسترم) و انرژی پیوند $(A-X)$ بر حسب کیلوژول و گشتاور قطبی μ بر حسب D

(c) سنتز نیتریک اسید:

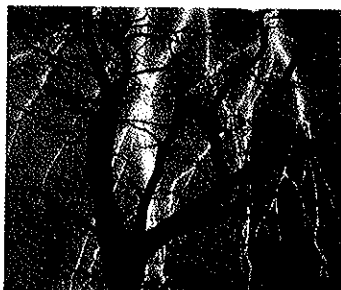
اکسایش آمونیاک در حضور کاتالیزور تولید ازن منوآکسید NO می‌کند ولی واکنش در رقابت با تخریب مولکول و تبدیل آن به ازن و مولکول آب است:



با وجود آنکه ثابت تعادل واکنش اول به مراتب بزرگتر از ثابت واکنش دوم است ولی کاتالیزور پلاتین تشکیل و راندمان واکنش دوم را در 1000 درجه مطلق بهتر می‌کند. برای تبدیل NO به نیتریک اسید می‌بایستی منوآکسید ازن را در حضور اکسیژن و کاتالیزور، تبدیل به ازن دی اکسید نمود و سپس انحلال آن در آب نیتریک اسید می‌دهد.



سنتز صنعتی نیتریک اسید از اکسایش آمونیاک در حضور کاتالیزور در اکسیژن هوا.



برق و باران تولیدکنندگان اصلی یونهای NO_3^- در طبیعت می‌باشند

نیتریک اسید را همچنین می‌توان از سنتز مستقیم ازت با اکسیژن به دست آورد.

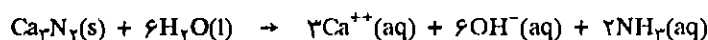
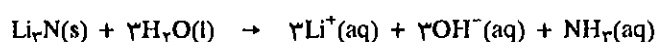


با وجود آنکه انرژی آزاد تشکیل استاندارد ΔG° مثبت و معادل با ۹۱ کیلو ژول است و ثابت تعادل در ۲۹۸ درجه مطلق معادل با $1/6 \times 10^{-15}$ است، چون واکنش گرماگیر است لذا افزایش درجه حرارت تشکیل ازت منواکسید را تسهیل می‌کند ثابت تعادل در ۲۵۰۰ درجه مطلق برابر با 6×10^{-2} می‌باشد.

ساده‌ترین روش سنتز ازت منواکسید ایجاد تخلیه الکتریکی بین گاز ازت و اکسیژن است زیرا جرقه الکتریکی درجه حرارت لازم برای انجام واکنش را ایجاد می‌کند. تولید نیتراتهای طبیعی در روی زمین حاصل از برخورد توده‌های ابر در جو و ایجاد رعد و برق و تشکیل گاز منو دی اکسید ازت و سپس انحلال آنها در آب باران و در روی زمین به صورت نیتريت نیترات (شوره) ظاهر می‌شود.

(d) نیتريدها:

ازت یک سری نیتريدها با مشخصات یونی یا کووالانسی و یا به صورت بین شبکه‌ای تولید می‌کند. لیتیم نیتريد، روی نیتريد، کادمیم نیتريد و نیتريد فلزات قلیایی خاکی متشکل از یون N^{3-} هستند زیرا هیدرولیز آنها آمونیاک تولید می‌نماید.



نیتريد عناصر گروه III و IV و V نظیر BN و Si_3N_4 و P_3N_5 غالباً پیوند کووالانسی دارند، ترکیب BN با کربن هم الکترون است و به صورت دو آرایش مشابه گرافیت و الماس می‌تواند وجود داشته باشد. در BN با آرایشی مشابه گرافیت اتمهای ازت و بور یکی بعد از دیگری با فاصله $1/45\text{\AA}$ در حلقه شش ضلعی در صفحه واقع شده‌اند، فاصله بین صفحات ۳/۳۴ آنگسترم است و این نشان می‌دهد که فقط نیروی واندروالس است که صفحات را کنار یکدیگر قرار داده.

در BN با آرایشی مشابه الماس اتمهای ازت و بور، یک در میان جای اتمهای کربن را گرفته‌اند. این آلوتروپ بور نیتريد ظاهراً سخت‌تر از الماس می‌باشد.

ازت با پودر بسیار نرم فلزات واسطه نیتريدهای بین شبکه‌ای نظیر W_3N و TiN و Mo_3N ایجاد می‌کند، این نیتريدها بسیار سخت می‌باشند.

(e) اکسیدهای ازت:

در جدول (۶-۱۲) برخی از خواص شیمی فیزیکی اکسیدهای ازت داده شده است. در این اکسیدها تمام درجات اکسایش ازت از ۱- تا ۵+ وجود دارد. دو نوع دیگر از این اکسیدها وجود دارند که فرمول خام مشابه (NO_2) دارند و موادی هستند بسیار فعال و فقط به کمک طیف بینی وجود آنها تشخیص داده شده است.

همی اکسید ازت را می‌توان از تجزیه حرارتی آمونیم نیترات به دست آورد.



گاز بی‌رنگ با فعالیت شیمیایی کم و سمیت آن از دیگر اکسیدهای ازت کمتر است. در دمای عادی بی‌اثر ولی در ۵۰۰ درجه سانتیگراد تجزیه شده ازت، اکسیژن و ازت منواکسید می‌دهد و با گاز CO_2 هم الکترون بوده و در نتیجه آرایش خطی ($\text{N} \frac{1}{1/128} \text{N} \frac{1}{1/198} \text{O}$) دارد.

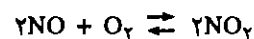
نوع اکسید	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_4	N_2O_5
نقطه ذوب $^{\circ}\text{C}$	-۹۸/۸	-۱۶۳/۶	-۱۰۲	—	-۹/۳	۳۰
نقطه جوش $^{\circ}\text{C}$	-۸۸/۵	-۱۵۱/۸	۳/۵	—	۲۱/۳	۴۷
ΔH_f° کیلوژول	۸۱/۶	۹۰/۴	۸۳/۷	۳۳/۸	۹/۶	۱۳
ΔG_f° کیلوژول	۱۰۳/۸	۸۶/۶	—	۵۱/۹	۹۸/۴	۱۱۶/۸

جدول (۶-۱۲) مشخصات شیمی فیزیکی اکسیدهای ازت

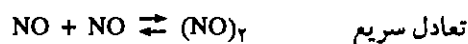
ساختار الکترونی ازت منواکسید جالب است زیرا تعداد الکترونهاي آن فرد می‌باشد. علاوه بر ۴ الکترون ۱۸ اکسیژن و ازت، یازده الکترون ظرفیتی یعنی یکی بیشتر از مولکول N_2 و یا CO دارد. ده الکترون اوربیتالهایی کاملاً مشابه اوربیتالهای مولکول CO و یا N_2 را اشغال می‌کنند.

چهار الکترون در اوربیتالهای غیرپیوندی و ۶ الکترون در سه اوربیتال پیوندی ($\pi_y^2, \pi_x^2, \sigma^2$) دارد، اوربیتالهای غیرپیوندی بعدی برحسب انرژی صعودیشان π_y^* و π_x^* است بنابراین یک الکترون اضافی در اوربیتال π_x^* قرار می‌گیرد. این وضعیت باعث تضعیف پیوند می‌شود بنحوی که می‌توان گفت در مولکول NO بجای پیوند سه‌گانه، فقط ۲/۵ پیوند وجود دارد. چون وجود یک الکترون در اوربیتال غیرپیوندی انرژی پیوند را ضعیف و طول پیوند را زیاد کرده است و مثل آنست که ۰/۵ پیوند را از مولکول برداشته باشند. اگر مولکول NO را یونیده کنیم یون به وجود آمده پایدارتر از مولکول NO است. برای درک بیشتر مراجعه کنید به نمودار انرژی پیوندها یا در مولکول (N_2) صفحه ۱۲۵ یا مولکول (O_2) صفحه ۱۲۵ فصل سوم و یا آرایش مولکولهای دو اتمی هالوژنها در همین فصل شکل (۱۲-۲۵).

ازت منواکسید با اکسیژن به راحتی ترکیب شده و گاز قهوه‌ای NO_2 را تولید می‌کند.



سرعت این واکنش متناسب با مربع فشار $[\text{NO}]^2$ یا $[\text{O}_2]$ است، بنابراین مکانیسم واکنش احتمالاً باید به صورت زیر باشد.



$$I = 1/158^{\circ}$$

$$E_b = 628 \text{ KJ/mol}$$

مشخصات پیوند مولکول NO ۱.
طول پیوند و E_b انرژی پیوند



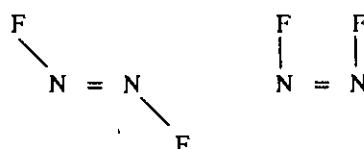
$$I = 1/0.6^{\circ}$$

$$E_b = 1021 \text{ KJ/mol}$$

مشخصات پیوند مولکول NO یک
بار یونیده یا NO^+

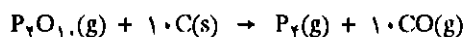
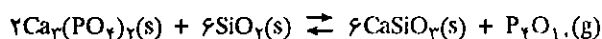
(f) هالیدهای ازت:

ازت چهار نوع هالید تولید می‌کند NF_3 و N_2F_4 و N_2F_2 و NCl_3 اولی و دومی در موقع الکترولیز محلول NH_4F در هیدروفلوئوریک اسید خالص به دست می‌آید. N_2F_4 در موقع تخلیه الکتریکی در NF_3 در حضور بخارات جیوه حاصل می‌شود. ازت تری فلئورید گاز پایدار و بی‌حسی است و آرایشی شبیه آمونیاک دارد. زوایای پیوند بین FNF برابر $103/5^\circ$ درجه است و با وجود آنکه در مولکول یک زوج الکترون غیرپیوندی وجود دارد ولی باز لوپس نیست زیرا تاکنون دیده نشده که این مولکول به عنصری یا ترکیبی الکترون بدهد. و این عدم تمایل به دادن الکترون، قاعده‌تاً بایستی به علت الکترونگاتیوی زیاد فلئور باشد. در مولکول N_2F_4 دو ایزومر شناخته شده است یکی آرایش FNNF صفحه‌ای ترانس (trans) و دیگری آرایش صفحه‌ای سیس (Cis) دارد.

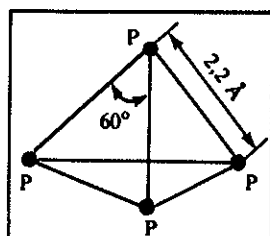


(g) فسفر:

فراوانی نسبی فسفر در طبیعت درجه دوازدهم را دارد و غالباً به صورت فسفات نظیر کلسیم فسفات $(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ یافت می‌شود. برای استخراج فسفر از این ترکیب در دمای بالا از اثر سیلیس در حضور کربن استفاده می‌کنند.

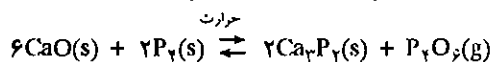


موقعی که بخارات فسفر منجمد می‌شود فسفر سفید به دست می‌آید، این نوع آلوتروپی فسفر متشکل از مولکولهای P_4 است که آرایشی چهار وجهی منظم با زوایای 60° درجه و طول اتصال $2/228^\circ$ دارد.

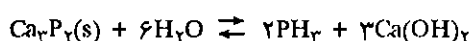


آرایش فسفر سفید متشکل از مولکولهای P_4 به صورت چهاروجهی منظم

با وجود آنکه شکل آلوتروپ فسفر سفید بسیار ساده تهیه می‌شود و از نظر ترمودینامیکی آنرا حالت استاندارد فسفر در نظر گرفته‌اند ولی شکل بسیار پایدار فسفر نیست و در اثر حرارت و یا پرتوهای مواد پرتوزا فسفر سفید مبدل به فسفر قرمز می‌شود. ترکیب مستقیم فسفر با فلزات گروه I و II را فسفور (Phosphores) گویند.



در اثر آب یا اسیدها بر روی فسفیدها فسفین تولید می‌شود.



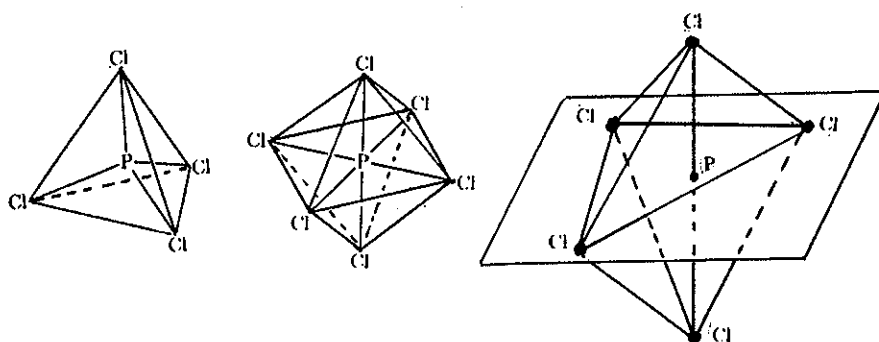
(h) هالیدهای فسفر:

فسفرتی کلرید (PCl_3) و فسفر پنتاکلرید (PCl_5) مهمترین هالیدهای فسفر می‌باشند. فسفر تری کلرید از اثر مستقیم کلر بر روی فسفر به دست می‌آید، مایع به دست آمده را باید در حین واکنش تقطیر کرد. فسفرتی کلرید در هوای مرطوب دود می‌کند و با آب ترکیب

شده و فسفورو اسید تولید می‌نماید.



این واکنش یکی از مشخصات مشترک تمام هالیدهای غیرفلزی است یعنی با آب ترکیب شده و اکسید یا اکسید اسیدی بدون تغییر ظرفیت می‌دهند. فسفر پنتاکلرید از اثر گاز کلر بر روی فسفر تری کلرید به دست می‌آید، یکی از اختصاصات جالب فسفر پنتاکلرید در حالت جامد، یونی بودن آن است که به صورت کاتیون PCl_4^+ با آرایش چهار وجهی و یا آنیون PCl_6^- هشت وجهی می‌باشد و حال آنکه در حالت بخار به صورت مولکول PCl_5 دو هرمی مثلثی است شکل (۱۲-۲۰).

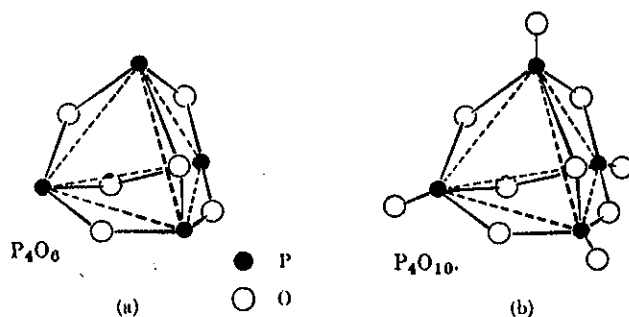


شکل (۱۲-۲۰) آرایش مولکولهای PCl_5 , PCl_6^- , PCl_4^+

در مولکول PCl_5 به حالت گازی وضعیت دو اتم کلر که در رئوس هرمها قرار دارند کاملاً متفاوت از سه اتم کلر موجود در قاعده هرمها است و این اختلاف را با کاربرد کلر پرتوزا و ترکیب آن با PCl_3 تشخیص داده‌اند.

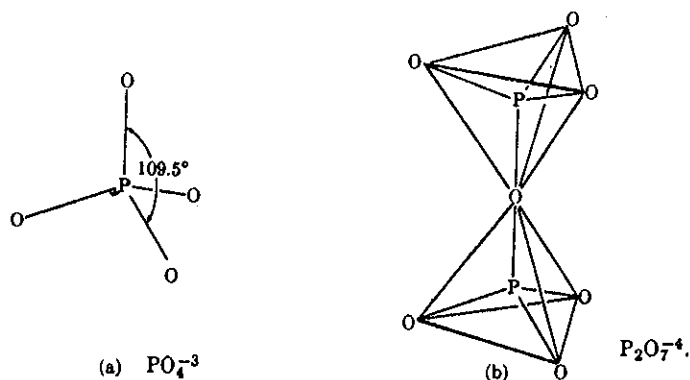
(i) ترکیبات اکسیژنه فسفر:

فسفر سفید خود به خود با اکسیژن هوا ترکیب می‌شود، اگر مقدار اکسیژن محدود باشد فراورده اصلی فسفورو انیدرید P_2O_5 است ولی اگر فسفر مستقیماً در اکسیژن خالص با مقدار بیشتر از لازم اکسیژن بسوزد ترکیب P_4O_{10} به دست می‌آید. آرایش این دو اکسید رابطه‌ای با آرایش P_4 دارند شکل (۱۲-۲۱) در (a) و (b) این مطلب را توجیه می‌نماید.



شکل (۱۲-۲۱) ساختار مولکولهای P_4O_6 و P_4O_{10} و رابطه آن با مولکول P_4

به دلایل تاریخی غالباً P_4O_{10} را به صورت P_2O_5 می‌نویسند و آنرا فسفر پنتواکسید یا فسفریک انیدرید می‌نامند. تمایل شدیدی به آب داشته و معمولاً آنرا به عنوان ماده جاذب آب به کار می‌برند. اگر مقدار آب کم باشد متافسفریک اسید به فرمول $(HPO_3)_n$ به وجود می‌آید که پلیمری است با آرایش پیچیده. اگر مقدار آب زیاد باشد، پیروفسفریک اسید حاصل می‌شود $(H_2P_2O_7)$ و سپس اورتو فسفریک اسید تشکیل می‌شود تشکیل (۲۲-۱۲) آرایش آنیون این اسیدها را نمایش می‌دهد.

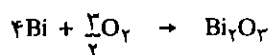
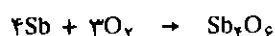
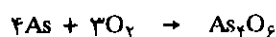


شکل (۲۲-۱۲) آرایش آنیونهای اورتو فسفریک اسید (a) و پیروفسفریک اسید (b)

اورتو فسفریک اسید که معمولاً آنرا فسفریک اسید می‌نامند یک اسید سه پروتونی با قدرت متوسط است ثابت تعادل و چگونگی تعیین PH آن در فصل هشتم مطالعه شد.

ج) آرسنیک، آنتیموان و بیسموت:

این عناصر بسیار نادر هستند و در طبیعت غالباً به صورت اکسید و یا سولفید یافت می‌شوند. می‌توان آنها را از کاهش اکسیدشان به کمک کربن به دست آورد. انجماد بخارات آرسنیک و آنتیموان، شکل آلوتروپی زرد رنگ غیرفلزی را به وجود می‌آورد که از مولکولهای As_4 و یا Sb_4 چهار وجهی مشابه P_4 تشکیل شده‌اند. این عناصر مستقیماً با اکسیژن یا هالوژنها ترکیب می‌شوند.



و با هالوژنها ترکیباتی با فرمول عمومی MX_3 به وجود می‌آورند که در آن X معرف هالوژنها و M معرف یکی از این عناصر می‌باشد.



اکسیدهای As_4O_6 و Sb_4O_6 آموتر می‌باشند و حال آنکه Bi_4O_3 خاصیت قلیایی دارد.

ت) عناصر گروه VIA

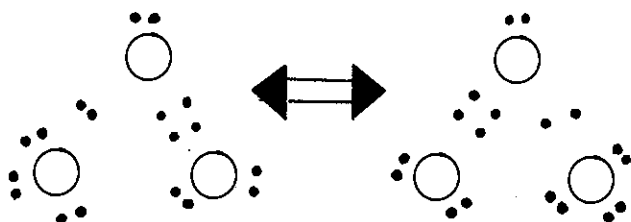
در بین عناصری که تاکنون مطالعه کردیم مشخص شد که عناصر سبکتر هر گروه جدول

تناوبی خواص متفاوتی با عناصر سنگینتر همان گروه دارند. این اختلاف بخصوص در مورد عناصر گروه VIA بیشتر به چشم می‌خورد. اکسیژن فراوانترین و مهمترین عنصر این گروه می‌باشد. در حالت گازی به صورت مولکول دو اتمی به نسبت ۲۱ درصد جو زمین را تشکیل داده است و به صورت اکسید همراه با اغلب عناصر در طبیعت یافت می‌شود و تقریباً همیشه درجه اکسایش ۲- را دارد.

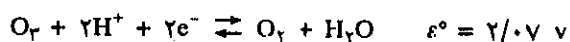
گوگرد در همه حال غیر فلز است سلنیم و تلور جامدات خاکستری رنگی هستند که ترکیباتی که تشکیل می‌دهند درجات مختلف اکسایش منفی و یا مثبت دارند. گوگرد در همه حال غیر فلز است سلنیم و تلور جامدات خاکستری رنگی هستند که درخشش فلزی دارند و آنها را جزو شبه فلزات دسته‌بندی می‌کنند زیرا رسانایی الکتریکی ضعیفی دارند. پلونیوم عنصری پرتوزا است و نیمه عمر کوتاه دارد و نمی‌تواند خودبخود در طبیعت وجود داشته باشد بلکه یکی از فرزندان خانواده اوریم است که از تجزیه رادیوم ۲۲۲ پس از نشر پرتو α حاصل می‌شود.

(B) اکسیژن:

این جسم ساده یکی از فراوانترین عناصر موجود در طبیعت است. با تمام عناصر بجز گازهای نادر ترکیباتی به وجود می‌آورد. در سرتاسر مطالب این کتاب هر جا فرمولی نوشته شده اکسیژن به نحوی در آن خودنمایی نموده است. همراه با کربن میلیونها ترکیب مختلف در شیمی آلی ایجاد می‌کند. کافی است در اینجا فقط راجع به خواص خصوصی این عنصر صحبت کنیم و ترکیباتی را که در آنها اکسیژن وضعیت غیر طبیعی (خارج از درجه اکسایش ۲-) یعنی ترکیباتی که در آن اکسیژن درجه اکسایش ۱- و ۱/۲- دارد را مورد مطالعه قرار دهیم. شکل آلوتروپی پایدار اکسیژن O_2 است که مولکولی دو اتمی با انرژی تفکیک نسبتاً بالا $D(O-O) = 494 \text{ kJ/mol}$ می‌باشد. شکل آلوتروپی دیگر اکسیژن اوزون (O_3) است که از عبور مولکول اکسیژن در جریان الکتریکی شدید و تراکم فراورده در ۷۷ درجه مطلق (۱۹۶- درجه سانتیگراد) به دست می‌آید که سپس با تقطیر جزء به جزء آنرا تخلیص می‌کنند. اوزون منفجر شونده و بسیار خطرناک است. طول پیوند در مولکول اوزون کاملاً برابر با طول پیوند در مولکولهای سوپر اکسید O_2^- است (سوپر اکسید فلزات قلیایی قبلاً مطالعه شد) نتیجه آنکه این پیوندها خدواسطی بین پیوند ساده و دوگانه است و یا به عبارت دیگر ۱/۵ پیوند در این مولکولها وجود دارد. آرایش رزونانسی بهتر این نظریه را توجیه می‌کند.



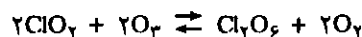
در محلولهای آبی اوزون اکسندۀ بسیار قوی است و پتانسیل استاندارد آن ۲/۰۷ ولت می‌باشد.



VIA	VIA
0 ۱۳.۰ ۳۱۲	۸ ۱۵.۹۹۹۳ ۲ ۱۸۳ ۲۱۸.۸ ۱.۱۲ ۵۲۳۵۲۲۲ اکسیژن
S ۲.۵ ۳۰.۵۱ ۰.۳۲ ۱۵.۵ ۳۲۹	۱۶ ۳۲.۰۵۹۹ ۶,۳,۴,۲ ۳۳۳.۶ ۱۱۹.۰ ۲.۰۷ (Ne)۳۵۳۲۲ گوگرد
Se ۲.۴ ۳.۳۲ ۱.۲۵ ۰.۰۰۸ ۱۶.۵ ۲۲۵	۳۴ ۷۸.۹۶ ۶,۴,۴,۲ ۶۸۵ ۲۱۷ ۶.۷۹ (Ar)۳۵۳۴۳۲ سلنیم
Te ۲.۱ ۱۱.۹ ۳.۲۸ ۱۰.۲ ۲۰.۵ ۳۰۸	۵۲ ۱۲۷.۶۰ ۶,۴,۴,۲ ۹۸۹.۸ ۲۳۹.۵ ۶.۲۲ (Kr)۳۵۳۴۳۲ تلور
Po ۲.۰ ۲۹ — ۰.۰۲ ۲۲.۷	۸۴ (۲۱۰) ۲,۲ ۲۵۴ (۹.۲) (Xe)۴۴۱۲۵۵۱۰۳۵۳۲ پولونیوم

راهنما در شکل (۱۲-۱) در آغاز این فصل داده شده است.

در فاز گازی نیز با خیلی از مواد واکنش سریع و کاملی دارد.

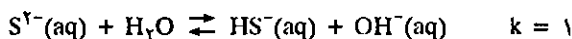


سوپراکسیدها (مثلاً BaO_2) بر روی اسیدهای رقیق آب اکسیژنه تولید می‌کنند. آب اکسیژنه مایع غلیظی (شهد مانند) است که در 150° درجه سانتیگراد می‌جوشد و در $-0/89^\circ$ درجه سانتیگراد منجمد می‌شود و مشابه مولکول آب پیوند هیدروژن دارد و چون درجه اکسایش اکسیژن در آن -1 است می‌تواند هم مانند اکسنده و هم کاهنده عمل کند (مراجعه شود به فصل (۹-۱) دیسموتاسیون آب اکسیژنه).

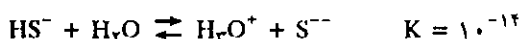
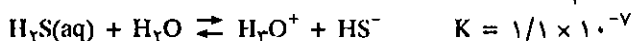


(b) گوگرد:

گوگرد در طبیعت به صورت سولفید فلزات و به صورت عنصری وجود دارد. عنصر گوگرد به اشکال مختلف آلوتروپی یافت می‌شود که ساختار برخی از آلوتروپها هنوز کاملاً معلوم نشده است. دو نوع بلور معمولی گوگرد اورتورومبیک (راستگوشه) و مونوکلینیک (تک شیب) متشکل از مولکولهای S_8 بوده که آرایش زنجیره‌ای مسدود دارند. گوگرد مستقیماً با فلزات ترکیب شده و سولفید تولید می‌نماید. سولفید فلزات قلیایی و قلیایی خاکی مشخصات یونی دارد که در آن فلز به صورت کاتیون و گوگرد به صورت آنیون S^{2-} است که عموماً محلول در آب می‌باشند و یونهای سولفید S^{2-} به طور قابل ملاحظه‌ای هیدرولیز می‌شوند.



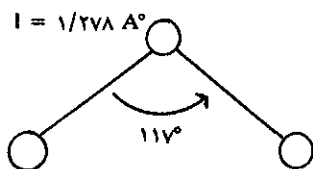
افزایش اسید بر روی محلول سولفیدها همراه با خروج گاز هیدروژن سولفید می‌باشد و این گاز تهوع‌آور و بسیار سمی است. در 25° درجه سانتیگراد قابلیت انحلال H_2S در آب تقریباً $0/1$ مول در لیتر است و چون هیدروژن سولفید اسید بسیار ضعیفی است غلظت یون سولفید S^{2-} در محلول بسیار کم است.



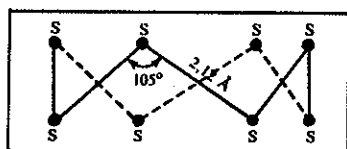
هیدروژن سولفید وسیله بسیار مناسبی برای رسوب دادن املاح غالب فلزات واسطه در محلول آبی است.

(c) اکسیدهای گوگرد:

اکسیدهای مهم گوگرد SO_2 و SO_3 می‌باشند. گوگرد دیوکسید یا سولفوروانیدرید، گازی است با نقطه جوش -10° درجه سانتیگراد که از سوختن گوگرد در هوا حاصل می‌شود.

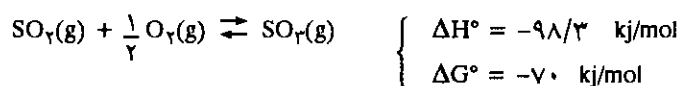


مولکول اوزون

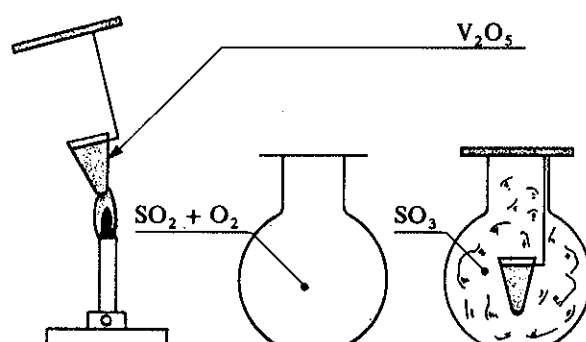
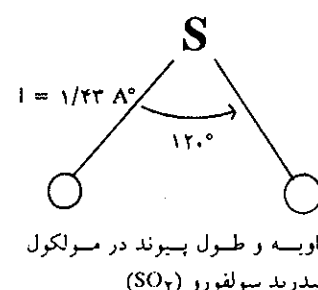


آرایش گوگرد به صورت زنجیره‌ای مسدود

بنابر مشخصات فوق واضح است که گوگرد دیوکسید نسبت به عناصر متشکله‌اش پایدار است، ولی تبدیل آن به SO_3 از نظر ترمودینامیک واکنشی خودبخود و گرمازا است.



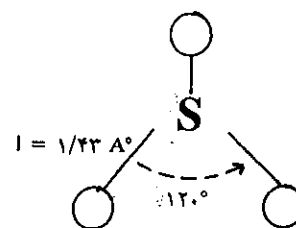
باوجود این اکسایش گوگرد دیوکسید بسیار کند است و همانطور که در مکانیسم واکنشها گفته شد (فصل ۳-۱۱) وانادیم یا پلاتین پنتواکسید کاتالیزورهای بسیار مناسبی برای انجام واکنش می‌باشند شکل (۲۳-۱۲).



شکل (۲۳-۱۲) تأثیر کاتالیزور در تشکیل گاز سولفوریک انیدرید (SO_3)

گوگرد دیوکسید مولکولی است سه اتمی که ۱۶ الکترون ظرفیتی دارد و مولکول خطی نمی‌تواند باشد در فصل سوم آرایش رزونانسی آنرا بیان داشتیم.

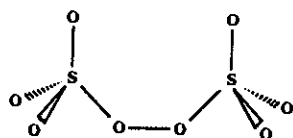
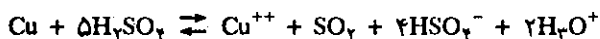
تری اکسید گوگرد یا سولفوریک انیدرید (SO_3) مولکول مثلثی شکلی است که اتم گوگرد در مرکز و اتمهای اکسیژن در رئوس مثلث قرار دارند. سه پیوند گوگرد-اکسیژن باهم برابرند و آرایش آنرا می‌توان شبیه مولکولهای BF_3 و NO_3^- دانست زیرا با آنها هم الکترون می‌باشد. مراجعه شود به ساختار مولکول BF_3 در همین فصل و نیز در فصل سوم آرایش رزونانسی و توزیع جفت الکترون را در این مولکول نمایش داده‌ایم.



گوگرد تعداد زیادی اکسی اسید نظیر سولفوریک اسید و سولفورو اسید یا پراکسودی سولفوریک ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$) و تولید می‌نماید. واکنش SO_3 با آب مه غلیظی تولید می‌کند که تراکم آن دشوار است و در صنعت به همین دلیل SO_3 را در سولفوریک اسید حل کرده و مایع شهدمانندی به نام اولثوم که در واقع عبارتست از دی سولفوریک اسید و به فرمول $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ حاصل می‌شود که قبلاً آنرا پیروسولفوریک اسید می‌نامیدند. اگر آن را با آب رقیق کنند مبدل به سولفوریک اسید می‌شود. در موقع افزایش آب باید دقت بسیار نمود چون انحلال آن در آب بسیار گرمازا و محلول بجوش آمده و قطرات اسید به اطراف پراکنده می‌شود. سولفوریک اسید تمایل بسیار به جذب آب دارد و در برخی از واکنشهای شیمیایی از آن به عنوان جاذب آب استفاده می‌شود مثلاً:



سولفوریک اسید غلیظ در گرما مس را در خود حل می‌کند با توجه به اینکه پتانسیل زوج Cu^{++}/Cu در بالای یون هیدروژن قرار دارد لذا واکنش توأم با کاهش سولفوریک اسید است.

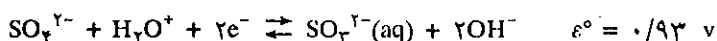
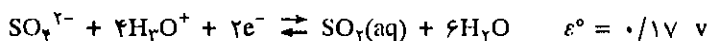


مولکول پراکسودی سولفات

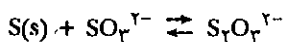
ولی باید گفت سولفوریک اسید قدرت اکسندگی خود را در محلولهای رقیق از دست می‌دهد، بنابراین مس در سولفوریک اسید رقیق حل نخواهد شد. الکترولیز محلول سرد سولفوریک اسید غلیظ منجر به تولید پراکسودی سولفات می‌شود. قدر اکسندگی این اسید بسیار زیاد است.



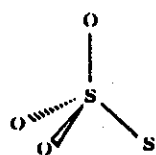
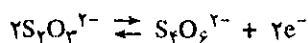
انحلال گاز سولفورو انیدرید (SO_2) در آب خاصیت اسیدی مختصری ایجاد می‌کند ولی هرگز اسید مربوط به این انیدرید (یعنی H_2SO_3) را به‌طور خالص جدانکرده‌اند، باوجود این هیچ شکی نیست که یونهای سولفیت SO_3^{2-} و یا یون سولفیت اسید HSO_3^- (بی سولفیت) وجود دارند. محلول اسیدی SO_2 کاهنده بسیار ضعیفی است ولی محلول قلیایی سولفیت قدرت کاهندگی بیشتری دارد.



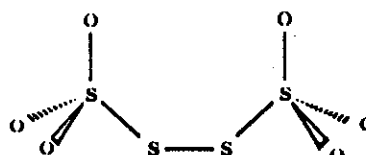
محلولهای یون سولفیت مستقیماً بر روی گوگرد عنصری اثر گذاشته و یون تیو سولفات می‌دهند.



در واقع یک اتم گوگرد جانشین یک اتم اکسیژن در یون سولفات شده است. در محلول اسیدی یون تیوسولفات تجزیه می‌شود گوگرد و یون سولفیت می‌دهد و تاکنون تیوسولفوریک اسید به صورت جسم خالص تهیه نشده است. در محلولها به صورت کاهنده ضعیفی عمل می‌کند و یون تتراتیونات را می‌دهد که پتانسیل نرمال آن $\varepsilon^\circ = 0/0.97$ است.



$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ تیوسولفات



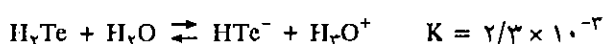
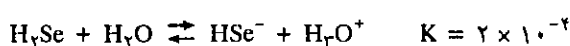
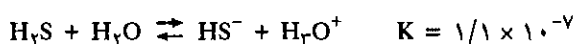
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ تتراتیونات

در فصل (۳-۱۱) کاربرد این یونها را در تعیین سرعت واکنش اکسایش یونهای I به وسیله پراکسودی سولفات مطالعه کردیم.

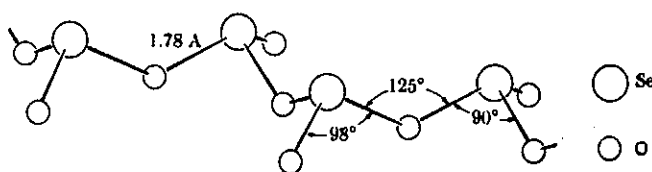
(d) سلنیم و تلور:

این عناصر بسیار نادر می‌باشند و به عنوان فراورده فرعی درموقع استخراج فلزات از سولفیدها به دست می‌آیند.

سلنیم در تاریکی جریان برق را بد هدایت می‌کند ولی رسانایی با شدت نور افزایش می‌یابد، در نتیجه در سلولهای فوتو الکتریک برای تعیین شدت نور از آن استفاده می‌کنند و نیز به عنوان یکسو کننده جریان متناوب به کار برده می‌شود. تلور نیز کاربردهای مشابه سلنیم در الکتریسته و نور دارد. شیمی آنها خیلی مشابه شیمی گوگرد است. مشخصات فلزی آنها با افزایش عدد اتمی افزوده می‌شود. قدرت اسیدی آنها در هیدریدهایشان نیز با افزایش عدد اتمی زیاد می‌شود.



مشخصات فیزیکی اکسید SeO_2 و TeO_2 تفاوت بسیار با SO_2 دارند. این اکسیدها در شرایط عادی جامد هستند و آرایش TeO_2 به نظر می‌رسد که مشخصات یونی داشته باشد. سلنیم دی اکسید یا سلنیو انیدرید آرایش زنجیره‌ای نامحدود دارد شکل (۱۲-۲۴). در آب حل شده و محلول اسیدی به وجود می‌آورد.

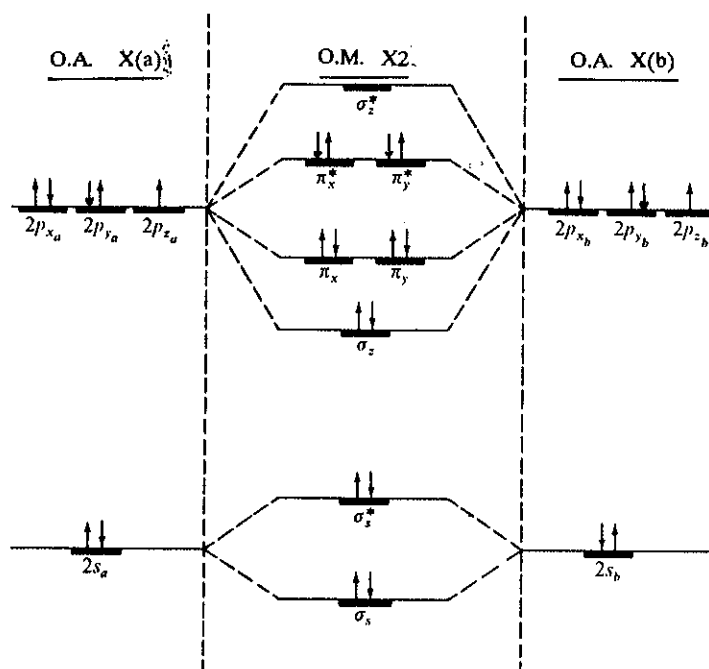


شکل (۱۲-۲۴) بخشی از مولکول زنجیره‌ای SeO_2 ، طول و زاویه پیوند

(ث) عناصر گروه VIIA

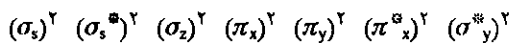
فلوئور، کلر، برم و ید غیر فلز هستند و بسیار فعال که در طبیعت همیشه به صورت ترکیب یافت می‌شوند. با وجود آنکه هالوژنها شباهت بسیار یکدیگر دارند، ولی اختلاف جزئی در فعالیت شیمیایی و یا پتانسیل اکسایش - کاهش آنها وجود دارد.

فلوئور الکترونگاتیو ترین عناصر و منحصرأ با درجه اکسایش ۱- وجود دارد و حال آنکه کلر، برم و ید اگر چه نسبتاً الکترونگاتیو ترین هستند با وجود این در ترکیباتشان درجه اکسایش مثبت و منفی دارند. تمام هالوژنها اکسند هستند ولی قدرت اکسندگی آنها با افزایش عدد اتمی کاهش می‌یابد در حالت عنصری همیشه به صورت مولکول دو اتمی در فاز گازی یا جامد و یا مایع وجود دارند. قشر ظرفیتی هالوژنها همه به صورت $n\text{S}^2n\text{P}^5$ می‌باشد. آرایش الکترونی مولکول دواتمی آنها کاملاً شبیه آرایش مولکول دی اکسیژن است با این تفاوت که در اوربیتالهای ضد پیوندی πx^* و πy^* دو الکترون دارند بنابراین همه الکترونها زوج بوده و مولکول آنها دیامغناطیس می‌باشد یعنی برعکس مولکول اکسیژن که دیامغناطیس است. شکل (۱۲-۲۵) ترازهای انرژی مولکول هالوژنها را نمایش می‌دهد، در



شکل (۱۲-۲۵) نمودار ترازهای انرژی در اوربیتالهای اتمی X_a و X_b هالوژنها و اوربیتال مولکولی (O.M) آنها در موقعی که به صورت مولکولی دی اتمی X_2 هستند.

این دیاگرام X_a و X_b معرف اوربیتالهای اتمی و X_2 معرف اوربیتال مولکولی آنها است که X می تواند هر کدام از هالوژنها باشد زیرا آرایش الکترونی همه آنها یکسان است و به صورت:



با توجه به شکل (۱۲-۲۵) مشاهده می شود که فقط یک پیوند در مولکول آنها وجود دارد، زیرا در مقابل اوربیتالهای پیوند π_x ، π_y و σ_s اوربیتالهای ضد پیوندی π_x^* ، π_y^* و σ_s^* زوج الکترونی دارند و این سبب شکست پیوندها می شود. تنها اوربیتال σ_z که اوربیتال ضد پیوندی σ_z^* فاقد الکترون است و سبب پیوند دو اتم به یکدیگر می گردد. درجه پیوند طبق تعریفی که در فصل سوم شد عبارتست از: $\frac{1}{2}(\sigma_z - \sigma_z^*) = 1$ و این کاملاً مطابق با فرمول معمولی است که برای مولکولهای دواتمی هالوژنها یا به صورت $X - X$ و یا $X:X$ می نویسند. و نیز به همین علت است که مولکولهای دی اتمی هالوژنها به مراتب فعالتر از دی اکسیژن و یا دی ازن و یا دی هیدروژن هستند.

فراوانی فلوئور و کلر در طبیعت از همه هالوژنها بیشتر است، فلوئور غالباً به صورت CaF_2 (Spath Fluor) و Na_3AlF_6 (Cryolithe) وجود دارد. چون فلوئور بسیار اکسند می باشد لذا تنها وسیله تهیه صنعتی آن الکترولیز پتاسیم هیدروژن فلوئورید (KHF_2) یا محلول KHF_2 در هیدروفلوئوریک اسید (HF) مایع است که F_2 در آند و H_2 در کاتد آزاد می شوند.

طرز تهیه کلر را در فصل (۲-۹) مطالعه کردیم و در خلال فصول مختلف این کتاب ترکیبات مختلف هالوژنها و یا مکانیسم واکنشهای آنها بررسی شد. و نیز در فصل سوم پیوند سدیم کلرید و طرز تشکیل شبکه بلوری آن مورد مطالعه قرار گرفت بنابراین در اینجا مطالعه

VIIA	VIIA
F ۱۹ ۱۸.۹۹۸۴ -۱ ۳.۵ -۱۸۸.۲ ۰.۷۵۵ -۲۱۹.۶ ۰.۰۶۱ ۱.۱۱ $s^2 p^5$ ۱۷.۱ ۳۰۲ ۰.۱۸ فلوئور	F ۲۵.۴۵۲ $\pm 1,4,5,6,7$ -۲۴.۷ -۱۰۱.۰ ۱.۵۶ $[Ne]3s^2 3p^5$ ۱۸.۷ ۳۰۰ ۰.۰۰۰۰۲ ۰.۱۱۶ کلر
Cl ۱۷ ۳۵.۴۵۲ $\pm 1,4,5,6,7$ ۳.۵ -۲۴.۷ ۰.۷۷ -۱۰۱.۰ ۱.۵۶ $[Ne]3s^2 3p^5$ ۱۸.۷ ۳۰۰ ۰.۰۰۰۰۲ ۰.۱۱۶ کلر	Cl ۲۵.۴۵۲ $\pm 1,4,5,6,7$ -۲۴.۷ -۱۰۱.۰ ۱.۵۶ $[Ne]3s^2 3p^5$ ۱۸.۷ ۳۰۰ ۰.۰۰۰۰۲ ۰.۱۱۶ کلر
Br ۳۵ ۷۹.۹۰۴ $\pm 1,4,5$ ۲.۸ ۵۸ ۳.۵۸ -۷.۲ ۱.۲۶ ۳.۱۲ $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^5$ ۲۳.۵ ۲۲۳ ۰.۰۷۵ بر	Br ۲۵.۴۵۲ $\pm 1,4,5,6,7$ -۲۴.۷ -۱۰۱.۰ ۱.۵۶ $[Ne]3s^2 3p^5$ ۱۸.۷ ۳۰۰ ۰.۰۰۰۰۲ ۰.۱۱۶ کلر
I ۵۳ ۱۲۶.۹۰۴ $\pm 1,4,5,6,7$ ۲.۵ ۱۸۳ ۵.۲ ۱۱۳.۷ ۱.۸۷ ۶.۹۴ $[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^5$ ۲۵.۷ ۲۳۱ ۰.۰۰۱ ۰.۰۵۲ ید	I ۲۵.۴۵۲ $\pm 1,4,5,6,7$ -۲۴.۷ -۱۰۱.۰ ۱.۵۶ $[Ne]3s^2 3p^5$ ۱۸.۷ ۳۰۰ ۰.۰۰۰۰۲ ۰.۱۱۶ کلر
At ۸۵ (۲۱۰) ۲.۲ ۸ (۳۰۲) $[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$ استاتین	At ۲۵.۴۵۲ $\pm 1,4,5,6,7$ -۲۴.۷ -۱۰۱.۰ ۱.۵۶ $[Ne]3s^2 3p^5$ ۱۸.۷ ۳۰۰ ۰.۰۰۰۰۲ ۰.۱۱۶ کلر

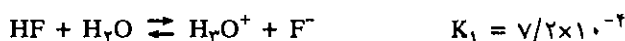
راهنما در شکل (۱۲-۱) در آغاز این فصل داده شده است.

هالیدها را با دادن مشخصات ترمودینامیکی و فیزیکی اسیدهای هالوژنها خلاصه می‌کنیم. در جدول (۷-۱۲) مشخصات فیزیکی و ترمودینامیکی هیدروژن هالیدها (اسیدهای هالوژنه) داده شده است.

	HF	HCl	HBr	HI
نقطه ذوب	-۸۳/۱	-۱۱۴/۸	-۸۶/۹	-۵۰/۷
نقطه جوش	۱۹/۵	-۸۴/۹	-۶۶/۸	۳۵/۴
$\Delta H_{\text{vap}}^\circ$ تبخیر بر حسب kJ/mol	۳۰/۳	۱۶/۱	۱۷/۶	۱۹/۸
ΔH_f° انتالپی استاندارد تشکیل بر حسب kJ/mol	-۲۶۸/۷	-۹۲/۳	-۳۶/۳	۲۶
ΔG_f° انرژی استاندارد تشکیل بر حسب kJ/mol	-۲۷۰/۸	-۹۵	-۵۳/۳	۱/۳

جدول (۷-۱۲) برخی از مشخصات شیمی و فیزیکی هیدروژن هالیدها

در بین هیدروژن هالیدها هیدروژن فلوئوریدریک، اسید ضعیفی بوده و ثابت تعادل واکنش تفکیک آن در آب عبارتست از:

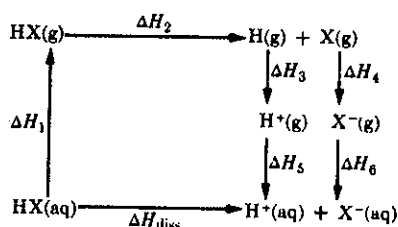


و دلیل ضعیف بودن قدرت اسیدی آن به علت پیوند هیدروژن است که مولکولها را به هم متصل کرده و مجموعه پلی مری از $(\text{HF})_n$ به وجود می‌آورد. ثابت تعادل واکنش پیوست یون F^- به HF عبارتست از:



هیدروژن هالیدهای سایر هالوژنها، اسیدهای قوی هستند که در آب کاملاً تفکیک می‌شوند. با وجود این قدرت آنها تا حدی با یکدیگر اختلاف دارد. قدرت اسیدی آنها با افزایش عدد اتمی اضافه می‌شود. برای تشخیص قدرت آنها باید ضرایب ترمودینامیکی آنها را در نظر گرفت. در شکل (۲۶-۱۲) سیکل ترمودینامیکی این ضرایب را برای هیدروژن هالیدها به فرمول عمومی HX داده‌ایم. انتالپی تفکیک (ΔH_{Diss}) عبارتست از: جمع جبری انتالپی‌های مختلف که از راه غیر مستقیم منجر به تشکیل یون $\text{H}^+(\text{aq})$ و $\text{X}^-(\text{aq})$ می‌شود.

$$(\Delta H_{\text{Diss}}) = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$$



شکل (۲۶-۱۲) سیکل بن‌هابر در مورد تفکیک هیدروژن هالیدها (HX).

ΔH_1 عبارتست از آنتالپی آب زدایی از مولکول آبدار HX و تبدیل آن به HX گازی. ΔH_2 عبارتست از آنتالپی تفکیک پیوند HX گازی و تبدیل آن به اتمهای گازی H(g) و X(g). ΔH_3 آنتالپی یونش H و ΔH_4 عبارتست از الکترون خواهی x و بالاخره ΔH_5 و ΔH_6 آنتالپی آبپوشی یونهای H^+ و X^- در آب است. آنتالپی تجربی هرکدام از مراحل در جدول (۸-۱۲) برحسب KJ/mol داده شده است.

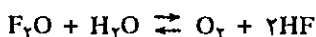
Acide	ΔH_1	$\Delta H_2(D)$	$\Delta H_3(I)$	$\Delta H_4(-A)$	$\Delta H_5 + \Delta H_6$	ΔH_{diss}
HF	48.1	563.4	1318.6	-332.8	-1598.6	-4.2
HCl	17.6	432.0	1318.6	-349.5	-1460.1	-41.9
HBr	20.9	366.3	1318.6	-323.6	-1426.2	-46.0
HI	23.0	298.9	1318.6	-295.1	-1382.7	-37.7

جدول (۸-۱۲) ΔH های مراحل مختلف تفکیک اسید HX به یونهای آبپوشیده $X^-(aq)$ و $H^+(aq)$ برحسب KJ/mol

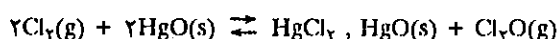
ΔH تفکیک هیدروفلوئوریک اسید از همه بیشتر و نمودار ضعیف بودن این اسید است. حال آنکه ΔH تفکیک سایر اسیدها اختلاف فاحشی با هیدروفلوئوریک اسید داشته و تفاوت بین آنها نسبتاً کم ولی هیدروبرومیک اسید قوی تر از همه می باشد.

۱) اکسید هالیدها

اکسیدهای شناخته شده هالوژنها در جدول (۹-۱۲) داده شده اند غالب آنها ترکیباتی بسیار فعال و ناپایدار هستند که به صورت مولکولهای کاملاً مشخص در فازهای مختلف وجود دارند. در دمای عادی به صورت گاز و یا مایعات فرار هستند (به استثناء I_2O_5 که جامد است) اکسید F_2O تنها اکسید هالوژنه ایست که از نقطه نظر ترمودینامیکی نسبت به عناصر متشکله اش پایدار می باشد. با وجود این به سهولت با کاهنده ها کاهیده می شود. مثلاً در محلول آبی اکسیژن تولید می کند.



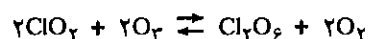
اکسیدهای کلر مولکولهای کوچک با پیوند کووالانسی و ناپایدار و از نظر شیمیایی بسیار فعالند. متوکسید کلر Cl_2O از اثر کلر بروی اکسید فلزات مثلاً HgO تولید می شود.



در اثر حرارت تجزیه شده گاز Cl_2 و O_2 تولید می کند. دیوکسیدکلر از اثر دی اکسیدگوگرد بر روی یون کلرات به دست می آید.



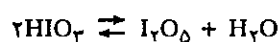
دیوکسید کلر خود به خود منفجر می شود و از اثر اوزون بر آن هگزوکسید کلر تولید می شود.



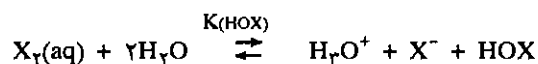
فلوئور	کلر	برم	ید
F_2O	Cl_2O	Br_2O	—
F_2O_2	ClO_2	BrO_2	—
—	Cl_2O_6	BrO_3	I_2O_5
—	Cl_2O_7	—	—

جدول (۱۲-۹) اکسیدهای هالوژنها

خواص شیمیایی و فیزیکی اکسیدهای بور به خوبی شناخته نشده اند. از اکسیدهای ید فقط I_2O_5 است که خوب مطالعه شده و با آب زدایی از یدیک اسید در ۲۰۰ درجه سانتیگراد به دست می آید.



در جدول (۱۲-۱۰) لیست اوکسی اسیدهای هالوژنها داده شده است هیپوهالید اسیدها از عمل دیسموتاسیون هالوژنها در آب به دست می آیند.



ثابت واکنش فوق برای هالوژنها به ترتیب عبارتست از:

$$K(\text{HOI}) = 2 \times 10^{-13}, \quad K(\text{HOBr}) = 7/2 \times 10^{-9}, \quad K(\text{HOCl}) = 4/2 \times 10^{-2}$$

فلوئور	کلر	برم	ید
ندارد	HOCl	HOBr	HOI
	HClO_2	HBrO_2	—
	HClO_3	HBrO_3	HIO_3
	HClO_4	—	$\text{HIO}_4, \text{H}_5\text{IO}_6$

جدول (۱۲-۱۰) فرمول اوکسی اسیدهای هالوژنها

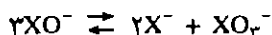
به کمک ثابت های فوق مثلاً می توان گفت غلظت HOCl در محلول اشباع شده از کلر نصف غلظت کلر موجود در محلول است و حال آنکه فقط ۰/۵ درصد از محلول اشباع شده ید هیدرولیز شده و به صورت HOI می باشد.
هیپوهالید اسیدها اسیدهای بسیار ضعیفی می باشند. ثابت تفکیک اسیدی آنها به ترتیب عبارتست از:

نوع هیپواسید	HOCl	HOBr	OHI
ثابت تفکیک K_a	2×10^{-8}	2×10^{-9}	10^{-11}

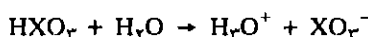
تنها اکسید هالوژنه که درجه اکسایش +۳ دارد HClO_2 است که نمک آنرا از اثر پراکسید فلزات قلیایی بر روی ClO_2 به دست می‌آورند.



به جز فلوئور تمام اکسیدهای HXO_3 هالوژنها شناخته شده و نمکهای آنها وجود دارد. محلول کلرات یا برومات و یا یدات را می توان از دیسموتاسیون هیپوهالوژنیت ها در محلول قلیایی به دست آورد.



و این واکنش به طور کمی در مورد سه هالوژن ذکر شده در فوق انجام می‌گیرد. این اوکس اسیدها بسیار قوی و عملاً به طور کامل، در آب تفکیک می‌شوند.



کلریک اسید و بڑمیک اسید به صورت خالص هرگز جدا نشده است ولی یدیک اسید به صورت بلورهای سفید رنگ، از اثر نیتریک اسید غلیظ بر روی ید به دست می آید.

تنها اوکس اسید هالوزنها در ظرفیت ۷- پرکلریک اسید و پریدیگ اسید است. پرکلرات ها از اکسایش الکترولیتی کلرات ها به دست می آید. پرکلریک اسید بسیار اکسنده و به صورت انفجاری با ترکیبات آلم عمل می کند.

در این مختصر خواص عناصر طبیعی با آرایش قشر نهایی S و یا SP را به صورت بسیار خلاصه مطالعه کردیم و به خصوص با تکیه بر خواص مشترک آنها نتایج کلی به دست آمد. مطالعه عمیق ساختار الکترونی عناصر هر گروه به طور مفصل در شیمی معدنی بررسی می شود و خواص اختصاصی هر عنصر را به کمک تجزیه های کیفی و کمی و یا به کمک طیف سنجی در شیمی تجزیه مطالعه خواهید کرد.

ج) عناصر گروہ VIIA

گازهای نادر

مقدمه: مشخصات شیمی فیزیکی گازهای نادر در جدول حاشیه داده شده است.

تا سال ۱۹۶۲ که اولین ترکیب این گازها با عناصر دیگر تهیه نشده بود این گازها را گازهای بی اثر و بدون میل به واکنش شیمی می پنداشتند و هنوز نیز در برخی از کتابها آنها را گازهای بی اثر (Inert gas) می نامند. در واقع دلیل آن کامل بودن قشر ظرفیتی این عناصر است که تمایلی به اتحاد با مولکولهای دیگر به آنها نمی دهد. تمام عناصر این گروه به صورت گازی و تک اتمی در جو وجود دارند فراوانترین این گازها آرگون است که فراوانی نسبی آن در جو زمین از کربن دیوکسید CO_2 بیشتر است. بجز هلیوم و رادن بقیه گازهای نادر را در تقطیر جزء به جزء هوای مایع به دست می آورند. منابع غنی تری از هلیوم و رادن در پوسته زمین وجود دارد.

VIII A		VIII A	
He   31.1 567	 0.050 0.000 0.000	2 4.0026 0 -24.9 -249.7 0.126 s ² هيليوم	He
Ne   19.8 547	 0.431 0.000 0.000	10 20.183 0 -24.9 -249.6 1.20 s ² rs ² rp ⁶ نئون	Ne
Ar   39.9 367	 1.56 0.281 0.000	18 39.948 0 -185.8 -189.6 1.40 [Ne]rs ² rp ⁶ آرغون	Ar
Kr   83.8 377	 2.16 0.39 0.000	36 83.80 0 -152 -157.3 2.6 [Ar]rd ¹ rs ² rp ⁶ کریپتون	Kr
Xe   131.3 380	 3.02 0.50 0.000	54 131.30 0 -108.0 -111.9 3.06 [Kr]rd ¹ ds ¹ sp ⁶ کزنون	Xe
Rn   222	 3.92 0.69 0.000	86 (222) 0 (-61.8) (-71) 0 [Xe]rf ¹⁴ sd ¹⁰ gs ² sp ⁶ رادون	Rn

راهنما در شکل (۱-۱۲) در آغاز این فصل داده شده است.

(a) هلیوم He

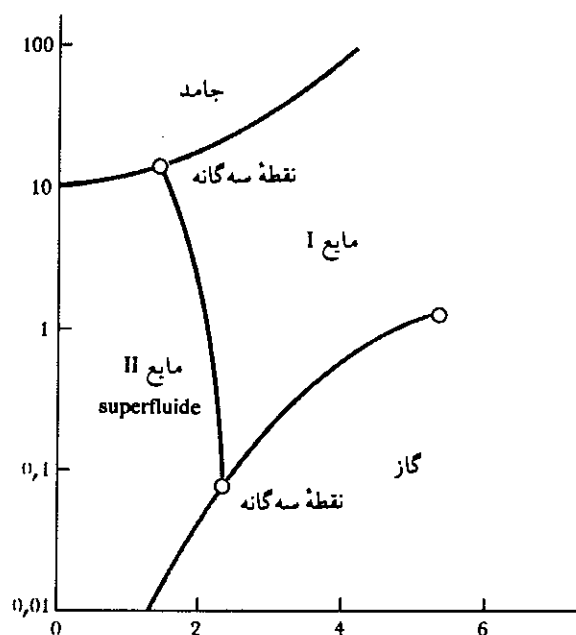
هلیوم بعد از هیدروژن فراوانترین عنصر موجود در جهان است ولی بسیار نادر در روی زمین می باشد زیرا اتمهای آن به قدری سبک هستند که به سهولت از جو زمین فرار می کنند و چون میل ترکیبی با عناصر دیگر ندارد لذا به صورت ترکیب نیز در روی کره زمین یافت نمی شود. فقط به صورت حبابهای گازی محبوس شده در صخره ها و سنگهای معدنی یافت می شود و دلیل وجود آن تجزیه عناصر پرتوزای طبیعی خانواده های اورانیم - توریم و نپتونیم است که از تجزیه آنها چندین پرتو α به دست می آید و این پرتوها در اثر برخورد به اتمهای دیگر انرژی جنبشی خود را از دست داده و سپس با جذب دو الکترون مبدل به اتم هلیوم می گردند و در داخل سنگ معدن محبوس باقی می مانند. در فصل چهاردهم در این باره بیشتر صحبت خواهیم کرد.

چگالی گاز هلیوم دو برابر هیدروژن است با این وجود در بالن های هدایت شونده و بالن های هواسنجی به جای هیدروژن، از هلیوم استفاده می شود زیرا هلیوم آتش نمی گیرد. نقطه جوش این عنصر $+4$ درجه مطلق و پایین تر از نقطه جوش همه عناصر است. دما هرچه می خواهد باشد هلیوم منجمد نمی شود مگر آنکه فشار به اندازه ای باشد تا قادر به نزدیک کردن این اتمهای سبک و بسیار متحرک شود. از این خاصیت در تحقیقات مربوط به ایجاد دماهای سرمایی (Cryogénie) استفاده می شود. هلیوم در پایین تر از 2 درجه مطلق مایعی است بسیار روان و لغزنده (Superfluide) و هرگز به جدار ظرف نمی چسبد.

نمودار قلمرو وجودی فازهای مختلف هلیوم را بر حسب فشار و دما در شکل (۲۷-۱۲) آورده ایم. هلیوم تنها عنصری است که دو فاز مایع دارد.

(b) سایر گازهای نادر

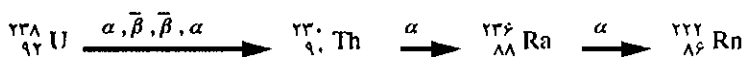
نئون به مقدار زیاد در ساختن تابلوهای نورانی آگهیهای تجارتي و سردر مغازه ها مصرف دارد. موقعی که گاز نئون در اختلاف پتانسیل الکتریکی زیاد تحریک شود از خود



شکل (۲۷-۱۲) نمودار فازهای هلیوم

نورهای قرمز رنگی منتشر می‌سازد. گاز آرگون را غالباً در موقع جوش دادن فلزات در غیاب اکسیژن به کار می‌برند و نیز در لامپ‌ها از آن استفاده می‌شود، گرمای ایجاد شده در رشته سیم لامپ به وسیله گاز آرگون به جدار لامپ منتقل می‌شود. کریپتون اگر در اختلاف پتانسیل الکتریکی قرار گیرد از خود نورهای سفید شدید منتشر می‌کند و بهمین دلیل برای روشن کردن باند فرودگاه‌ها از آن استفاده می‌شود. کریپتون فراورده شکست اتمهای اورانیم و یا پلوتونیم است و تغییرات نسبت درصد آن در جو، فعالیت اتمی کشورهای جهان را مشخص می‌کند.

گزنون را در فلاشهای عکاسی به کار می‌برند. در اثر تخلیه الکتریکی در این گاز نور سفید شدیدی ایجاد می‌شود. محققین مشغول مطالعه کاربرد گزنون به عنوان ماده بیهوش کننده غیر سمی می‌باشند. رادن پرتوزا می‌باشد و از سطح زمین در اثر پدیده تجزیه عناصر سنگین موجود در اعماق زمین نظیر اورانیم و توریم خارج می‌شود.



اخیراً فکر می‌کنند که مقدار گاز رادن متصاعد شده از سطح زمین و تراکم آن در منازل ممکن است برای سلامتی ساکنان خطرناک باشد.

(C) ترکیبات گازهای نادر:

انرژی یونش گازهای نادر نسبتاً بالا ولی با افزایش عدد اتمی آنها کاهش می‌یابد. بنابراین انرژی یونش کریپتون به اندازه کافی نزول کرده و این عنصر می‌تواند الکترونی به یک عنصر بسیار الکترون‌گاتیو نظیر فلورین بدهد.

ترکیباتی از هلیوم و نئون و آرگون تاکنون تهیه و شناخته نشده‌اند. شیمیدانها می‌دانند که رادن با فلورین ترکیباتی ایجاد می‌کند ولی پرتوزایی رادن به حدی خطرناک است که تاکنون امکان مطالعه و تحقیق ترکیبات آن فراهم نشده است.

کریپتون تنها یک مولکول خنثی به صورت KrF_2 با فلورین تشکیل می‌دهد. بنابراین گزنون تنها گاز نادری است که ترکیبات بیشتری دارد. چندین ترکیب با فلورین و یا اکسیژن تشکیل می‌دهد و نیز ترکیباتی که در آنها پیوند $\text{Xe} - \text{N}$ و یا $\text{Xe} - \text{C}$ وجود دارد شناخته شده‌اند.

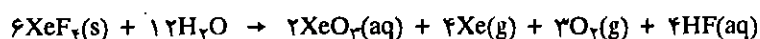
در سال ۱۹۸۸ اولین ترکیبی که پیوند $\text{Kr} - \text{N}$ در آن دیده شده است در مقالات علمی ذکر شده است ولی این ترکیب فقط در -50°C درجه سانتیگراد پایدار می‌باشد.

گزنون فلورین: ماده اولیه تهیه سایر ترکیبات گزنون، گزنون دی فلورید (XeF_2) و گزنون تترا فلورید XeF_4 است که در 300°C تا 400°C درجه سانتیگراد از اثر گاز فلورین بر روی گاز گزنون به دست می‌آیند. در دماهای بالاتر گزنون هگزا فلورید XeF_6 به دست می‌آید. هر سه ترکیب در شرایط عادی جامدات بلورینی بوده و در فاز گازی به صورت مولکولهایی با پیوند کوئوالانسی هستند. گزنون فلورید به عنوان ماده دهنده اتمهای فلورین به نحو بسیار فعال در شیمی کاربرد دارد مثلاً اثر آن بر روی پلاتین به صورت زیر است:



گزنون اکسید: برای تهیه گزنون اکسید و گزنون اکسی اسید از گزنون فلورید استفاده می‌شود.

از هیدرولیز گزنون تترافلئورید گزنون تریوکسید به دست می‌آید.



گزنون تریوکسید، انیدرید گزنیک اسید (H_2XeO_4) می‌باشد. گزنون تریوکسید در محلول بازی یون هیدروژن‌گزنات HXeO_4^- تولید می‌کند که این نیز در اثر دیسموتاسیون بطنی، اتمهای گزنون و پرگزانات هشت وجهی XeO_6^{4-} را به وجود می‌آورد که در آن عنصر گزنون درجه اکسایش +۸ را دارد.



محلول پرگزانات زرد رنگ و شبیه تمام ترکیباتی که درجه اکسایش بالا دارند اکسنده‌ای بسیار قوی است. اگر باریم پرگزانات را با سولفوریک اسید ترکیب کنیم آب از دست داده و مبدل به انیدرید آن یعنی گزنون تتراکسید (XeO_4) می‌شود. ترکیبات گازهای نادر به هر حال بسیار ناپایدار و منفجر شونده می‌باشند.

۳-۱۲ ساختار nd

مقدمه: عناصری که در آنها یکی بعد از دیگری اوربیتالهای اتمی d پر می‌شوند غالباً به نام عناصر واسطه نامیده می‌شوند. این عناصر در واقع در ناحیه وسط جدول تناوبی قرار گرفته‌اند و همانطور که قبلاً گفته شد چون تعداد اوربیتالهای d پنج است لذا ده الکترون این اوربیتالها را کامل می‌کنند. بنابراین در این ناحیه از جدول تناوبی ده ستون وجود دارد که در هر ستون چهار عنصر قرار گرفته است ستون یا گروه‌ها را IIB، VB، VIB، VIIIB و می‌نامند ولی چون خانواده آهن، کبالت و نیکل و همچنین عناصر تناوب پایین خانواده پلاتین شباهت زیاد باهم دارند لذا مجموعه این سه ستون از عناصر را در گروه VIIIB قرار داده‌اند. دو ستون بعدی چون درجه اکسایش مهم آنها به ترتیب ۱ و ۲ است لذا هر کدام از این ستونها را گروه IB و IIB می‌نامند.

باید یادآوری نمود که پر شدن ۷ اوربیتال ۴f از عنصر لانتان La شروع می‌شود و بنابراین در تناوب ششم بعد از عنصر لانتان ۱۴ عنصر وجود دارند که یکی بعد از دیگری اوربیتالهای ۴f در آنها پر می‌شوند و اما چون پیوند الکترون اوربیتالهای f به اتمهای مربوطه پایدارتر از الکترونهای موجود در اوربیتال d و s است لذا این ۱۴ عنصر مشخصات شیمیایی کم و بیش مشابه عناصر گروه IIB دارند و بدین علت آنها را در خانه لانتان و به نام لانتانیدها قرار می‌دهند و معمولاً مشخصات آنها را در پایین جدول تناوبی می‌دهند.

در تناوب هفتم نیز همین شرایط برقرار است و در گروه IIB از عنصر اکتینیم Ac به بعد اوربیتالهای ۵f پر می‌شوند دسته اخیر را اکتینید نامیده و آنها را نیز در خانه اکتینیم قرار می‌دهند.

اگرچه ما در اینجا ساختار nf را مورد بحث قرار نمی‌دهیم ولی تأثیر وجود آنها را در مشخصات فیزیکی و شیمیایی ساختار ۵d و ۶d مطالعه خواهیم کرد.

(a) مشخصات عمومی عناصر واسطه

عناصر واسطه غالباً فلزات سختی هستند و کاربرد فراوان در کارهای ساختمانی دارند: آهن به صورت فلزی، مس، وانادیم، نیکل و منگنز در تهیه آلیاژها، فلزات اخیر به کلی تمدن بشر را عوض نموده‌اند. در بین آنها فلزات دیگری وجود دارد که در صنایع جدید کاربردهای فراوان پیدا نموده‌اند. مثلاً کاربرد تیتان در صنعت هواپیماسازی و وانادیم به عنوان کاتالیزور در صنعت شیمی را به طور اجمال می‌توان نام برد. و نیز در بین این دسته از عناصر، فلزات قیمتی مانند پلاتین، طلا و نقره که به علت زیبایی سطح و مقاومت در برابر مواد اکسند به عنوان فلزات تزئینی مصرف داشته و به علت نادر بودنشان پشتوانه ثروت جهان را تشکیل می‌دهند.

تمام عناصر این دسته فلز می‌باشند و در بحثی که درباره آنها خواهیم کرد به صورت اختصار آنها را فلزات d می‌نامیم. اغلب این فلزات الکتریسته را به خوبی هدایت می‌کنند. نقره در شرایط عادی رسانایی الکتریکی بیشتر از سایر فلزات دارد.

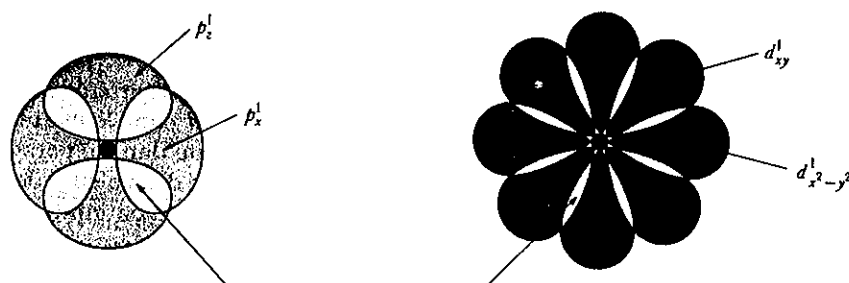
این فلزات براق، چکش‌خوار و قابلیت مفتول و یا ورق شدن را دارند. رنگ غالب آنها سفید نقره‌ای و نقطه ذوب آنها از فلزات گروه‌های اصلی بیشتر است که البته استثنائاتی نیز

وجود دارند. مثلاً مس سرخ مایل به قهوه‌ای و طلا زرد و جیوه در شرایط عادی (S.T.P) مایع می‌باشد.

(b) تأثیر اوربیتالهای d در خواص عناصر واسطه

همانگونه که در فصل سوم مطالعه شد، پرشدن اوربیتالها براساس قواعد نظری برحسب انرژی صعودی اوربیتالها است و چون ترازهای انرژی اوربیتالهای d قاعداً در بالای اوربیتالهای s قرار دارد لذا باید الکترونهای موجود در این اوربیتالها ناپایدارتر از الکترونهای s باشند ولی در عمل اینچنین نیست و در عناصر گروه‌های واسطه الکترونهای d محکمتر از الکترونهای s به اتمهای مربوطه پیوسته‌اند. موقعی که یک اتم از عناصر این گروه مبدل به کاتیون می‌شود برخلاف پیشبینیهای نظری الکترون s خود را در حله اول از دست می‌دهد و سپس می‌تواند الکترونهایی از قشر d از دست بدهد. آرایش الکترونی اتم آهن $[Ar]3d^6 4s^2$ است و آرایش کاتیون معمولی این عنصر به ترتیب برای Fe^{2+} عبارتست از $[Ar]3d^6$ و برای Fe^{3+} عبارتست از $[Ar]3d^5$ یعنی این عنصر ابتدا الکترونهای s را از دست می‌دهد و بعد الکترونهای d را.

خواص شیمیایی بسیار متنوع فلزات d را می‌توان به دلیل آرایش فضایی جهت‌دار اوربیتالهای d آنها دانست زیرا الکترونها در اوربیتالهای مختلف d مکانهای کاملاً مشخصی را در فضا انتخاب می‌کنند و دافعه آنها نسبت به هم بسیار کم است. اثر دو الکترون اوربیتالهای d بر روی یکدیگر به مراتب کمتر از تأثیر دو الکترون s و یا p بر روی هم است. فاصله اوربیتالهای d نسبت به ۲۰ به مراتب بیشتر از فاصله اوربیتالهای p با یکدیگر است. شکل (۲۸-۱۲) این حقیقت را آشکار می‌سازد.



الکترونهای دو اوربیتال ممکن است در این نواحی وجود داشته باشند

شکل (۲۸-۱۲) دو الکترون اوربیتال d به خوبی از هم فاصله داشته و بر روی یکدیگر اثر متقابل کمتری دارند و حال آنکه الکترونهای اوربیتال p فاصله کمتری نسبت به هم دارند و اثر متقابل آنها بر روی یکدیگر بیشتر است.

یکی دیگر از اختصاصات فضایی جهت‌دار اوربیتالهای d این است که پوشش کمتری بر روی هسته اتم داشته و سبب می‌شود که بار مؤثر هسته از خلال لب‌های (Lobes) اوربیتالهای d بهتر نفوذ کند. در جدول تناوبی افزایش تعداد الکترونهای d همراه با افزایش عدد اتمی از چپ به راست در هر تناوب است و چون دافعه الکترونهای d ضعیف است لذا بار مؤثر هسته آنها را به سوی خود می‌کشد و این دو حالت ویژه را در ابعاد و انرژی اتم به وجود می‌آورد.

اول آنکه شعاع اتمی در هر تناوب در اثر جاذبه هسته بر روی الکترونها با افزایش عدد

اتمی کاهش می‌یابد مثلاً شعاع اتمی آهن با آرایش $3d^6 4s^2$ معادل ۱۲۶ پیکومتر (10^{-12} متر) و شعاع اتمی اسکاندیم (Sc) با آرایش برابر $3d^1 4s^2$ با ۱۶۰ پیکومتر است. با وجود این، تغییرات شعاع اتمی فلزات d بسیار زیاد نمی‌باشد به نحوی که اتمهای مختلف این عناصر می‌توانند به خوبی جانشین یکدیگر در شبکه فلزی شوند بدون آن که تنش زیادی در شبکه ایجاد کنند. بنابراین فلزات d به خوبی در یکدیگر محلول و می‌توانند انواع آلیاژها را ایجاد کنند. انواع فراوان و متعدد فولاد معرف این خصلت است.

دوم آنکه چون بار هسته‌ها از چپ به راست اضافه می‌شود و به دلیل آنکه الکترونها موجود در اوربیتالهای d و یا f پوشش کمتری بر روی بار مثبت هسته دارند، لذا انرژی اولین یونیزاسیون این عناصر نیز از چپ به راست افزایش می‌یابد. مثلاً در تناوب اول اولین انرژی یونش اسکاندیم Sc معادل با 632 kJ/mol و در مورد آهن 762 kJ/mol است.

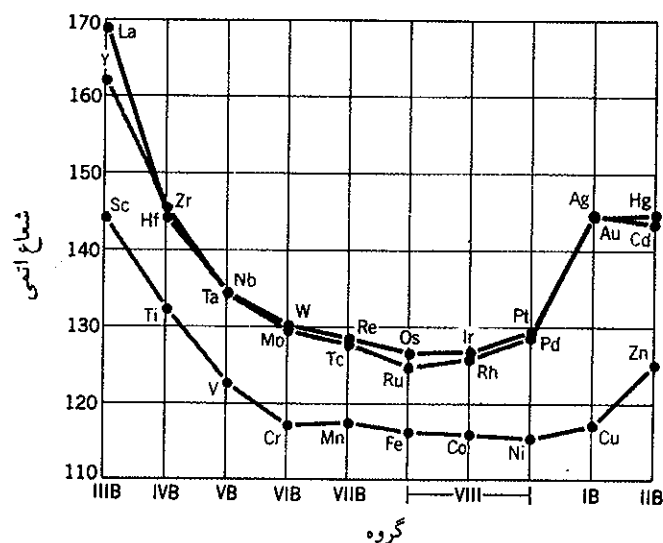
دو حالت گفته شده در فوق تا عنصر آهن کاملاً صادق و سپس بعد از آهن با افزایش عدد اتمی انرژی یونش تنزل کرده و شعاع اتمی افزایش می‌یابد و این بدان علت است که اوربیتالهای d یکی بعد از دیگری شامل دو الکترون می‌شوند و هسته را بهتر می‌پوشانند. مطالب گفته شده در مورد تناوب پنجم و ششم نیز صادق می‌باشد. ولی بهرحال شعاع اتمی فلزات d در تناوب پنجم بزرگتر از تناوب قبلی است (زیرا یک لایه کوانتایی در تناوب پنجم اضافه شده است) اما شعاع اتمی که قاعدتاً باید در تناوب ششم بیشتر از تناوب پنجم باشد تغییر محسوسی نمی‌نماید. زیرا در این تناوب الکترونها یکی بعد از دیگری اوربیتالهای 4f را پر می‌نمایند و فشردگی ایجاد شده در اتم را فشردگی لانتانیدها (Lanthanides contractions) نامند. پوشش الکترونها f بر روی جاذبه هسته در لانتانیدها باز هم کمتر از پوشش در اوربیتالهای d است. بنابراین بار مؤثر هسته بر روی الکترونها با افزایش عدد اتمی بیشتر می‌شود و در نتیجه فشردگی در اتم ایجاد کرده و نهایتاً شعاع اتمی کاهش می‌یابد. شعاع هسته در لانتانیدها عملاً در حدود ۱۸۸ پیکومتر است که به ناگهان در عنصر هافنیم (Hf) که دیگر لانتانید نیست و دو الکترون در اوربیتال 5d دارد به ۱۵۷ پیکومتر نزول می‌نماید و عناصر بعدی شعاعی به مراتب کمتر از آنچه تصور می‌رود دارند.

عملاً با وجود آنکه جرم عناصر تناوب ششم تقریباً دو برابر جرم اتمی عناصر تناوب پنجم است، (جرم اتمی ایریدیم $192/2$ و جرم اتمی رودیم 103 (Rh) واحد جرم اتمی است) شعاع اتمی عناصر دو تناوب تقریباً باهم برابر است (شعاع اتمی ایریدیم و رودیم در حدود ۱۳۶ پیکومتر است) در نتیجه چگالی عناصر تناوب ششم دوبرابر تناوب پنجم و به‌طور کلی بیشتر از همه عناصر است. چگالی اوسمیم (Os) همسایه ایریدیم از تمام عناصر جدول تناوبی بیشتر و معادل با $21/6 \text{ gr/cm}^3$ است.

یکی دیگر از نتایج فشردگی لانتانیدها تضعیف فعالیت شیمیایی فلزات d در تناوب ششم است که بخصوص در مورد اوسمیم ایریدیم و پلاتین و طلا به حدی است که آنها را فلزات نجیب نام نهاده‌اند و منحصرأ در تیزاب سلطانی حل می‌شوند، و این بدان علت است که الکترون ظرفیتی به مقدار زیاد تحت تأثیر بار هسته قرار گرفته است. شکل (۲۹-۱۲) تغییرات شعاع اتمی عناصر واسطه را نمایش می‌دهد.

ع) درجه اکسایش عناصر واسطه

از اهم مشخصات فلزات d تمایل آنها به تشکیل کمپلکسها متعدد است. برخی از آنها



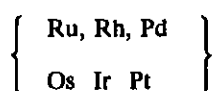
شکل (۱۲-۲۹) تغییرات شعاع اتمی عناصر واسطه در تناوبهای چهارم و پنجم و ششم

را در فصل هشتم (۵-۸) مطالعه نمودیم و نیز نقش برخی از آنها به عنوان کاتالیزور و تنوع تعداد درجه اکسایش آنها را متمایز از سایر عناصر طبیعی ساختارهای ns و np می‌نماید. در جدول (۱۲-۱۱) نموداری از تعدد درجات اکسایش عناصر واسطه داده شده است.

Group Number									
IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII			IB	IIB
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
+3	+2 +3 +4	+1 +2 +3 +4 +5	+2 +3 +6	+2 +3 +4 +6 +7	+2 +3 +4 +6	+1 +2 +3	+2 +3	+1 +2	+2
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
+3	+2 +3 +4	+2 +3 +4 +5	+2 +3 +4 +5 +6 +8	+2 +3 +4 +5 +6 +7	+2 +3 +4 +5 +6 +7 +8	+1 +2 +3 +4 +5 +6	+2 +3 +4	+1 +2 +3	+2
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
+3	+3 +4	+2 +3 +4 +5	+2 +3 +4 +5 +6	+3 +4 +5 +6 +7	+2 +3 +4 +5 +6 +8	+1 +2 +3 +4 +5 +6	+2 +3 +4 +5 +6	+1 +3	+1 +2

جدول (۱۲-۱۱) درجات اکسایش عناصر واسطه

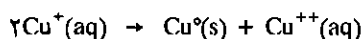
درجه اکسایش معمولی مس +۱ مثلاً در CuCl و +۲ در CuCl_2 است باوجود این گاهی درجه اکسایش +۳ در برخی از ترکیبات از خود نشان می‌دهد. عناصری که در وسط تناوبها قرار دارند شامل انواع درجات اکسایش ممکن از ۱ تا ۸ هستند مثلاً منگنز با ۷ درجه اکسایش متفاوت و کاملاً شناخته شده و یا عناصر خانواده پلاتین



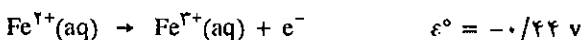
با درجات متعدد از ۱ تا ۸ در ترکیبات عادی و در کمپلکسها وجود دارند. هرچه درجه اکسایش فلزات d بزرگتر باشد قدرت اکسندگی یون مربوطه زیاد خواهد بود مثلاً منگنز با درجه اکسایش +۷ در محلول اسیدی اکسنده‌ای است بسیار قوی.



ترکیباتی از فلزات d که درجه اکسایش حد واسط دارند دیسموته می‌شوند و ترکیباتی با درجه اکسایش حداکثر و حداقل تولید می‌نمایند. مثلاً Cu^+ :



ترکیباتی با درجه اکسایش حداقل، قدرت کاهندگی دارند مثلاً Fe^{2+} میل دارد مبدل به Fe^{3+} شود.



با وجود آنکه اکسید فلزات d غالباً خاصیت بازی دارند ولی در برخی از عناصر واسطه این خصلت در درجات اکسایش بالا ممکن است به صورت آفوتر و سپس به صورت اسیدی ظاهر شود. عناصر خانواده کرم (Cr) مثال جالبی از این تمایل را نشان می‌دهند.

خصلت	درجه اکسایش	اکسید
بازی	+۲	CrO
آفوتر	+۳	Cr_2O_3
اسیدی	+۶	CrO_3

CrO_3 انیدرید کرومیک اسید به فرمول H_2CrO_4 است که نمکهای آن را کرومات می‌نامند.

عناصر واقع در سمت چپ جدول فلزات d شباهت زیاد با عناصر گروه s دارند یعنی الکتروپوزیتیوی آنها زیاد و در نتیجه ترکیبات پایدار داشته و استخراج آنها از سنگ معدن دشوارتر از عناصر واقع در سمت راست جدول است. در واقع سهولت استخراج مس و روی معروف عصر برنز می‌باشد که بشر برای اولین بار کاربرد فلزات را آموخت و در پی آن استخراج آهن تمدن بشری را به کلی دگرگون ساخت و این دوره از تمدن را عصر آهن گویند.

(d) خواص شیمیایی عناصر واسطه

در این بخش به‌طور خلاصه خواص شیمیایی عناصر سرگروه را مطالعه می‌کنیم. در

جدول حاشیه مشخصات فیزیکی و شیمیایی عناصر هر گروه داده شده است، کلید راهنما در آغاز همین فصل داده شده است.

عناصر گروه IIIB

اسکاندیم در سال ۱۹۳۷ کشف شد، اولین عنصر واسطه می باشد. از نظر شیمیایی بسیار فعال است مانند کلسیم با آب به سبب ترکیب شده و در هوای مرطوب سطح آن تیره رنگ می شود و به همین دلیل کاربرد آن به عنوان فلز بسیار محدود است. یون بسیار کوچک Sc^{3+} با بازهای قوی شبیه آلومینیم در ترکیبات عمل می کند و کمپلکس آبپوشیده به صورت $[Sc(H_2O)_6]^{3+}$ به وجود می آورد که اسید پروتستد می باشد و قدرت اسیدی آن تقریباً مشابه استیک اسید است.

سایر عناصر این خانواده ایتیریم، لانتانیم و اکتینیم هستند که خواص شیمیایی آنها کم و بیش شبیه اسکاندیم است.

۱۴ عنصر لانتانید که در خانه لانتان La جا داده شده اند، همگی ظرفیت اکسایش ۳+ را دارند که به صورت اکسید قلیایی می باشند و پتانسیل کاهش منفی داشته و بنابراین مشخصات آنها کاملاً با گروه IIIB مطابقت دارد. جدول زیر آرایش الکترونی و نیز درجه اکسایش آنها را نمایش می دهد و همانطور که مشاهده می شود درجه اکسایش ۳+ برای تمامی آنها و گاهی درجات ۲+ و ۴+ در برخی از آنها وجود دارد. دلیل وجودی درجات اخیر پرشدن تدریجی و پایداری نسبی است که در ضمن تکمیل اوربیتالهای ۴f پیش می آید.

نام	علامت اختصاری	آرایش الکترونی				ϵ° $M^{+3} + 3e = M$
		M	M++	M+3	M+4	
لانتانم	La	5d8s ²	-	[Xe]	-	-2.52
سریتم	Ce	4f ² 6s ²	-	4f	[Xe]	-2.48
پرازئودیم	Pr	4f ³ 6s ²	-	4f ²	4f	-2.47
نئودیم	Nd	4f ⁴ 6s ²	4f ⁴	4f ³	4f ²	-2.44
پرومتیم	Pm	4f ⁵ 6s ²	-	4f ⁴	-	-2.42
ساماریوم	Sm	4f ⁶ 6s ²	4f ⁶	4f ⁵	-	-2.41
اروپیم	Eu	4f ⁷ 6s ²	4f ⁷	4f ⁶	-	-2.41
گادولینیم	Gd	4f ⁷ 5d8s ²	-	4f ⁷	-	-2.40
تریم	Tb	4f ⁹ 6s ²	-	4f ⁸	4f ⁷	-2.39
دیسپروسیم	Dy	4f ¹⁰ 6s ²	-	4f ⁹	4f ⁸	-2.36
هولم	Ho	4f ¹¹ 6s ²	-	4f ¹⁰	-	-2.32
اریم	Er	4f ¹² 6s ²	-	4f ¹¹	-	-2.30
تولیم	Tm	4f ¹³ 6s ²	4f ¹³	4f ¹²	-	-2.28
ایتیریم	Yb	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴	4f ¹³	-	-2.27
لوتسیم	Lu	4f ¹⁴ 5d8s ²	-	4f ¹⁴	-	-2.25

آرایش الکترونی و برخی از خواص لانتانیدها

در ستون آخر جدول فوق پتانسیل استاندارد این عناصر در درجه اکسایش ۳+ آورده شده است و همانطور که مشاهده می شود این پتانسیل عملاً در مورد تمامی این عناصر ارزش مشابهی (واقع بین ۲/۲۵ تا ۲/۵۲ ولت) دارد و این دلیل شباهت بسیار زیاد خواص شیمیایی این عناصر را مشخص می کند.

در خانه اکتینیم Ac نیز ۱۴ عنصر قرار می گیرند و در آنها نیز اوربیتالهای ۵f به تدریج یکی بعد از دیگری پرمی گردد. درباره این عناصر که همگی پرتوزا و ناپایدار هستند و غالب آنها در طبیعت یافت نمی شوند و امروزه آنها را به کمک واکنشهای هسته ای سنتز می کنند، در فصل ۱۴ بیشتر صحبت خواهد شد.

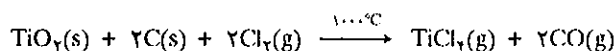
IIIB			
Sc	۲۱	۴۴.۹۵۶	۳
۱.۳	۲۷۳۰	Sc	
۸۱	۱۵۳۹		
۳.۸			
۰.۰۱۵	۳.۰	[Ar]3d ^۱ 4s ^۲	
۱۵.۰	۰.۰۱۵	اسکاندیم	
۱۵۱	۰.۰۱۳		
Y	۲۹	۸۸.۹۰۵	۳
۱.۳	۲۹۲۷	Y	
۹۳	۱۵۰۹		
۲.۷			
۰.۰۱۹	۴.۴۷	[Kr]4d ^۱ 5s ^۲	
۱۹.۸	۰.۰۳۵	ایتیریم	
۱۵۲	۰.۰۷۱		
La*	۵۷	۱۳۸.۹۱	۳
۱.۱	۳۴۷۰	La*	
۹۶	۹۲۰		
۱.۵			
۰.۰۱۷	۶.۱۷	[Xe]5d ^۱ 6s ^۲	
۲۲.۵	۰.۰۳۳	لانتانم	
۱۳۹	۰.۰۳۵		
Ac**	۸۹	(۲۲۷)	۳
۱.۱	۱۰۵۰	Ac**	
—			
—			
—		[Rn]6d ^۱ 7s ^۲	
—		اکتینیم	

راهنما در شکل (۱-۱۲) در آغاز این فصل داده شده است.

عنصر اکتنیم پرتوزا است و به علت کوچک بودن نیمه عمرش نمی تواند در طبیعت وجود داشته باشد. در سنگ معدن اورانیم ایزوتوپ ^{227}Ac با نیمه عمر ۲۲ سال حاصل از تجزیه اورانیم ۲۳۵ به مقدار بسیار کم به دست می آید.

IVB عناصر گروه

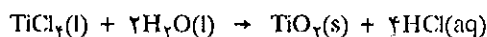
تیتان فلزی است بسیار سبک و به همین دلیل در ساختن بدنه هواپیماها کاربرد دارد. در مقابل خوردگی مقاوم است زیرا سطح آن پوشیده از اکسیدش می شود که مانع از خوردگی بقیه فلز می گردد. سنگ معدن آن ایلمینیت (Ilmenite) اکسید مضاعف آهن و تیتان (FeTiO_3) و روتیل (Rutil) به صورت اکسید TiO_2 است. برای استخراج تیتان از سنگ معدن کاهنده های بسیار قوی لازم است. کاربرد تجارتي فراوان آن بخصوص با صنعت هواپیماسازی شروع شد. برای به دست آوردن فلز باید سنگ معدن را به وسیله کلر در حضور کربن در ۱۰۰۰ درجه حرارت داد.



کلرید را سپس به وسیله منیزیم کاهش می دهند.

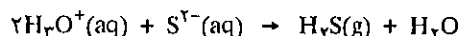
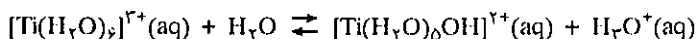


ترکیبات پایدار تیتان درجه اکسایش +۴ دارند و ترکیب بسیار مهم آن TiO_2 است که پایدار و غیرسمی است و رنگ سفید درخشان دارد و به همین دلیل در رنگهای نقاشی مصرف می شود. تیتان تتراکلرید TiCl_4 در شرایط عادی مایع است و در ۱۳۶ درجه سانتیگراد می جوشد و در هوای مرطوب به علت هیدرولیز دودکننده می باشد.

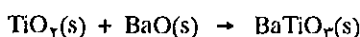


از همین واکنش برای نوشتن آگهیهای تبلیغاتی در آسمان با خروج تیتان تتراکلرید از سوراخهای مخصوص موجود در بدنه هواپیما استفاده می شود. در عملیات نظامی نیز برای ایجاد پرده استتار کاربرد دارد.

یون تیتان با درجه اکسایش +۳ مشابه یون Al^{3+} است و به علت کوچکی و بار زیاد مانند اسید برونستد عمل می نماید و در محلول آبی به صورت یون شش آب $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ است و این یون دهنده پروتون می باشد. مثلاً در مقابل باز برونستد نظیر S^{2-} به صورت زیر عمل می نماید.



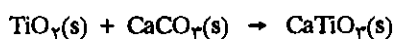
تیتان دسته ای از اکسیدها به نام تیتانات تولید می کند و این اکسیدها از گرم کردن TiO_2 با مقادیر کمی از اکسید و یا کربنات فلز دیگر به دست می آیند مثلاً باریم تیتانات (BaTiO_3) و یا کلسیم تیتانات (CaTiO_3):



IVB

Ti	۲۲	۴۷.۹۰ ۲,۳
	۳۲۶۰ ۱۶۶۸	Ti
۱.۵ ۱۰۶.۵ ۳.۷ ۰.۰۵۲۴	۶.۵۱ [Ar]3d ² 4s ²	تیتانیم
۱۰.۶ ۱۵۸	۰.۱۲۶	
Zr	۴۰	۹۱.۲۲ ۲
	۳۵۸۰ ۱۸۵۲	Zr
۱.۳ ۱۲۰ ۳.۰ ۰.۰۵۲۴	۶.۴۹ [Kr]4d ² 5s ²	زیرکونیم
۱۴.۱ ۱۶۰	۰.۰۵۶۶	
Hf	۷۲	۱۷۸.۴۹ ۳
	۵۴۰۰ ۲۲۲۲	Hf
۱.۳ ۱۵۵ ۵.۲ ۰.۰۵۳۱	۱۳.۱ [Xe]4f ^{۱۴} ۵d ^۲ ۶s ^۲	هافنیم
۱۳.۶ ۱۴۷	۰.۰۲۲ ۰.۰۵۳۵	
Ku	۱۰۴	(۲۶۴)
	— — —	Ku
— — —	[Rn]5f ^{۱۴} ۶d ^۲ ۷s ^۲	کورچانوفیم

راهنما در شکل (۱-۱۲) در آغاز این فصل داده شده است.

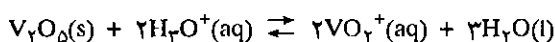


ترکیب BaTiO_3 جامدی است که خاصیت پیزو الکتریکی *Piézoélectrique* دارد و این خاصیت عبارت از ایجاد الکتریسیته در اثر تغییرات مکانیکی بر روی شبکه بلوری آن است. کاربرد آن در دستگاه‌های صوتی و یا دستگاه‌های تشخیص زیردریایی است. در واقع ارتعاشات مکانیکی در آن مبدل به علایم (سیگنال) الکتریکی می‌شود.

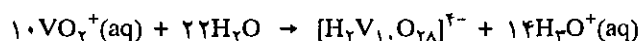
عناصر گروه VB

فلز ونادیم رنگ خاکستری نقره‌گون دارد و تا اندازه‌ای نرم می‌باشد و آن را از کاهش پنتواکسید آن به وسیله کلسیم و یا از احیاء کلرور ونادیم به وسیله منگنز به دست می‌آورند. فلز ونادیم در تهیه فولاد مصرف می‌شود، مثلاً مخلوط ۸۵ درصد ونادیم و ۱۲ درصد آهن و ۳ درصد کربن به نام فرو ونادیم که از کاهش ونادیم پنتواکسید به وسیله آلومینیم در حضور آهن به دست می‌آید. فرو ونادیم را با آهن مذاب مخلوط کرده و آلیاژ مورد نظر را با نسبت درصد معلوم تهیه می‌کنند.

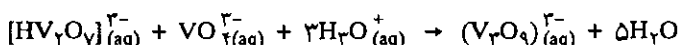
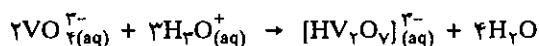
وانادیم پنتواکسید به عنوان کاتالیزور در صنعت شیمی کاربرد فراوان دارد. جامدی است زرد مایل به پرتهالی رنگ و به عنوان اکسنده در صنعت تهیه سولفوریک اسید به کار برده می‌شود. به دلیل تنوع رنگ ترکیبات ونادیم و بخصوص یون آبی رنگ وانادیل (VO^{2+}) در صنعت کاشی و سرامیک‌سازی مصرف می‌شود. ونادیم پنتاکسید خاصیت آمفوتری دارد در اسیدها حل می‌شود و یون VO_2^+ تولید می‌کند.



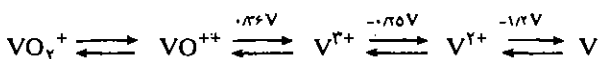
خاصیت عجیب یون VO_2^+ پلی‌مر شدن آن در محلول اسید رقیق است



وانادیم پنتاکسید در بازها حل شده و آنیون VO_4^{3-} تولید می‌کند که این نیز تمایل به پلی‌مر شدن دارد.



شیمی ونادیم در محلولهای اسیدی با پتانسیل اکسایش آنها به صورت زیر خلاصه می‌شود:



متوجه می‌شویم که اکسایش +۵ و +۴ به سهولت کاهش می‌یابند و اکسایش +۲ نسبتاً کاهنده خوبی است.

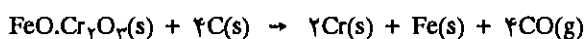
VB

V	۲۳	۵۰.۹۴۲ ۵,۴,۳,۲
۱.۶ ۱.۰۶ ۴.۲ ۰.۰۵۲ ۸.۳۵ ۱۵۶	۳۴۵۰ ۱۹۰۰ ۶.۱ [Ar]۳d ^۳ ۴s ^۲ وانادیم	V
Nb	۴۱	۹۲.۹۰۶ ۵,۳
۱.۶ — ۶.۳ ۰.۰۵۸۰ ۱۰.۸ ۱۵۶	۳۳۰۰ ۲۲۱۵ ۸.۴ [Kr]۴d ^۴ ۵s ^۱ نیوبیم	Nb
Ta	۷۳	۱۸۰.۹۴۸ ۵
۱.۵ ۱.۸۰ ۶.۸ ۰.۰۵۸۱ ۱۰.۹ ۱۳۸	۵۴۲۵ ۲۹۹۶ ۱۶.۶ [Xe]۴f ^{۱۴} ۵d ^۳ ۶s ^۲ تانال	Ta

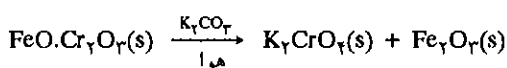
راهنما در شکل (۱۲-۱) در آغاز این فصل داده شده است.

VIB عناصر گروه

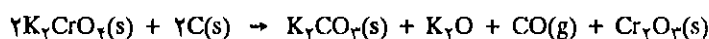
گرم فلزی درخشان و مقاوم در مقابل خوردگی (Corrosion) است و اسمش به علت ترکیبات رنگی او است. سنگ معدنش کرومیوم اکسید مضاعف آهن و گرم است که کاهش آن به کمک کربن در کوره‌ای با قوس الکتریکی انجام می‌گیرد، فراورده این عمل فروکرومو است.



مخلوط فروگرم به همین صورت در فولادسازی برای تهیه فولادهای زنگ نزن مصرف دارد ولی برای تهیه گرم خالص باید سنگ معدن را در محیط قلیایی خشک و در حضور هوا برشته کرد.



پتاسیم گرمات حاصل به سهولت در آب حل می‌شود و حال آنکه Fe_2O_3 حل نمی‌شود و بدین ترتیب آهن از گرم جدا می‌شود. سپس محلول را خشک کرده و کاهش آن در حضور کربن Cr_2O_3 می‌دهد

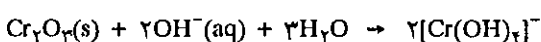
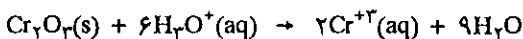


سرانجام Cr_2O_3 را با آلومینیم کاهش می‌دهند.

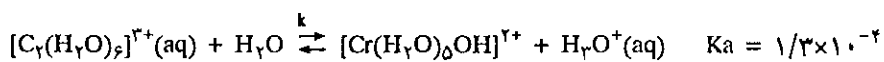


از نقطه نظر ترمودینامیک و به حالت پودر فلز گرم کاهنده بسیار خوبی است به سرعت و به طور کامل با اکسیژن ترکیب می‌شود ولی در حالت فلزی سطح فلز بوسیله قشری از اکسید پوشیده است که مانع اکسیدشدن بقیه فلز می‌گردد و در این حالت در مقابل خوردگی بسیار مقاوم است در نتیجه گرم به عنوان پوشنده تزئینی و محافظ فلزات دیگر به کار برده می‌شود و نیز موقعی که به صورت آلیاژ با فلز دیگری است مقاومت فلز را بالا می‌برد.

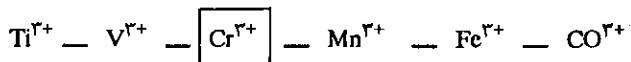
محلول آبی گرم در درجه اکسایش +۳ از انحلال Cr_2O_3 در اسیدها و یا بازها به دست می‌آید.



یون Cr^{3+} در محلولها به صورت آبپوشیده همراه با ۶ مولکول آب است و قدرت اسیدی آن از استیک اسید بیشتر است.



جالب توجه است اگر رابطه Cr^{3+} را با سایر یونهای فلزات d به صورت M^{3+} مقایسه کنیم.



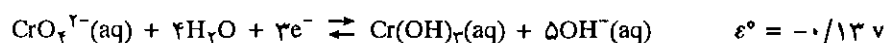
دوکاتیون اول از سمت چپ کاهنده و حال آنکه سه کاتیون دیگر از سمت راست اکسنده و گرم در بین آنها برخی اوقات اکسنده قوی و برخی از اوقات کاهنده قوی است. محلول

VIB

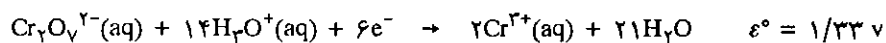
Cr	۲۴	۵۱.۹۹۶ ۶۳.۳۲
۱.۶	۲۶۶۵	
۷۲.۹۷	۱۸۷۵	
۳.۳		
۰.۵۲ (+۲)	۰.۰۵۷۸	۷.۱۹
۷.۲۳	۰.۱۶	[Ar]۳d ^۵ ۴s ^۱
۱۵۶	۰.۱۱	کروم
Mo	۴۲	۹۵.۹۴ ۹۵.۹۴، ۳۳.۲
۱.۸	۵۵۶۰	
۱۲۸	۲۶۱۰	
۶.۶		
۰.۱۹	۱۰.۲	
۰.۳۵		[Kr]۴d ^۵ ۵s ^۱
۱۶۶	۰.۰۶۱	مولیبدن
W	۷۴	۱۸۳.۸۵ ۱۸۳.۸۵، ۳۳.۲
۱.۷	۵۹۳۰	
۱۸۵	۳۴۱۰	
۸.۰۵		
۰.۱۸۱	۱۹.۳	
۰.۴۰		[Xe]۴f ^{۱۴} ۵d ^۴ ۶s ^۲
۱۸۴	۰.۰۳۲	تنگستن

راهنما در شکل (۱-۱۲) در آغاز این فصل داده شده است.

قلیایی گرم +۳ به سهولت اکسید شده و گرم با درجه اکسایش +۴ می‌دهد. پتانسیل استاندارد آن در رابطه زیر داده شده است.



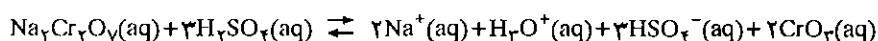
موقعی که محلول کرومات (CrO_4^{2-}) را اسیدی می‌کنیم رنگ زرد پریده محلول مبدل به رنگ پرتقالی می‌شود و این به علت تشکیل یونهای دی کرومات $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ است.



مقایسه واکنش فوق با واکنش الکتروکسیژن:

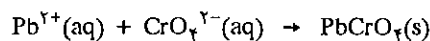


به نظر می‌رسد که محلول دی کرومات باید تبدیل به یون Cr^{3+} و اکسیژن شود ولی در واقع واکنش تجزیه دی کرومات بسیار کند و محلول آنرا می‌توان مدت‌ها نگه داشت. افزایش نمکهای کرمات بر روی سولفوریک اسید غلیظ اکسید CrO_3 سرخ رنگ طبق واکنش زیر تشکیل می‌دهد.



محلول حاصل را در آزمایشگاه برای شستشوی ظروف آزمایشگاهی به کار می‌برند زیرا قدرت اکسندگی آن بسیار زیاد است و چربی‌ها را به خوبی حل می‌کند.

نمک نترات سرب محلول در آب است و از اثر آن بر روی سدیم کرمات رسوب زرد رنگ سرب کرمات به دست می‌آید.



سرب کرمات را در صنعت زرد گرم گویند که به روغنهای نقاشی افزوده و با آن در اروپا و آمریکا نوارهای جداکننده راه‌ها را در اتوبانها رسم می‌کنند. بلورهای ریز و زرد رنگ سرب کرمات در شب با نور خودروها درخشش خاص پیدا کرده و جاده به خوبی مشخص می‌شود.

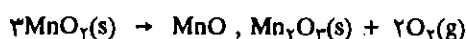
عناصر گروه VIIB

فلز منگنز رنگ خاکستری درخشان شبیه آهن دارد مقاومت آن در قبال خوردگی به مراتب کمتر از گرم است. موقعی که در مجاورت هوا قرار دارد سطح آن پوشیده از اکسید قهوه‌ای رنگی می‌شود. به صورت فلزی مصرف چندانی ندارد ولی یکی از اجزاء مهم تشکیل دهنده آلیاژها می‌باشد. در فولاد به صورت فرومنگنز افزوده می‌شود که با ذرات گوگرد و اکسیژن باقیمانده در آهن ترکیب و منگنز اکسید و سولفید تشکیل می‌دهد و بدین ترتیب گوگرد و اکسیژن که به صورت ناخالصی در آهن وجود دارند از بین می‌روند. و اما وجودش در آلیاژ سختی و مقاومت آهن را در مقابل سایش بالا می‌برد. منگنز با فلزات دیگر نیز آلیاژی تشکیل می‌دهد یکی از آنها برنز منگنز است که ۳ درصد روی و ۱ درصد منگنز و مقدار جزئی آهن و آلومینیم و مابقی مس است. این آلیاژ بسیار مقاوم در مقابل خوردگی است و به عنوان پروانه کشتی‌ها و قایقهای موتوری کاربرد دارد. ساختن قوطی‌های

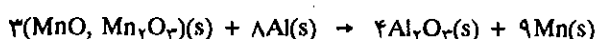
VIIB			
Mn		۲۵	۵۴.۹۳۸ ۷, ۶, ۴, ۲, ۳
—	—	۲۱۵۰	—
۱.۳۳	۱.۰	۱۲۴۵	—
۰.۳۳ (+۲)	۰.۵	Mn	
۰.۳۳ (+۲)	۰.۰۵۴	۷.۴۲	[Ar]۳d ^۵ ۴s ^۲
۷.۴۹	—	منگنز	
۱۷۱	۰.۱۱۵	—	
Tc		۴۳	(۹۹) ۷
—	—	—	—
۱.۳۳	۱.۹	۲۲۰۰	Tc
—	۱۲۰	۱۱۰۵	—
—	۰.۵	[Kr]۳d ^۵ ۴s ^۲	
—	—	تکنسیم	
۱۶۷	—	—	
Re		۷۵	۱۸۶.۲ ۷, ۶, ۴, ۲, ۱
—	۱.۹	۵۹۰۰	—
۱.۳۷	۱۵۲	۳۱۸۰	—
—	۷.۹	Re	
—	۰.۰۵۱	۲۱.۰	[Xe]۴f ^{۱۴} ۵d ^۵ ۶s ^۲
۸.۸۵	۰.۱۷	رئیم	
۱۸۲	۰.۰۳۳	—	

راهنما در شکل (۱۲-۱) در آغاز این فصل داده شده است.

آلومینیومی برای نوشابه‌ها کاربرد منگنز را زیاد نموده است زیرا در آلیاژ این قوطی‌ها منگنز برای سختی و مقاومت افزوده می‌شود. نقطه ذوب و نقطه جوش فلز منگنز بسیار بالا است ولی بر خلاف انتظار فعالیت شیمیایی زیاد دارد. پتانسیل زوج Mn^{2+}/Mn برابر $E^\circ = -1/18$ ولت است، در اسیدهای رقیق به سهولت حل می‌شود و برخلاف فلزات ماقبل سطح آن به وسیله اکسید پوشیده نشده و مابقی فلز در مقابل خوردگی محافظت نمی‌شود. منگنز در طبیعت به صورت اکسید MnO_2 یافت می‌شود. برای تهیه مقادیر جزیی فلز می‌توان این اکسید را حرارت داده و تبدیل به مخلوطی از MnO و MnO_2 نمود.



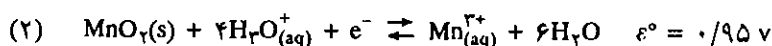
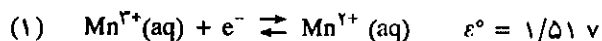
سپس کاهش این اکسیدها به وسیله آلومینیم فلز منگنز به دست می‌دهد.



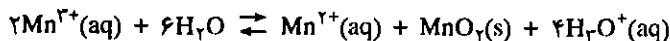
ترکیبات منگنز با درجات اکسایش ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، و بالاخره ۷ شناخته شده‌اند. انحلال فلز در اسیدهای رقیق کاتیون Mn^{2+} با رنگی شبیه رنگ گِل میخک را تولید می‌کند. بر خلاف یونها V^{2+} ، Ti^{2+} و Cr^{2+} کاتیون Mn^{2+} کاهنده نمی‌باشد پتانسیل الکترودها در جدول حاشیه داده شده‌اند با توجه به این جدول مشاهده می‌کنید که تبدیل Mn^{2+} به Mn^{3+} در محلول آبی بسیار دشوار است.

زوج	پتانسیل
Mn^{3+}/Mn^{2+}	۱/۵۱
V^{3+}/V^{2+}	-۰/۲۶
Ti^{3+}/Ti^{2+}	-۰/۳۷
Cr^{3+}/Cr^{2+}	-۰/۴۱

افزایش بازها بر روی محلول Mn^{2+} رسوب ژلاتینی صورتی رنگ $Mn(OH)_2$ را ایجاد می‌کند. این هیدروکسید و یا اکسید MnO کاملاً بازی هستند و هرگز ممکن نیست که از آن یونهای Mn^{3+} را به دست آورد با توجه به پتانسیل زیاد زوج Mn^{3+}/Mn^{2+} می‌توان گفت که کاتیون Mn^{3+} اکسندهای بسیار قوی است.

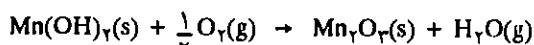


واکنش (۲) را معکوس نموده و با واکنش (۱) جمع می‌کنیم:

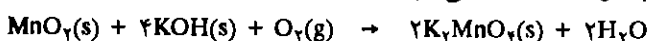


$$\Delta E^\circ = 1/51 - 0/95 = 0/56 \text{ v}$$

با توجه به روابط فوق متوجه می‌شویم که کاتیون Mn^{3+} در محلول آبی نمی‌تواند وجود داشته باشد. یون Mn^{3+} در حالت جامد پایدار است و می‌توان آن را از اکسایش $Mn(OH)_2$ در محیط بازی به دست آورد.



اکسید Mn_2O_3 کاملاً خاصیت بازی دارد. شیمی ظرفیت ۴+ منگنز زیاد متنوع نمی‌باشد. منگنز دی اکسید MnO_2 پایدارترین ترکیب آن است که پودر قهوه‌ای تیره رنگی است. اکسایش آن در محیط بازی منجر به تولید منگنات می‌شود.

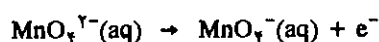


دیسمو تاسیون خودبخود یون منگنات در محیط اسیدی یون پرمنگنات را تولید می‌کند.



البته در صنعت از این روش برای تهیه پتاسیم پرمنگنات استفاده نمی‌شود زیرا فراورده واکنش همراه با منگنز دی‌اکسید است.

در صنعت ترجیح می‌دهند یون منگنات را به وسیله روشهای الکترولیتی تبدیل به یون منگنات کنند.

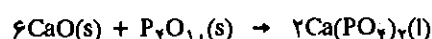
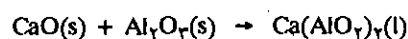
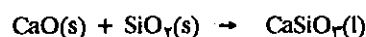
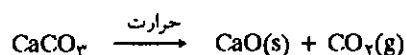


همانطور که در فصل نهم گفته شد پتاسیم پرمنگنات به عنوان اکسندای قوی در تیتراسیونهای اکسایش و کاهش به کار برده می‌شود. پتاسیم پرمنگنات نیز در شیمی آلی کاربرد دارد و همچنین به عنوان ماده ضد عفونی کننده ملایم مصرف می‌شود.

عناصر گروه VIII B

خانواده آهن (آهن، کبالت و نیکل)

الف) آهن از همه فلزات واسطه (d) مصرف بیشتر دارد و بعد از آلومینیم فراوانترین فلز موجود در پوسته زمین است ۴/۷ درصد. سنگ معدنهای مشهور آن هماتیت (Fe_2O_3) و مگنتیت (Fe_3O_4) و پیریت آهن سولفید (FeS_2) که عوام آنرا طلای دیوانه گویند زیرا از نظر رنگ و درخشش شبیه طلا می‌باشد. از پیریت آهن را استخراج نمی‌کنند زیرا گوگرد به صورت ناخالصی در آن باقی می‌ماند و تخلیص آن دشوار است. هماتیت و مگنتیت را در کوره بلند همراه با سنگ آهک و زغال سنگ پر کرده و در جریان هوای گرم آهن را کاهش می‌دهند. کلیسم اکسید از تجزیه سنگ آهک به دست می‌آید و ناخالصیهای سنگ معدن را به صورت زیر از بین می‌برد.



مخلوط ترکیبات مختلف در درجه حرارت کوره بلند همه به صورت مذاب بوده و چون سبکتر از آهن مذاب هستند در روی آن قرار می‌گیرند. شکل (۱۲-۳۰) کوره بلند و واکنشهایی که در آن انجام می‌گیرد نمایش می‌دهد. واکنشهای کاهش اکسیدهای آهن به وسیله کربن منواکسید عبارتند از:

در نواحی فوقانی کوره بلند Fe_2O_3 تبدیل به Fe_3O_4 می‌شود.



در قسمتهای پایینتر کوره

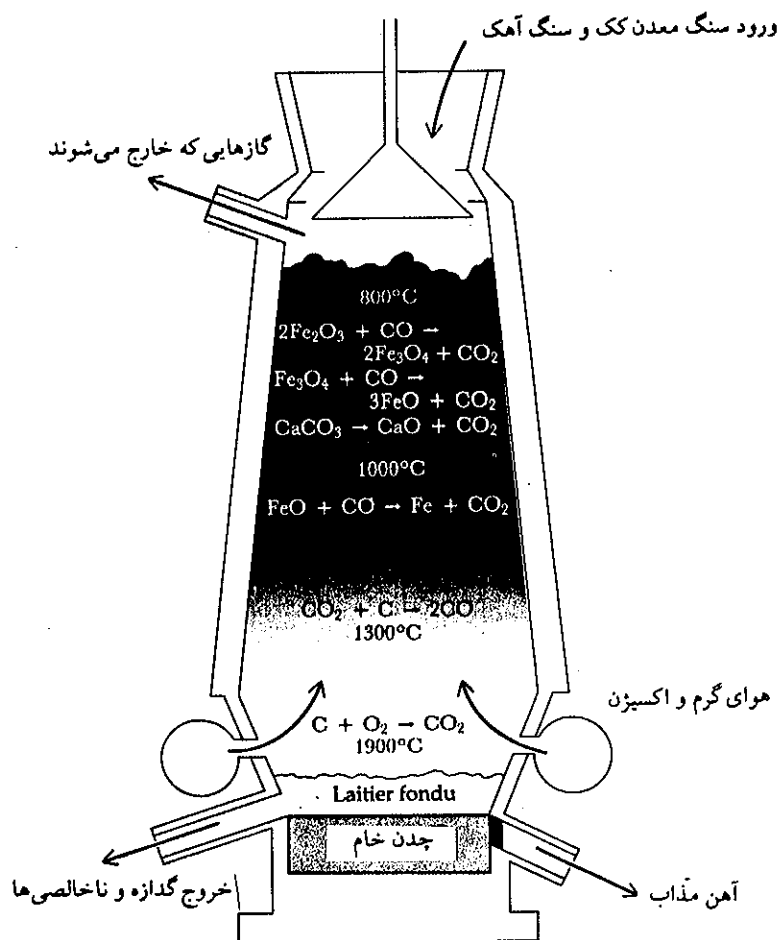


در ناحیه وسط کوره و در دمایی حدود ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد آهن اکسید تبدیل به آهن می‌شود.

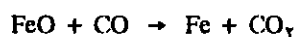
VIII B

Fe		۲۶	۵۵.۸۴۷ ۲,۳
۱.۸	۸۴.۶	۳۰۰۰	۱۵۳۶
۳.۶۷	۰.۱۰	۷.۸۶	
۷.۱	۰.۱۸	[Ar]۳d۶۴s۲	
۱۸۲	۰.۱۱	آهن	
Ru		۴۴	۱۰۱.۰۷ ۲,۳,۴,۶,۸
۲.۲	۱۴.۸	۴۹۰۰	۲۵۰۰
۶.۱	۰.۱۰	۱۲.۲	
۸.۳	—	[Kr]۴d۷۵s۱	
۱۷۲	۰.۰۵۷	روتنیم	
Os		۷۶	۱۹۰.۲ ۲,۳,۴,۶,۸
۲.۲	۱۶.۲	۵۵۰۰	۲۷۰۰
۶.۳	۰.۱۱	۲۲.۶	
۸.۶۳	—	[Xe]۴f۱۴۵d۶۶s۲	
۲۰۱	۰.۰۳۱	اسمیم	

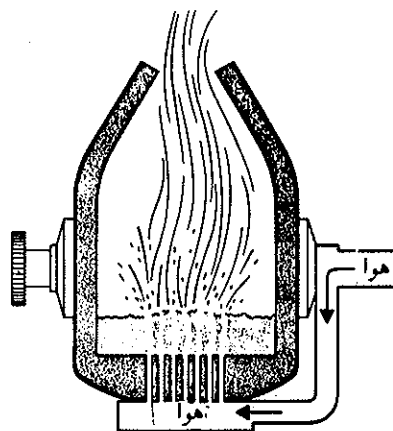
راهنما در شکل (۱۲-۱) در آغاز این فصل داده شده است.



شکل (۱۲-۳۰) کوره بلند و واکنشهایی که در آن انجام می گیرد. در قسمت تحتانی کوره چدن خام که حدود ۵ درصد کربن و مقداری ناخالصیهای دیگر که هنوز در آن باقی مانده است جمع می شود.



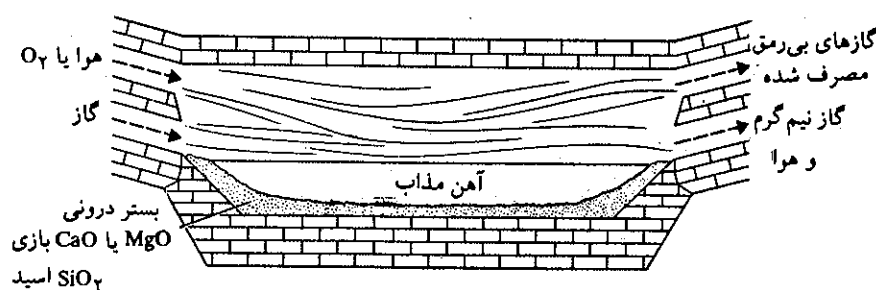
اولین مرحله تهیه فولاد تخلیص چدن است. در بین ناخالصیهای چدن علاوه بر کربن می توان سیلیس فسفر و گوگرد را نام برد. در روشهای جدید از نوع تغییر شکل یافته و مدرن تبدیل کننده بسمر (Bessemer) استفاده می شود. این تبدیل کننده عبارتست از ظرف فلزی و استوانه ای شکل بزرگی است که بر روی محور خود گردشی تا ۱۸۰ درجه می تواند انجام دهد. جدار داخلی آن ابتدا به وسیله مواد دیر گداز و سپس به وسیله قشری از مواد قلیایی مثلاً دولومیت (کربنات مضاعف منیزیم و کلسیم) پوشیده شده است. گنجایش این ظرف در حدود ۲۵ تن می باشد در دمای عمل دولومیت تجزیه شده و اکسید قلیایی فلزات منیزیم و کلسیم را تولید می کند. از خلال آهن مذاب هوای فشرده و گرم عبور می دهند. ناخالصیها (گوگرد فسفر و سیلیس) ابتدا مبدل به اکسید شده و سپس با اکسید منیزیم و کلسیم ترکیب می شوند و چون سبکتر از آهن مذاب هستند بر روی آن به صورت گدازه شناوری قرار می گیرند. در شکل (۱۲-۳۱) تبدیل کننده مدرن بسمر نمایش داده شده است.



شکل (۳۱-۱۲) تبدیل کننده مدرن بر اساس روش بسمر.

این روش بسیار سریع می باشد و در حدود ۱۵ دقیقه بیشتر طول نمی کشد و در موقع تخلیه منظره دیدنی از آتش و رگبارهای ذرات مذاب که به اطراف پخش می شوند به معرض نمایش می گذارد. کنترل واکنش در این تبدیل کننده دشوار است و درجه خلوص فولاد به دست آمده همواره یکسان نیست.

روش تازه تری تا حدی امروزه جانشین روش بسمر شده است. در این روش از سیستم کوره با قلب باز (Open - hearth Furnace) استفاده می شود شکل (۳۲-۱۲). کف و دیواره این تبدیل کننده از مواد قلیایی دیر سوز نظیر MgO و CaO پوشیده شده سپس آنرا با آهن ناخالص خارج شده از کوره بلند و Fe_2O_3 و آهن قراضه و بالاخره سنگ آهک ($CaCO_3$) پرمی کنند.

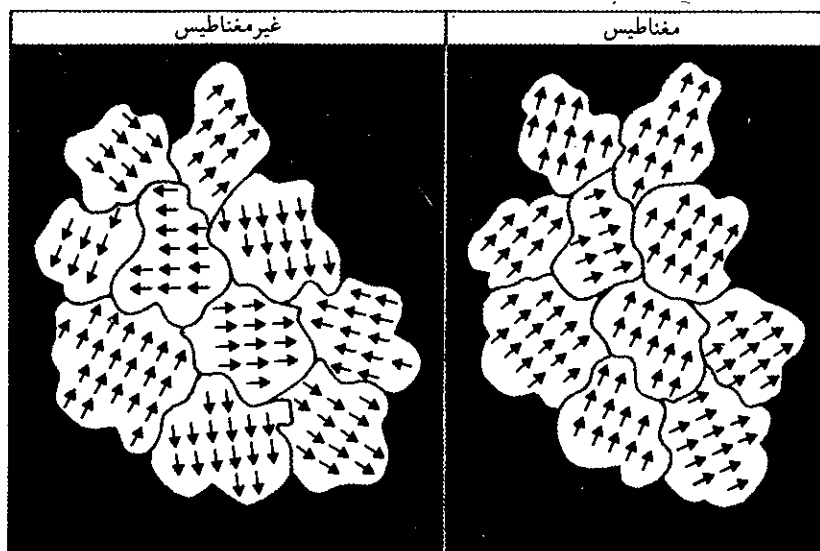


شکل (۳۲-۱۲) کوره با قلب باز برای تخلیص آهن

هوای بسیار گرم و مخلوطی از گازهای گرم را بر روی این مواد عبور می دهند تا مجموعه به صورت مذاب درآید. در این حال اکسید اسیدها با CaO حاصل از تجزیه سنگ آهک ترکیب می شود. ناخالصیهای آهن به وسیله Fe_2O_3 اکسید می شوند و کربن موجود در آهن ناخالص مبدل به کربن دیوکسید شده و به صورت حبابهایی از سطح ماده مذاب خارج می شوند و نیز پوشش نسوز کف کوره با ناخالصیهای دیگر آهن ترکیب شده و به صورت

گدازه‌های سبک بر روی آهن مذاب قرار می‌گیرند. این روش طولانی‌تر از روش قبلی است ۸ تا ۱۰ ساعت طول می‌کشد ولی کیفیت فولاد بهتر است و نیز در حین عمل با نمونه‌برداری می‌توان خلوص آهن را کنترل نمود. کندی عمل را می‌توان با افزایش حجم مواد جبران کرد. مثلاً در هر پخت ۲۰۰ تن آهن خالص به دست آورد و از طرف دیگر با غلظت مشخص می‌توان عناصر دیگر از قبیل کبالت، کرم، نیکل، وانادیم و تنگستن را نیز در ضمن عمل اضافه نمود و بدین ترتیب آلیاژی از فولاد با نسبت درصد مشخص تهیه کرد. یک نمونه از فولاد ضد زنگ (Stainless Steel) که اخیراً تهیه می‌شود متشکل از ۷۲ درصد آهن، ۱۹ درصد کرم و ۹ درصد نیکل است.

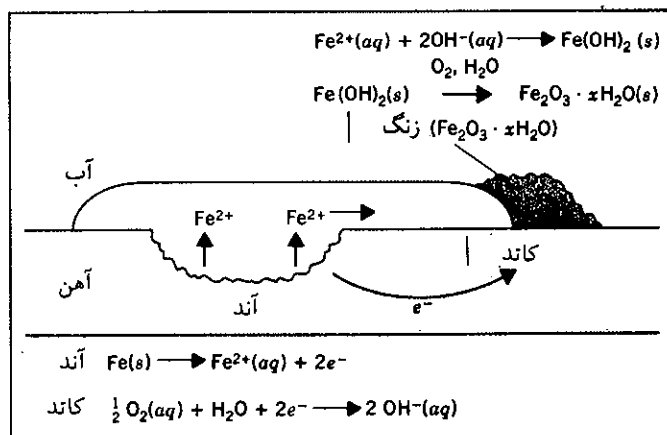
آهن فلز بسیار سختی نمی‌باشد، خواص فیزیکی آن با مقدار جزیی کربن به صورت ترکیب با آن به ناگهانی تغییر می‌نماید. کربوزهای موجود در شبکه مقداری سختی به آهن می‌دهند و مقاومتش در مقابل زنگ زدگی و یا خوردگی بهتر می‌شود. فولاد خاصیت فرومغناطیسی دارد و آن عبارتست از گردش هم جهت و هم‌زمان تعداد زیادی از الکترونها است و در نتیجه میدان مغناطیسی مهمی به وجود می‌آید شکل (۱۲-۳۳).



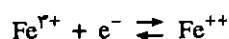
شکل (۱۲-۳۳) دلیل ایجاد خاصیت مغناطیسی در آهن

اسپین‌های موازی باهم را می‌توان به کمک میدان مغناطیسی دیگری مثلاً میدان الکتریکی یک سو نمود، با برداشتن میدان اسپین‌های یک سو شده دیگر تغییر جهت نمی‌دهند. برخی از اکسیدهای آهن نیز خاصیت فرومغناطیسی دارند. آهن فعالیت شیمیایی بسیار دارد و در هوای مرطوب زنگ می‌زند. در شکل (۱۲-۳۴) مکانیسم خوردگی آهن در محیط مرطوب مشخص شده است.

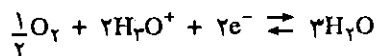
پتانسیل الکترود زوج Fe^{++}/Fe برابر با -0.44 و $E^0 = -0.44$ ولت است و این نشان می‌دهد که آهن نسبتاً کاهنده خوبی است و به آهستگی در اسیدهای رقیق حل می‌شود ولی اگر آهن را تحت تأثیر نیتریک اسید هم قرار دهیم قشری از اکسید بر روی آن تشکیل می‌شود که مانع انحلال بقیه فلز می‌گردد. اگرچه نمکهای آهن با درجه اکسایش ۲+ نظیر $FeCl_2$ بی‌رنگ می‌باشند ولی نمک آبپوشیده و محلول آبی Fe^{++} رنگ سبز پریده دارند، در محلولهای آبی Fe^{++} به وسیله هوا اکسید شده و مبدل به Fe^{3+} می‌شود.



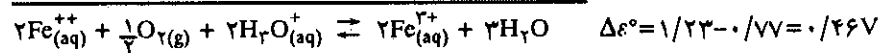
شکل (۱۲-۳۴) خوردگی آهن در محیط مرطوب. آهن در آند به صورت یون Fe^{2+} حل شده و همراه رطوبت به منطقه کاتدی نفوذ می‌کند که در آنجا به صورت $\text{Fe}(\text{OH})_2$ رسوب می‌کند. این هیدروکسید در اثر اکسیژن هوا و حضور آب تبدیل به Fe^{3+} که به صورت زنگ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ بر روی آهن انباشته می‌شود.



$$\varepsilon^{\circ} = 0.77 \text{ V}$$



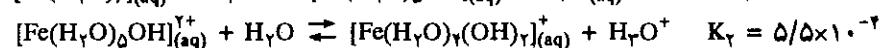
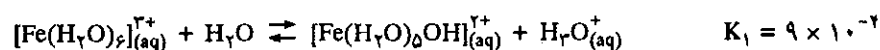
$$\varepsilon^{\circ} = 1.23 \text{ V}$$



اکسایش Fe^{2+} در محلولهای خنثی نسبتاً سریعتر از اکسایش آن در محیط اسید است. با وجود این همیشه در محلولهای Fe^{2+} مقدار یون Fe^{3+} به علت اکسایش هوا وجود دارد مگر محلول را تازه تهیه کرده باشند و قدری اسیدی باشد.

اگر محلول Fe^{2+} را تحت تأثیر بازها قرار دهیم هیدروکسید $\text{Fe}(\text{OH})_2$ رسوب می‌کند. اگر چه این ترکیب رنگ سفید دارد ولی به سرعت در اثر اکسایش در مقابل هوا تیره رنگ می‌شود. اگر چه $\text{Fe}(\text{OH})_2$ به راحتی در اسیدها حل می‌شود و به نظر می‌رسد که مطلقاً خاصیت بازی دارد و اما خاصیت آمفوتری نیز دارد. اگر افزایش باز را ادامه دهیم رسوب $\text{Fe}(\text{OH})_2$ حل می‌شود و موقعی که محلول خنک شد رسوب $[\text{Na}_4\text{Fe}(\text{OH})_6]$ ظاهر می‌گردد.

آهن در ظرفیت ۳+ در محلول آبی به صورت آبپوشیده می‌باشد. به علت بار زیاد و حجم کوچک Fe^{3+} همراه با ۶ مولکول آب هیدراته شده و مشابه اسید برونستد عمل می‌کند:



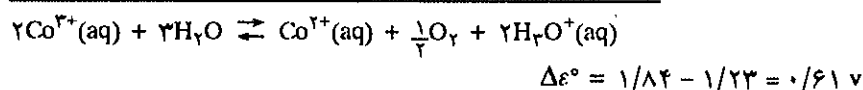
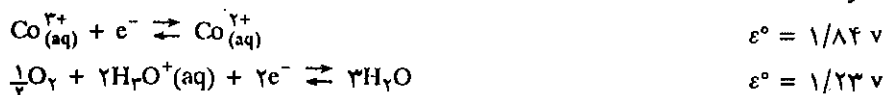
رنگ سرخ مایل به قهوه‌ای محلول Fe^{3+} به دلیل همین واکنش هیدرولیز است و گر نه قاعدتاً رنگ کمپلکس آبپوشیده $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ بنفش می‌باشد. اگر نیتریک اسید به محلول

اضافه شود رنگ محلول زرد خواهد شد و واکنشهای فوق به سمت چپ برگشت می کنند. یونهای Fe^{2+} و Fe^{3+} با دهنده‌گان الکترون تعداد زیادی کمپلکس تشکیل می دهند در فصل (۵-۸) اشاره‌ای به برخی از آنها شد.

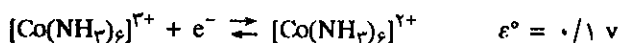
عناصر گروه VIII B (کبالت)

ب) کبالت همراه با مس سولفید یافت می شود و از نظر اقتصادی قابل استخراج است. کارگران معدن آنرا کوبولد (Kobold) می نامند (در زبان آلمانی کوبولد به معنی روح پلید است) زیرا در موقع استخراج مس، کبالت مزاحم می باشد. کبالت فلزی خاکستری تیره گون است و غالباً همراه آهن به صورت آلیاژ کاربرد دارد. کبالت تمایل شدیدی به کمپلکس شدن دارد. آرایش برخی از کمپلکسهای آن در فصل (۵-۸) داده شد. کبالت نیز مانند آهن عنصر بسیار الزامی در متابولیسم بدن ما است، زیرا یکی از ترکیبات موجود در ویتامین B_{12} است. کبالت به صورت سولفید Co_3S_4 و آرسنید $CoAs_2$ در طبیعت یافت می شود. سنگ معدن آن غالباً همراه با نیکل و آهن و مس است. برای به دست آوردن کبالت باید سنگ معدن را تبدیل به اکسید نمود CoO و سپس به کمک کربن احیاء نمود.

فلز کبالت سخت و مختصر فعالیت شیمیایی دارد، زیرا پتانسیل زوج Co^{2+}/Co معادل -0.28 ولت است یعنی قدرت کاهندگی آن کمتر از آهن است و هرگز در اسیدهای رقیق حل نمی شود. کبالت مانند آهن دو درجه اکسایش مهم $+2$ و $+3$ دارد ولی کبالت $+3$ به مراتب اکسندتر از آهن $+3$ است زیرا پتانسیل زوج Co^{3+}/Co^{2+} برابر با 1.84 ولت و پتانسیل زوج آهن فقط 0.77 ولت است. بنابراین کبالت قادر است آب را اکسید کرده و اکسیژن آنرا آزاد سازد:



به این دلیل شیمی کبالت با ظرفیت $+3$ در محلولهای آبی بسیار محدود می باشد ولی برعکس کمپلکسهای کبالت $+3$ بسیار مهم و پایدار و قدرت اکسندگی آنها به مراتب کمتر از Co^{3+} است.



هیدروکسید $Co(OH)_2$ نامحلول و تاحدی خاصیت آمفوتری دارد. در اسید رقیق به سهولت حل می شود ولی محلول قلیایی بسیار غلیظ برای انحلال آن لازم است تا تبدیل به $[Co(OH)_4]^{2-}$ شود.

عناصر گروه VIII B (نیکل)

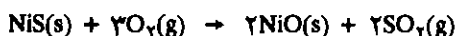
ب) کشورهای غربی ۷۰ درصد نیکل خود را از معادن سولفور آهن و نیکل تهیه می کنند. در اثر سقوط یک سنگ آسمانی در نواحی اونتاریو (Ontario دریاچه‌ای در کانادا) معادن سولفور نیکل و آهن و کبالت از اعماق زمین تقریباً به سطح زمین کشیده شدند.

-VIII B-

Co		۲۷	۵۸.۹۳۳ ۲۳
۱.۸	۲۹۰۰		
۱.۲۵	۱۲۹۵		
۰.۷۸(+۲)	۳.۶۲		
۰.۶۲(+۳)	۰.۱۶		
۶.۷	۰.۱۶		
۱۸۱	۰.۰۹۹		
Rh		۴۵	۱۰۱.۰۹۰۵ ۲۳,۳
۲.۲	۴۵۰۰		
۱.۳۲	۱۹۶۶		
۰.۸۶(+۲)	۵.۲		
—	۰.۲۲		
۸.۳	۰.۲۱		
۱۷۸	۰.۰۵۹		
Ir		۷۷	۱۹۲.۲ ۲۳,۳,۶
۲.۲	۵۳۰۰		
۱.۳۶	۲۴۵۲		
۰.۶۶(+۲)	۶.۶		
—	۰.۱۸۹		
۸.۵۲	۰.۱۶		
۲۱۲	۰.۰۳۱		

راهنما در شکل (۱-۱۲) در آغاز این فصل داده شده است.

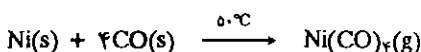
برای جدا کردن نیکل از سنگ معدن که در واقع ترکیب کمپلکسی از سولفید می باشد باید در وحله اول آن را با پرشته کردن در هوا مبدل به اکسید نمود.



اکسید را به وسیله کربن کاهش داده و سرانجام به کمک الکترولیز آن را تخلیص می نمایند و یا می توان آن را با روش Mond به کمک هیدروژن کاهش داد.



سپس نیکلهای ناخالص را با کربن منواکسید ترکیب کرده و نیکل کربونیل به دست می آورند.



نیکل کربونیل را در دمای ۲۰۰ درجه تجزیه می نمایند و نیکل نسبتاً خالص به دست می آید. نیکل فلزی است سفید نقره ای و سخت که غالباً برای تهیه فولاد ضد زنگ مصرف می شود. به صورت آلیاژ همراه با مس برای تهیه سکه نیز مصرف می شود. معمولاً آلیاژ مس و نیکل را Cupronickels می نامند. این آلیاژ زرد رنگ است و باید مقدار کمی کبالت به آن افزود تا سفید رنگ شود. نیکل به عنوان کاتالیزور بخصوص برای هیدروژن دادن به ترکیبات آلی مصرف می شود. روغن های مایع نباتی را در حضور نیکل با هیدروژن ترکیب می کنند تا به صورت روغن قابل مصرف و مشابه روغن حیوانی شود.

درجه اکسایش پایدار نیکل ۲+ است. یونهای $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ سبز رنگ می باشند. پتانسیل الکتروود زوج Ni^{2+}/Ni معادل با -0.25V است یعنی قدرت کاهش دگی آن تقریباً شبیه کبالت است. در مقابل خوردگی مقاوم است زیرا سطح آن به وسیله قشر بسیار نازکی از اکسیدش محافظت می شود. در مقابل بازها بسیار مقاوم است و بدین دلیل برای ذوب قلیایی از کروزه های نیکلی استفاده می شود.

عناصر گروه VIII B خانواده پلاتین

ج) شش عنصر از فلزات d را که در جدول تناوبی در گروه VIII B و در زیر عناصر آهن، کبالت و نیکل قرار گرفته اند خانواده پلاتین نام گذاشته اند. این شش عنصر عبارتند از روتنیم (Ru)، رودیم (Rh) و پالادیم Pd در تناوب پنجم و اوسمیم (Os)، ایریدیم (Ir) و پلاتین (Pt) در تناوب ششم قرار گرفته اند. در خانواده آهن الکترونها در اوربیتالهای ۳d اضافه می شوند و در خانواده پلاتین الکترونها در اوربیتالهای ۴d برای سه عنصر اول و در اوربیتالهای ۵d برای سه عنصر بعد قرار می گیرند. این عناصر در طبیعت نسبتاً نادر می باشند و همه آنها در مقابل مواد شیمیایی مقاوم هستند. همان گونه که در جدول تناوبی مشاهده می کنید نقطه ذوب و نقطه جوش آنها بالا و گرمای نهان ذوب (ΔH_f°) بسیار بالا دارند و این به علت فشردگی اتمها و بخصوص پایداری شبکه فلزی آنها است.

خواص فیزیکی عناصر خانواده پلاتین تا حدی متفاوت از هم می باشد. روتنیم و اوسمیم شکننده و خاکستری رنگ و بسیار سخت می باشند. رودیم و ایریدیم ظاهراً سفید رنگ هستند. رودیم نسبتاً نرم و قابلیت مفتول شدن دارد و حال آنکه ایریدیم سخت و شکننده می باشد. پالادیم و پلاتین سفید رنگ و به طور قابل ملاحظه درخشانده و قابلیت مفتول

Ni ۲۸ ۵۸.۷۱ ۲,۳ ۲۷۳۰ ۱۴۵۳ Ni ۸.۹ [Ar]3d⁸4s² نیکل	Pd ۴۶ ۱۰۶.۴ ۲,۴ ۳۹۸۰ ۱۵۵۲ Pd ۱۲.۰ [Kr]4d¹⁰5s⁰ پالادیم
Pt ۷۸ ۱۹۵.۰۹ ۲,۴ ۳۵۳۰ ۱۷۶۹ Pt ۲۱.۰ [Xe]4f^{۱۴}5d^۹6s^۰ پلاتین	

راهنما در شکل (۱-۱۲) در آغاز این فصل داده شده است.

شدن و چکش‌خواری آنها از سایر عناصر این خانواده بیشتر است و در این خواص شباهت بیشتری به طلا و نقره دارند.

اغلب خواص عمومی مشترک عناصر واسطه، در مورد عناصر خانواده پلاتین صدق نمی‌کند. روتنیم و اوسمیم که هم گروه با آهن هستند اکسیدهایی به صورت RuO_4 و OsO_4 تشکیل می‌دهند که درجه اکسایش فلز در آنها ۸+ است در جدول (۱۲-۱۲) تعدادی از ترکیبات این عناصر را داده و مطالعه این خانواده را به همین مختصر پایان می‌دهیم.

	Ru	Rh	Pd	Os		Ir		Pt	
F	RuF_6	RhF_3	PdF_2	OsF_6	OsF_5	IrF_4	IrF_3	PtF_4	PtF_6
Cl	RuCl_3	RhCl_3	PdCl_2	OsCl_3	OsCl_4	IrCl_3	IrCl_4	PtCl_2	PtCl_4
Br		RhBr_3						PtBr_2	PtBr_4
I								PtI_2	PtI_4
M^{II}			PdO					PtO	
M^{III}		Rh_2O_3							
M^{VI}	RuO_4			OsO_4		IrO_4		PtO_4	
M^{VIII}	RuO_4			OsO_4					

IB

جدول (۱۲-۱۲) مهمترین ترکیبات هالوژن و اکسیژن‌دار عناصر خانواده پلاتین

عناصر گروه IB، مس، نقره و طلا

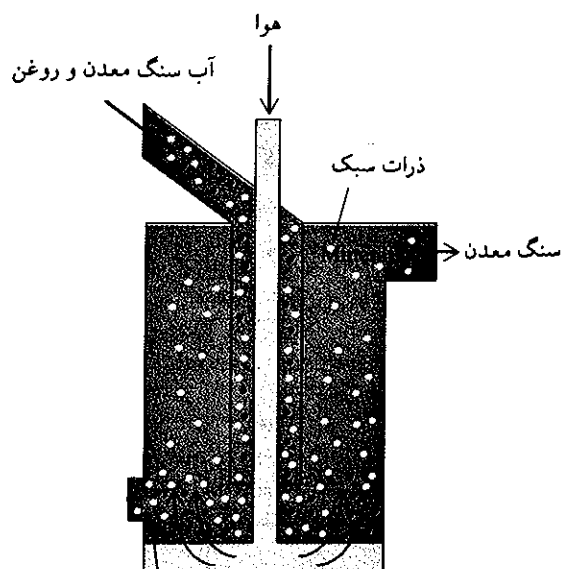
چ) مس فعالیت شیمیایی بسیار کم دارد و در لابلای برخی از صخره‌ها به صورت مس آزاد یافت می‌شود ولی قسمت اعظم مس موجود در روی کره زمین به حالت سولفید است که سنگ معدن آن را شالکو پريت (CuFeS_2) نامند. سنگ معدن را خرد کرده و به صورت پودر در آورده و سپس با شناور کردن آن در مایعات کف کننده نظر پودر رختشویی از سنگ‌ها و صخره‌ها جدا می‌سازند.

در این روش پودر سنگ معدن را با آب و قدری پودر کف کننده و روغن مخلوط کرده و سپس هوا از درون مخلوط عبور می‌دهند. سنگ معدن به صورت شناور در بالا و خاک و سنگ‌ها در ته ظرف افتاده و از دریچه‌ای خارج می‌شوند. در پی این عمل سنگ‌های معدن نسبتاً تخلیص شده همراه با روغن معلق و کف از دریچه فوقانی خارج می‌شوند. در شکل (۱۲-۳۵) نموداری از این روش داده شده است.

مس را از سنگ معدن خشک شده به دو روش می‌توان به دست آورد: یا با روش برشته کردن در هوا که آنرا پیرومتالورژی (Pyrometallurgy) گویند و یا با انحلال در محلول آبی که آن را هیدرو متالورژی (Hydrometallurgy) گویند. در روش اول سنگ معدن را در هوا برشته می‌کنند:

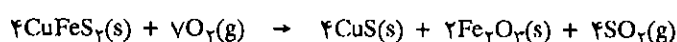
Cu	۲۹	۶۳.۵۴ ۲،۱	۲۵۹۵ ۱۰۸۳	۱.۹ ۷۲.۸ ۳.۱۱ ۰.۵۹۳ ۰.۹۶ ۱۷۸	۸.۹۶ [Ar]۳d ^{۱۰} ۴s ^۱	مس
Ag	۴۷	۱۰۷.۸۷۰ ۱	۲۲۱۰ ۹۶۰.۸	۱.۹ ۶۰.۷ ۲.۷۰ ۰.۶۱۶ ۱۰.۳ ۱۷۵	۱۰.۵ [Kr]۴d ^{۱۰} ۵s ^۱	نقره
Au	۷۹	۱۹۶.۹۶۷ ۳،۱	۲۹۷۰ ۱۰۶۳	۲.۴ ۸۱.۸ ۳.۰۳ ۰.۴۳ ۱۰.۲ ۲۱۳	۱۹.۳ [Xe]۴f ^{۱۴} ۵d ^{۱۰} ۶s ^۱	طلا

راهنما در شکل (۱۲-۱) در آغاز این فصل داده شده است.

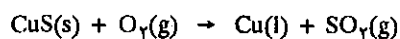


نقاط مشکی ذرات سنگین است

شکل (۱۲-۳۵) نموداری از روش جداسازی سنگ معدن از ناخالصیهای آن

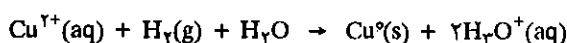


در این مرحله مقدار بسیار زیادی گاز SO_2 در جو رها می شود که عواقب خطرناک برای زندگی و محیط زیست در روی کره زمین دارد. البته اگر اقتصاد متکی بر روش سرمایه داری اجازه دهد که گاز SO_2 را گرفته و تبدیل به سولفوریک اسید کنند معقولتر خواهد بود. بعد از این مرحله ذوب مس سولفید در مقابل یک کاهنده باید انجام گیرد که معمولاً از اکسیژن به عنوان کاهنده استفاده می شود.

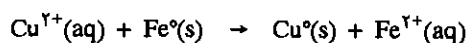


در این واکنش اکسیژن ظاهراً به عنوان یک کاهنده عمل می کند ولی در حقیقت هم زمان با یونهای Cu^{2+} موجود در سولفید، یونهای S^{2-} را اکسید کرده و مبدل به SO_2 می نماید. پس کاهنده واقعی در این عمل یونهای S^{2-} است. سنگ آهک و ماسه که به مخلوط اضافه می کنند در حین ذوب با ناخالصیهای موجود در سنگ معدن ترکیب شده و به صورت گدازه سبک در بالای مس مذاب قرار می گیرند.

در روش دوم (هیدرومتالورژی) سنگ معدن را در سولفوریک اسید حل کرده و سپس با هر کاهنده ای که پتانسیل نرمال اکسایش و کاهش آن پایین تر از زوج Cu^{2+}/Cu است، کاتیون مس را تبدیل به مس فلزی می کنند:



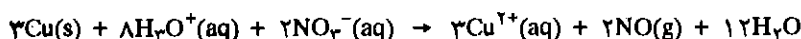
و یا براده آهن:



و یا همانطور که در فصل (۲-۹) ملاحظه شد، به وسیله الکترولیز مس را رسوب می دهند. در هر کدام از روشهای فوق مرحله نهایی تخلیص مس به وسیله الکترولیز انجام می گیرد.

مس رسانای بسیار خوبی برای جریان برق است. بنابراین در صنعت برق، کاربرد آن به صورت سیم ناقل الکتریسته، بسیار زیاد است. مس همچنین در ساختن انواع آلیاژها مصرف می‌شود، مس و قلع آلیاژ برنز را تشکیل می‌دهند.

در فصل نهم دیدیم که پتانسیل الکتروود مس در بالای هیدروژن و مثبت است لذا در اسیدهای معمولی حل نمی‌شود و باید به وسیله اسید اکسندای نظیر نیتریک اسید آن را به صورت محلول درآورد. واکنش انحلال آن در نیتریک اسید به صورت زیر است:

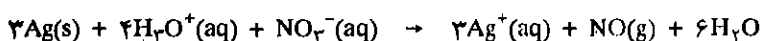


مس در هوای مرطوب رنگ سبز پریده به خود می‌گیرد و این در اثر اکسایش با اکسیژن و بخار آب همراه با گاز کربنیک است که می‌توان واکنش آن را به صورت زیر نوشت:



فراوردهٔ واکنش کربنات بازی منس است که رنگ سبز زیبایی را به اشیاء مسی یا برنزی در هوای آزاد می‌دهد که ما بقی فلز را از اکسید شدن محافظت می‌کند. در مورد کمپلکسهای آبیوشیده مس در فصل (۸-۵) صحبت شد.

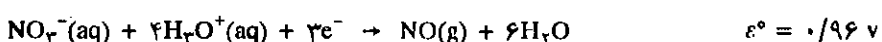
نقره: نقره به مقدار بسیار کم به صورت فلزی در طبیعت یافت می‌شود. قسمت اعظم نقره استخراج شده حاصل از فراورده فرعی استخراج مس و سرب است. پتانسیل الکتروود نقره مانند مس در بالای هیدروژن است بنابراین نقره نمی‌تواند یون H_3O^+ را کاهش دهد. با وجود این نیتریک اسید قادر است نقره را با واکنشی شبیه انحلال مس در نیتریک اسید اکسید کند ولی نتیجه اکسایش یون Ag^+ است.



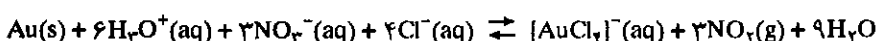
در محلولهای آبی یون نقره دیسموته نمی‌شود و همیشه با درجه اکسایش +۱ وجود دارد. تمام املاح نقره (غیر از نیترات و فلوئورید) کم محلول در آب هستند. ترکیب مهم نقره همان نقره نیترات است و بقیه املاح آنرا از همین ترکیب به دست می‌آورند.

طلا: فعالیت شیمیایی طلا آنقدر کم است که به صورت فلز خالص در طبیعت یافت می‌شود. طلای خالص ۲۴ عیار از لحاظ درخشش و سختی اختلاف بسیار با آلیاژهای آن (مثلاً با نقره یا مس) دارد. درخشش و سختی آن برحسب نسبت درصد طلا متغیر است. مثلاً طلای ۱۰ عیار و ۱۴ عیار به ترتیب متشکل از $\frac{1}{24}$ و $\frac{14}{24}$ طلا در جرم آلیاژ است.

پتانسیل زوج Au^+/Au معادل با ۱/۶۹ ولت و پتانسیل زوج Au^{3+}/Au برابر با ۱/۴ ولت است، با توجه به اینکه پتانسیل NO_3^-/NO بر حسب واکنش احیاء نیتریک اسید عبارتست از:



بنابراین طلا به هیچ وجه در نیتریک اسید حل نمی‌شود و برای انحلال طلا باید تیازاب سلطانی که متشکل از ۳ بخش هیدروکلریک اسید غلیظ و یک بخش نیتریک اسید غلیظ است به کار برد. در عمل کلر نوزاد است که طلا را در خود حل می‌کند.



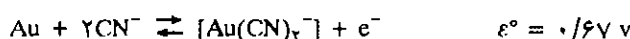
با وجود آنکه ثابت تعادل عددی کوچکتر از واحد است ولی چون یونهای Au^{3+} در

محلول باقی نمانده و به صورت کمپلکس $[\text{AuCl}_4]^-$ هستند لذا واکنش از چپ به راست ادامه پیدا می‌کند. درجه اکسایش طبیعی طلا $+۳$ است. ترکیبات طلا با درجه اکسایش $+۱$ فقط در محلولهای آبی می‌توانند وجود داشته باشند و آن‌هم اگر به صورت کمپلکس نباشند سریعاً دیسموته شده طلای فلزی و یونهای Au^{3+} تولید می‌کنند:



$$\frac{[\text{Au}^{3+}]}{[\text{Au}^+]^3} \approx 10^{10}$$

تشکیل کمپلکس طلا با درجه اکسایش $+۱$ برای استخراج طلا از سنگ معدنهایی که نسبت درصد طلا در آنها بسیار پایین است مورد استفاده قرار می‌گیرد. ثابت تشکیل کمپلکس $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ بسیار بزرگ است و پتانسیل نرمال واکنش:



و چون ثابت تعادل آن عبارتست از:

$$K = \frac{[\text{Au}(\text{CN})_2]^-}{[\text{Au}^+][\text{CN}^-]^2} = 2 \times 10^{38}$$

بنابراین به مجرد اینکه یک یون Au^+ (در مقیاس اتمی) در محلول پیدا شود تبدیل به کمپلکس شده و از محیط تعادلی واکنش خارج می‌شود. لذا طلا در محلول آبی و در حضور اکسیژن و یونهای CN^- ابتدا تبدیل به Au^+ که بلافاصله با یون CN^- مبدل به کمپلکس می‌شود.

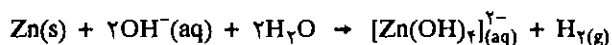


با عبور هوا از محلول شناور (Suspension) سنگ معدن در حضور یونهای سیانید، کمپلکس طلا با سیانید به دست می‌آید که با صاف کردن محلول را جدا کرده و با افزایش پودر روی به محلول زیر صافی که باعث کاهش کمپلکس می‌شود، طلا به صورت فلزی رسوب می‌نماید. پس از صاف کردن این محلول طلاهای به دست آمده را در تیزاب سلطانی حل کرده و طلا به صورت کمپلکس $[\text{AuCl}_4]^-$ در می‌آید. کاهش این کمپلکس طلای خالص به دست می‌دهد.

عناصر گروه IIB: روی، کادمیم و جیوه

ج) روی معمولاً به صورت روی سولفید در طبیعت همراه با سنگ معدن سرب یافت می‌شود. با عمل تعلیق همانگونه که در مورد مس گفته شد سنگ معدن نسبتاً خالص شده را که سبکتر از سایر مواد معدنی است جدا می‌کنند. سنگ معدن را در مجاورت زغال سنگ ذوب کرده و سپس فلز خالص را تقطیر می‌کنند. کادمیم را نیز با روش مشابه استخراج می‌کنند. روی و کادمیم فلزاتی به رنگ سفید نقره‌ای و فعالیت شیمیایی نسبتاً زیاد دارند. کاربرد زیاد روی برای پوشش فلزات دیگر بخصوص آهن است که این عمل را (galvanization) گویند. در شکل (۱۵-۱۲) مکانیسم جلوگیری از خوردگی آهن بیان گردید. قشر سطحی فلز روی مانند مس در هوای مرطوب به وسیله روی کربنات بازی $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_2$ پوشیده می‌شود که مابقی فلز را از زنگ خوردن محافظت می‌کند.

روی و کادمیم بسیار مشابه یکدیگرند ولی اختلاف فراوان با جیوه دارند. روی آموتر است در اسیدها حل شده و یون Zn^{2+} را تولید می‌کند و با بازها یون زنگات $[Zn(OH)_4]^{2-}$ را می‌دهد.



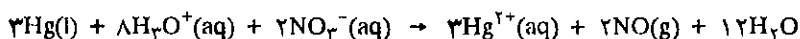
بنابراین برای حمل و نقل بازها نمی‌توان از ظروف کالوانیزه شده استفاده کرد. درجه اکسایش روی و کادمیم در تمام ترکیباتشان +۲ است.

جیوه عموماً به صورت سولفید (HgS) به نام سیماب یا شنجراف (Cinnabar) در طبیعت یافت می‌شود. پس از عمل شناور کردن با پودرهای کف‌کننده و روغن سنگ معدن نسبتاً خالص را در هوا برشته می‌کنند.

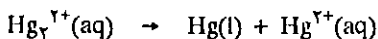


سپس فلز فرار را تقطیر کرده و دوباره باروشهایی مشابه نقره و طلا فلز را تخلیص می‌کنند.

خاصیت بسیار جالب جیوه مایع بودن آن در دمای معمولی است نقطه ذوب آن -۳۹- درجه سانتیگراد است. جیوه نیز در جدول پتانسیلها در بالای هیدروژن قرار دارد و بنابراین نمی‌تواند یون H_3O^+ را کاهش دهد ولی نیتریک اسید با خاصیت اُکسندگی خود آنرا حل می‌نماید.



جیوه در ترکیباتش درجه اکسایش +۱ و +۲ را دارد. در واقع درجه اکسایش +۱ غیر معمولی است. کاتیون Hg^+ در واقع یون دو اتمی به صورت $(Hg-Hg)^{2+}$ است، پیوند بین دو اتم جیوه کووالانسی است و آنرا معمولاً به صورت Hg_2^{2+} می‌نویسند. اخیراً یونهای مشابهی برای Zn_2^{2+} و Cd_2^{2+} در نمکهای مذاب روی و کادمیم شناخته‌اند. جیوه کلرید (+۱) نامحلول است و مشابه نقره کلرید بعد از افزایش یونهای Cl^- به املاح محلول جیوه رسوب می‌کند ولی برخلاف نقره کلرید که محلول در آمونیاک است جیوه کلرید در محیط آمونیاکی متحمل دیسموتاسیون شده و جیوه فلزی و کاتیون Hg^{2+} به وجود می‌آورد.



و رنگ سفید جیوه کلرید سیاه می‌شود و بدین ترتیب می‌توان نقره کلرید را از جیوه کلرید تشخیص داد.

IIB		IIB	
Zn		۳۰	۶۵.۳۷
	۱.۶	۹۰۶	
	۲۷.۴	۴۱۹.۵	
	۱.۷۶		
	۰.۱۶۶	۷.۱۴	
	۰.۲۷		
	۰.۰۹۱۵		
	۲۱۶		
			روی
			$[Ar]3d^{10}4s^2$
Cd		۴۸	۱۱۲.۴۰
	۱.۷	۷۶۵	
	۲۳.۹	۳۲۰.۹	
	۱.۴۶		
	۰.۱۴۶	۸.۶۵	
	۰.۲۲		
	۰.۰۵۵		
	۲۰۷		
			کادمیم
			$[Kr]4d^{10}5s^2$
Hg		۸۰	۲۰۰.۵۹
	۱.۹	۳۵۷	
	۱۳.۹	-۳۸.۴	
	۰.۵۶		
	۰.۰۱۱	۱۳.۶	
	۰.۰۲		
	۰.۰۳۲		
	۲۰۱		
			جیوه
			$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$

راهنما در شکل (۱-۱۲) در آغاز این فصل داده شده است.

شیمی عمومی

دکتر علی افضل صمدی

نشر نی

بخش سیزدهم

شیمی آلی

چاپ دوم به صورت اینترنتی و رایگان

بهمن ماه ۱۳۸۸

شیمی آلی

۱۳-۱ تعیین فرمول و طبقه بندی ترکیبات آلی

- ۶۶۷ الف) تعیین فرمول خام یک ترکیب آلی
۶۶۸ تجزیه ترکیب آلی
۶۷۰ ب) طبقه بندی هیدروکربورها

۱۳-۲ آلکانها، آلکن ها و ترکیبات آروماتیک

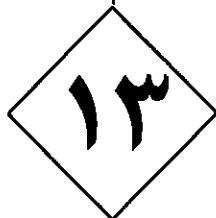
- ۶۷۱ الف) آلکان ها
۶۷۸ ب) ترکیبات اشباع نشده
۶۸۰ پ) آلکین ها
۶۸۳ ت) افزایش هیدروژن بر آلکن ها و آلکین ها
۶۸۴ ث) پلیمر شدن آلکن ها
۶۸۵ ج) هیدروکربورهای آروماتیک

۱۳-۳ گروه های عاملی

- ۶۹۳ الف) گروه هیدروکسیل ($\text{HO}-$)
۶۹۹ ب) عامل کربونیل
۷۰۳ پ) قند ها
۷۰۵ ت) عامل کربوکسیل
۷۰۸ ث) استر ها

۱۳-۴ آمینو اسیدها، پپتید ها و پروتئین ها

- ۷۱۲ الف) گروه های عاملی ازت دار
۷۱۴ ب) آمید ها و پلی آمید ها
۷۱۶ پ) آمینو اسید ها
۷۱۸ ت) پلی پپتید ها و پروتئینها
۷۲۲ ث) پیوند دو آمینو اسید با هم
۷۲۳ ج) از پپتید ها به پرو تئین ها
۷۲۸ چ) AND و ANR



شیمی آلی

۱-۱۳ تعیین فرمول و طبقه‌بندی ترکیبات آلی

۲-۱۳ آلکان‌ها، آلکین‌ها، آلکین‌ها و ترکیبات آروماتیک

۳-۱۳ گروه‌های عاملی

۴-۱۳ آمینو اسیدها، پپتیدها و پروتئینها

۱-۱۳ تعیین فرمول و طبقه‌بندی ترکیبات آلی

مقدمه: همان‌طور که در هنگام مطالعه عنصر کربن (فصل ۲-۱۲) گفته شد، تعداد ترکیبات کربن به اندازه‌ای زیاد است که بخش مهمی از علم شیمی به این عنصر اختصاص یافته است و به دلایل تاریخی نام این بخش از علم شیمی «شیمی آلی» می‌باشد. در آغاز تحول این علم، به غلط تصور می‌شد که فقط موجودات زنده می‌توانند ترکیبات کربن‌دار را در درون خود بسازند. به هر حال امروزه به کمک سنتز و یا استخراج از اعضاء موجودات زنده بیش از ۶ میلیون ترکیب آلی شناخته شده است. برای شناخت اهمیت شیمی آلی در صنعت به این آمار توجه کنید که، فروش سالانه ترکیبات آلی در کشور فرانسه در سال ۱۹۹۵ میلادی در حدود ۱۸۵ میلیارد فرانک و حال آن‌که فروش سالانه مواد معدنی متشکل از کلیه عناصر جدول تناوبی فقط ۵۲ میلیارد فرانک بوده است. با توجه به فراوانی تعداد ترکیبات آلی، شناسایی و نام‌گذاری این ترکیبات اهمیت فراوان دارد. از این رو ابتدا چگونگی تشخیص فرمول یک جسم آلی را بررسی کرده، سپس به اختصاص تقسیم‌بندی این ترکیبات را ذکر می‌کنیم.

الف) تعیین فرمول خام یک ترکیب آلی

ترکیبات آلی متشکل از کربن، هیدروژن و اکسیژن هستند؛ فرمول کلی این ترکیبات را می‌توان به صورت $C_xH_yO_z$ نشان داد. در این فرمول، x و y و z اعداد کامل مثبتی هستند. محاسبه مقدار این سه عنصر را در ۱۰۰ گرم ماده آلی نسبت درصد جرمی گویند.

$$m = \frac{24 \times 100}{46} \cong 52/2 \text{ g}$$

m نسبت درصد کربن موجود در ترکیب آلی است $C = 52/2\%$.
با محاسباتی کاملاً مشابه مقدار درصد هیدروژن و اکسیژن به ترتیب عبارتند از:

$$m_H = \frac{6 \times 100}{46} \cong 13 \quad H \cong 13\%$$

$$m_O = \frac{16 \times 100}{46} \cong 34/8 \quad O \cong 34/8\%$$

تعمین (۱-۱۳) فرمول خام اتانول C_2H_6O است؛ با دانستن جرم مولکولی، نسبت درصد جرمی هریک از سه عنصر کربن، هیدروژن و اکسیژن را محاسبه کنید. $M_H = 1$ ، $M_C = 12$ ، $M_O = 16$ است.
حل: جرم مولکولی اتانول برابر با:

$$(12 \times 2) + (1 \times 6) + (16 \times 1) = 46 \text{ g/mol}$$

تناسب را به صورت زیر می‌نویسیم. ۴۶ گرم اتانول ۲۴ گرم کربن دارد پس صد گرم آن شامل $\frac{24}{46} = \frac{24}{100}$ است. از این رابطه m به دست می‌آید.

هنگام تقسیم کردن باید دقت کرد محاسبه تقریب به شکلی در نظر گرفته شود تا نسبت درصد معادل با ۱۰۰ گردد. به عنوان مثال:

$$52/2 + 13 + 34/8 = 100$$

اگر نسبت درصد ترکیب آلی مشخص باشد فرمول خام را می‌توان به دست آورد. نسبت

درصد بعد از تجزیه شیمیایی و یا سوختن در هوا به دست می آید. تمرینهایی که در پی می آیند چگونگی کاربرد نسبت درصد را برای تعیین فرمول خام مشخص می کنند.

صورت زیر نوشت:

$$\frac{12X}{55} = \frac{Y}{8/92} = \frac{16Z}{36/1} = \frac{(12X) + (Y) + (16Z)}{55 + 8/92 + 36/1} = \frac{M}{100}$$

صورت کسر عبارت است از حاصل جمع تعداد اتمهای هر عنصر ضرب در جرم اتمی آن:

$$(12X) + (Y) + (16Z) = M$$

بدین ترتیب می توانیم یک معادله دیگر به دو معادله قبل اضافه کنیم.

$$\frac{12X}{55} = \frac{Y}{8/92} = \frac{16Z}{36/1} = \frac{M}{100} = \frac{43/8}{100}$$

پس سه معادله و سه مجهول به دست می آید:

$$\frac{12X}{55} = \frac{43/8}{100} \Rightarrow X = \frac{43/8 \times 55}{12 \times 100} = 2/01$$

$$\frac{Y}{8/92} = \frac{43/8}{100} \Rightarrow Y = \frac{43/8 \times 8/92}{100} = 3/91$$

$$\frac{16Z}{36/1} = \frac{43/8}{100} \Rightarrow Z = \frac{43/8 \times 36/1}{16 \times 100} = 0/99$$

چون X، Y و Z اعداد کامل هستند بنابراین می توان نوشت:

$$Z = 1 \text{ و } Y = 4 \text{ و } X = 2$$

و فرمول خام ترکیب عبارت است از: C_2H_4O و جرم مولکولی دقیق آن عبارت است از:

$$M = (12 \times 2) + (1 \times 4) + (16 \times 1) = 44 \text{ gr/mol}$$

البته این ترکیب ایتانال است که بعداً درباره آن صحبت خواهیم کرد.

تمرین (۲-۱۳) یک ترکیب آلی شامل ۵۵ درصد کربن و ۸/۹۲ درصد هیدروژن است. در تجربه ای جرم مولکولی ترکیب آلی در حدود ۴۳/۸ گرم به دست آمده است. فرمول خام و جرم اتمی دقیق ترکیب را حساب کنید.

حل: ابتدا نسبت درصد اکسیژن را مشخص می کنیم:

$$\% O = 100 - (55 + 8/92) = 36/1$$

با توجه به فرمول عمومی $C_xH_yO_z$ ابتدا جرم کربن، هیدروژن و اکسیژن را برای هر مول در جدولی نوشته و سپس مقدار هریک را در صد گرم از ترکیب در زیر آن می نویسیم. در هر مول از ترکیب X مول اتم کربن وجود دارد. گرم $12X = mC$ و نیز در هر مول Y مول هیدروژن و Z مول اکسیژن وجود دارند بنابراین: گرم $16Z = mO$ و گرم $1Y = mH$ درصد ترکیب جرمی هریک از عناصر برحسب گرم همان نسبت درصدش می باشد، از این رو جدول به صورت زیر درمی آید.

نوع عنصر	کربن	هیدروژن	اکسیژن
۱ مول	12X	Y	16Z
۱۰۰ گرم	۵۵	۸/۹۲	۳۶/۱

بدیهی است که نسبت مشخصی بین جرم عنصر در یک مول و ۱۰۰ گرم وجود دارد.

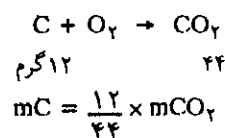
$$\frac{12X}{55} = \frac{Y}{8/92} = \frac{16Z}{36/1}$$

رابطه فوق شامل دو معادله و سه مجهول است که می توان آن را به

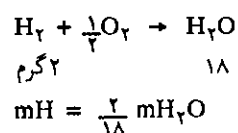
تجزیه ترکیب آلی

با اختراق یک مولکول آلی می توان نسبت درصد اجزاء تشکیل دهنده آن را به دست آورد. کربن موجود در ترکیب با سوختن در هوا تبدیل به CO_2 می شود و هیدروژن با اکسیژن آب تولید می کند.

محاسبه جرم کربن موجود در نمونه:



محاسبه جرم هیدروژن موجود در نمونه:



نسبت درصد آنها در ترکیب عبارت است از:

$$\% C = \frac{100 \cdot mC}{m} = \frac{100}{m} \times \frac{12}{44} mCO_2$$

$$\% H = \frac{100 \cdot mH}{m} = \frac{100}{m} \times \frac{2}{18} mH_2O$$

$$\% O = 100 - (\% C + \% H)$$

برای یا دیگری محاسبه جرم ترکیبات آلی چندین تمرین داده می‌شود.

تمرین (۱۳-۵) از احتراق یک مولکول آلی نسبت درصد عناصر تشکیل دهنده آن به صورت زیر مشخص شده است:

$$C = 59/8\% ; H = 13/4\% , O = 26/8\%$$

فرمول خام و جرم مولکولی دقیق ترکیب را مشخص کنید.

تمرین (۱۳-۶) در گازسنجی مشابه شکل (۱۳-۱) ۴۰ سانتیمتر مکعب مخلوط متان (CH_4) و اتیلن (C_2H_4) را به آتیلن (C_2H_4) و هیدروژن وارد نموده سپس ۱۳۰ سانتیمتر مکعب گاز اکسیژن به آن اضافه می‌کنیم. بعد از ایجاد جرقه الکتریکی، مجموعه را خنک نموده حجم گاز باقی مانده ۹۴ سانتیمتر مکعب است که ۵۶ سانتیمتر مکعب آن جذب پتاس و باقی مانده جذب فسفر می‌گردد.

الف) واکنشهای انجام شده را بنویسید.

ب) حجم اکسیژن مصرفی و حجم گاز دی اکسید کربن تشکیل شده را حساب کنید.

پ) نسبت هر گاز را در ترکیب حساب کنید.

تمرین (۱۳-۷) در گازسنجی، ۶۰ سانتیمتر مکعب اکسیژن و ۱۰ سانتیمتر مکعب هیدروکربوری گازی به فرمول C_xH_y وارد نمودیم. بعد از ایجاد جرقه الکتریکی و خنک کردن گازها ۴۵ سانتیمتر مکعب گاز باقی می‌ماند که ۳۰ سانتیمتر مکعب آن جذب پتاس و ۱۵ سانتیمتر مکعب جذب فسفر می‌گردد. فرمول هیدروکربور را مشخص کنید.

جواب: C_2H_6

تمرین (۱۳-۸) یک مایع آلی متشکل از کربن، هیدروژن و اکسیژن است. مقدار ۰/۱۸ گرم از آن را تبدیل به بخار کرده و در گازسنجی که قبلاً اکسیژن در آن وجود داشته وارد می‌کنیم بعد از ایجاد جرقه الکتریکی متوجه می‌شویم که مقدار ۳۰/۸ سانتیمتر مکعب گاز اکسیژن برای احتراق لازم بوده است و ۲۲/۴ سانتیمتر مکعب گاز جذب پتاس شده است جرم مولکولی ترکیب در حدود ۷۲ گرم در مول است.

الف) واکنش احتراق را برای ترکیب آلی به فرمول عمومی $C_xH_yO_z$ بنویسید.

ب) اندازه X و Y و Z را تعیین کنید.

جواب: C_4H_8O

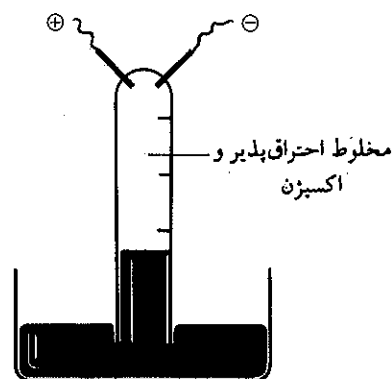
تمرین (۱۳-۹) در ظرف شیشه‌ای مقدار ۰/۵ گرم متانول (CH_3OH)

تمرین (۱۳-۳) در یک گاز سنج (eudiometre) مطابق شکل (۱۳-۱) ۱۰۰ سانتیمتر مکعب اکسیژن و ۳۰ سانتیمتر مکعب مخلوط متان (CH_4) و اتیلن (C_2H_4) وارد کرده بعد از ایجاد جرقه الکتریکی ۷۰ سانتیمتر مکعب گاز در لوله باقی می‌ماند. ۳۶ سانتیمتر مکعب از آن به وسیله پتاس و باقی مانده جذب فسفر می‌شود. حجم گازها در شرایط متعارفی اندازه‌گیری شده است

الف) معادله شیمیایی سوختن را بنویسید

ب) حجم اکسیژن مصرفی را تعیین کنید.

پ) حجم هریک از ترکیبات آلی را در مخلوط حساب کنید.



شکل (۱۳-۱) یک گازسنج (اودیومتر)

یادآوری: پتاس، دی اکسید کربن، فسفر و اکسیژن باقی مانده را جذب می‌کند، آب تولید شده در شرایط متعارفی به صورت مایع است و از حجم آن می‌توان صرف‌نظر کرد.

جواب پ: حجم متان ۲۴ سانتیمتر مکعب و حجم اتان ۶ سانتیمتر مکعب بوده است.

تمرین (۱۳-۴) چگالی یک ترکیب آلی به حالت گازی در شرایط عادی معادل با ۱/۳۴ کیلوگرم در مترمکعب است. می‌دانیم که این ترکیب متشکل از کربن، هیدروژن و اکسیژن است. نسبت درصد کربن ۴۰٪ و هیدروژن ۶/۶۷٪ است فرمول ترکیب را مشخص کنید.

جواب: CH_2O

- وارد نمودیم پس از گرم نمودن ظرف و ایجاد جرقه الکتریکی تمام متانول سوخت.
- الف) جرم آب تشکیل شده و حجم دی اکسید کربن ایجاد شده را حساب کنید.
- ب) حداقل حجم هوای لازم برای سوختن این مقدار متانول را حساب کنید.
- تمرین (۱۰-۱۳) یک ترکیب آلی متشکل از کربن، هیدروژن و ازت را همراه با مس اکسید (CuO) حرارت دادیم. ۰/۸۸۵ گرم از این ترکیب ۱/۳۲ گرم دی اکسید کربن و ۰/۶۷۵ گرم آب تولید می کند. ازت موجود در ۰/۶۳ گرم از این ترکیب را در شرایط بخصوصی می توان آزاد کرد که حجمی معادل با ۱۱۹ سانتیمتر مکعب دارد. فرمول خام ترکیب فوق را حساب کنید. می دانیم که فقط یک اتم ازت در ترکیب وجود دارد.
- تمرین (۱۱-۱۳) کانتریدین (Cantharidine) ماده ایست که در نوعی مگس به نام مگس اسپانیا وجود دارد. جرم مولکولی آن با ۵ درصد تقریب ۱۹۸ گرم است $208 < M < 188$ تجزیه عنصری مقادیر $C = 61/2\%$ و $H = 6/2\%$ را به دست می دهد.
- آزمایشهای جانبی، عدم وجود ازت را در ترکیب تأیید می کند. بنابراین می توان تصور کرد که عنصر بعدی در این ترکیب اکسیژن باشد. فرمول خام این ترکیب را مشخص کنید.
- جواب: تنها فرمول ممکن $C_{11}H_{12}O_2$ است.
- تمرین (۱۲-۱۳) تجزیه کافتین نسبت درصد زیر را به دست می دهد $C = 49/68\%$ ، $H = 5/04\%$ ، $N = 29/01\%$.
- در کافتین علاوه بر عناصر فوق اکسیژن نیز وجود دارد. جرم مولکولی آن با تقریب ۲/۵ درصد، در حدود ۱۹۷ گرم است. فرمول خام کافتین را مشخص کنید.

ب) طبقه بندی هیدروکربورها

با توجه به فراوانی تعداد ترکیبات آلی، طبقه بندی این ترکیبات در گروههایی با ساختار مشابه الزامی است. هیدروکربورها خانواده بسیار ساده ترکیبات آلی هستند که از ترکیب دوتایی هیدروژن و کربن تشکیل یافته اند. در این دسته از ترکیبات مولکولها یا به صورت زنجیری هستند و یا به صورت حلقه ای از شبکه کربن که در آن اتمهای هیدروژن پیوندهای آزاد باقی مانده را اشغال می کنند. کاملاً آشکار است که در آغاز مطالعه شیمی آلی، باید در نظر داشته باشیم که در خانواده هیدروکربورها دو دسته ترکیب وجود دارد. در برخی از هیدروکربورها نسبت تعداد اتمهای هیدروژن به تعداد اتمهای کربن بیشتر از هیدروکربوری با همان تعداد اتم کربن است. مثلاً در اتان (C_2H_6) به ازاء هر اتم کربن سه اتم هیدروژن و در اتیلن (C_2H_4) دو اتم هیدروژن و در استیلن (C_2H_2) یک اتم هیدروژن وجود دارد.

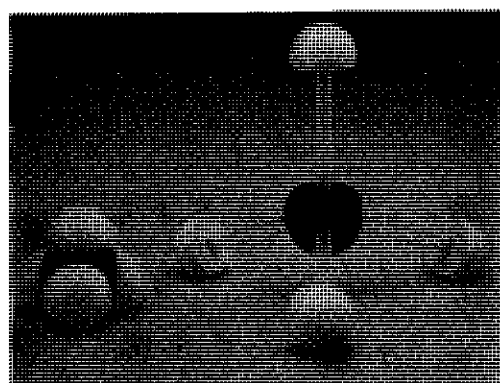
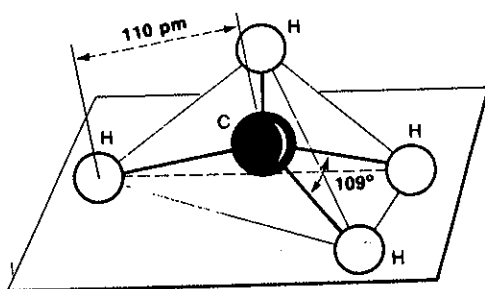
بنابراین اختلافی در بین این دو دسته از ترکیبات وجود دارد و باید آنها را در دو دسته متمایز از هم قرار داد. همان طور که قبلاً گفته شد اختلافی در پیوندهای کربن - کربن وجود دارد. دسته اول که آنها را هیدروکربور اشباع شده می خوانند، پیوند کربن - کربن ساده و دسته دیگر که هیدروکربورهای اشباع نشده هستند، پیوندهای کربن - کربن دو گانه یا سه گانه دارند.

۲-۱۳ آلکان‌ها، آلکین‌ها، آلکین‌ها و ترکیبات آروماتیک

الف) آلکان‌ها ALKANES

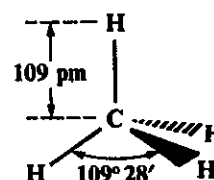
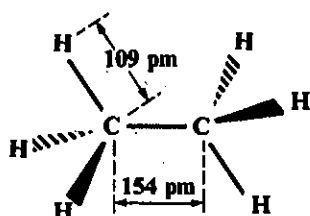
آلکان‌ها هیدروکربورهای اشباع شده هستند، پیوند کربن-کربن در آنها از نوع ساده می‌باشد. دو ترکیب بسیار ساده از هیدروکربورهای اشباع شده، متان و اتان است. مولکول متان چهار وجهی است و همان‌طور که قبلاً گفته شد پیوند C-H در اثر همپوشانی اوربیتالهای هیبریدی sp^3 اتم کربن با اوربیتال 1s اتمهای هیدروژن به وجود می‌آید. در شکل (۲-۱۳) زاویه، طول پیوند و نیز نحوه ترسیم مولکول چهار وجهی متان نمایش داده شده است. طول پیوند برحسب پیکومتر داده شده است و هر پیکومتر معادل با 10^{-12} متر است.

$$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$$



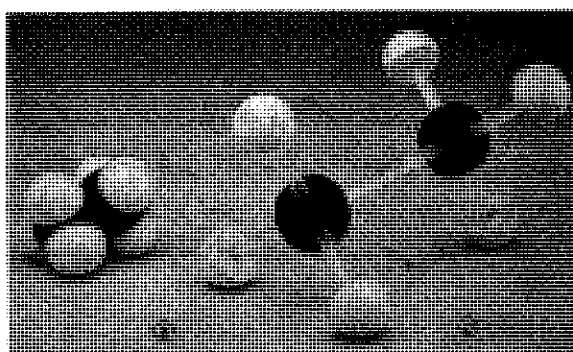
شکل (۲-۱۳) دو روش متفاوت برای نمایش دادن مولکول متان. روش ترسیم در صفحه کاغذ با مشخص نمودن زاویه و طول پیوند. روش نمایشی به کمک مدلهای چوب-گلوله (a) مدل توپر (b) مدل باز

قرارداد بین‌المللی برای نمایش آرایش پیوندها در یک مولکول به صورت شکل (۳-۱۳) است. در این شکل خطوط توپر نازک، نمایانده پیوندهایی هستند که در صفحه قرار دارند، علامت مثلثی توپر، پیوند جلوی صفحه و علامت مثلثی خط چین، پیوند پشت صفحه را نمایش می‌دهد.



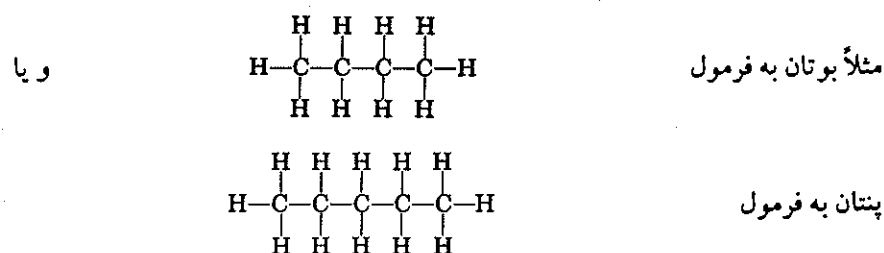
شکل (۳-۱۳) قرارداد بین‌المللی برای نمایش پیوندها در مولکولهای متان و اتان.

مولکول اتان را می‌توان حاصل از پیوند دو گروه متیل به یکدیگر دانست. در گروه متیل هراتم کربن یک اوربیتال sp^3 آزاد دارد و در موقع پیوستن این دو گروه به یکدیگر، همپوشانی اوربیتالهای هیبریدی sp^3 اتمهای کربن، پیوند $C - C$ را به وجود می‌آورد. در شکل (۴-۱۳) نمایش آرایش فضایی مولکول اتان به وسیله مدل‌های چوب - گلوله (a) مدل توپر (b) مدل باز مشخص شده‌اند.



شکل (۴-۱۳) نمایش فضایی مولکول اتان به وسیله مدل‌های چوب - گلوله

به همین ترتیب می‌توان هیدروکربورهای اشباع شده دیگر را با قرار دادن یک گروه $-CH_2-$ در بین دو اتم کربن تشکیل داد.



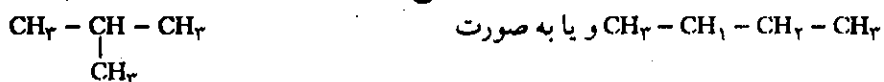
آلکان‌ها هیدروکربورهایی با فرمول عمومی C_nH_{2n+2} هستند، سرده این ترکیبات متان است و بعد از آن اتان می‌باشد، پس از آن افزایش یک اتم کربن و دو اتم هیدروژن زنجیر هیدروکربور ادامه پیدا می‌کند. در جدول (۱-۱۳) اسامی و نقطه جوش این ترکیبات از متان (CH_4) تا دکان ($C_{10}H_{22}$) داده شده است. همچنین نام و فرمول رادیکال هریک از این ترکیبات داده شده است.

نام	فرمول	نقطه جوش	نام رادیکال	فرمول
Methane	CH_4	$-161^\circ C$	Methyl	CH_3-
Ethane	C_2H_6	-89	Ethyl	C_2H_5-
Propane	C_3H_8	-40	Propyl	C_3H_7-
Butane	C_4H_{10}	-0.5	Butyl	C_4H_9-
Pentane	C_5H_{12}	36	Pentyl (amyl)	$C_5H_{11}-$
Hexane	C_6H_{14}	68	Hexyl	$C_6H_{13}-$
Heptane	C_7H_{16}	98	Heptyl	$C_7H_{15}-$
Octane	C_8H_{18}	126	Octyl	$C_8H_{17}-$
Nonane	C_9H_{20}	151	Nonyl	$C_9H_{19}-$
Decane	$C_{10}H_{22}$	174	Decyl	$C_{10}H_{21}-$

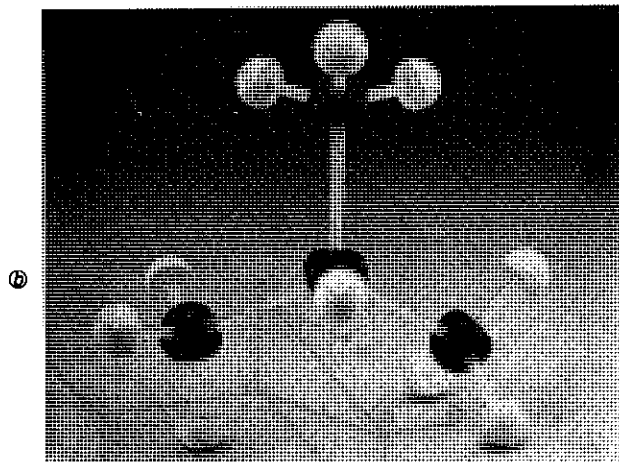
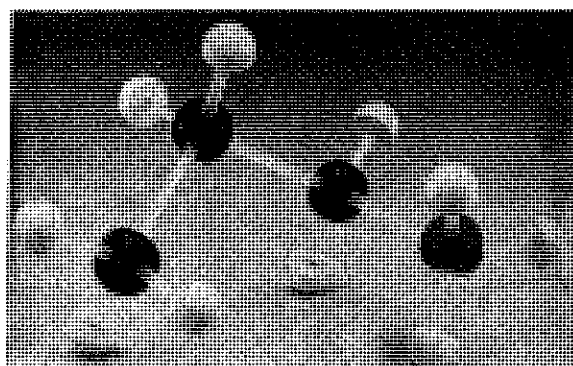
جدول (۱-۱۳) فرمول، نام و نقطه جوش آلکان‌ها و رادیکالهای مشتق از آنها

(a) ایزومری در آلکان‌ها

ایزومری در آلکان‌ها از مولکول بوتان شروع می‌شود. به عنوان مثال بوتان به فرمول



می‌تواند وجود داشته باشد. در شکل (۵-۱۳) به کمک مدل (چوب - گلوله باز) آرایش فضایی این دو ایزومر نشان داده شده است. در شکل (a) مولکول بوتان نرمال و در (b) ایزومر آن به نام متیل پروپان نمایش داده شده است. فرمول خام این دو ترکیب یکی است.



شکل (۵-۱۳) آرایش فضایی مولکول بوتان (a) بوتان نرمال (b) ایزومر بوتان و یا متیل پروپان

به طور کلی هرگاه دو ترکیب فرمول خام مشابه باشند ولی شکل فضایی مولکولهای آنها منطبق برهم نباشند آنها را ایزومر گویند و خواص فیزیکی آنها کاملاً متفاوت از هم است. مثلاً نقطه جوش بوتان نرمال -0.5°C درجه سانتیگراد و چگالی آن

$$d = 0.601 \text{ gr/cm}^3$$

و حال آنکه نقطه جوش ایزوبوتان -11.6°C درجه سانتیگراد و چگالی آن

$$d = 0.549 \text{ gr/cm}^3$$

است.

در آلکان‌های زنجیری تعداد ایزومرها با افزایش n (تعداد کربنها در مولکول) افزایش می‌یابد.

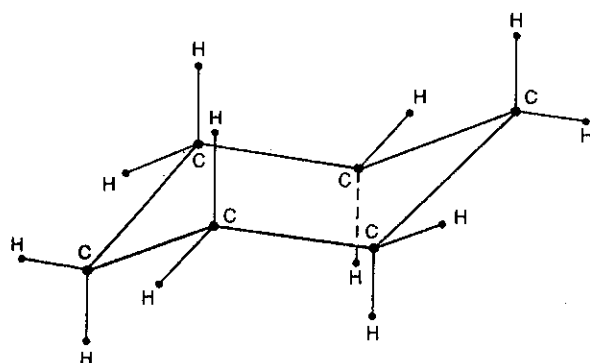
$n = 4$	۳ ایزومر
$n = 6$	۵ ایزومر
$n = 8$	۱۸ ایزومر
$n = 10$	۷۵ ایزومر
$n = 20$	تقریباً ۳۶۶ هزار ایزومر
$n = 40$	در حدود 6×10^{13} ایزومر

جدول (۲-۱۳) تعداد ایزومرهای ممکن بر حسب تعداد اتمهای کربن (n) در آلکانها.

(b) ترکیبات زنجیری بسته

در یک سری از ترکیبات زنجیری اشباع شده کربن، اولین اتم کربن می‌تواند با آخرین کربن پیوند کووالانسی (کاملاً مشابه پیوندهای هیبریدی sp^3 دو اتم کربن میانی) به وجود آورد. به عنوان مثال، سیکلو هگزان به فرمول عمومی C_6H_{12} براساس شکل لوئیس به صورت شش ضلعی ساده در صفحه ترسیم می‌شود ولی در واقع اتمهای کربن با ساختار چهاروجهی مسطح نمی‌باشد. در شرایط عادی فرمولی که نشان دهنده پایدارترین صورتبندی آن است، به صورت یک صندلی است (نوعی صندلی که در کنار دریا از آن استفاده می‌کنند).

در شکل (۶-۱۳) آرایش فضایی سیکلو هگزان در صورتبندی صندلی نمایش داده شده است. ترکیباتی شبه سیکلو هگزان به صورت عمومی سیکلان خوانده می‌شوند.



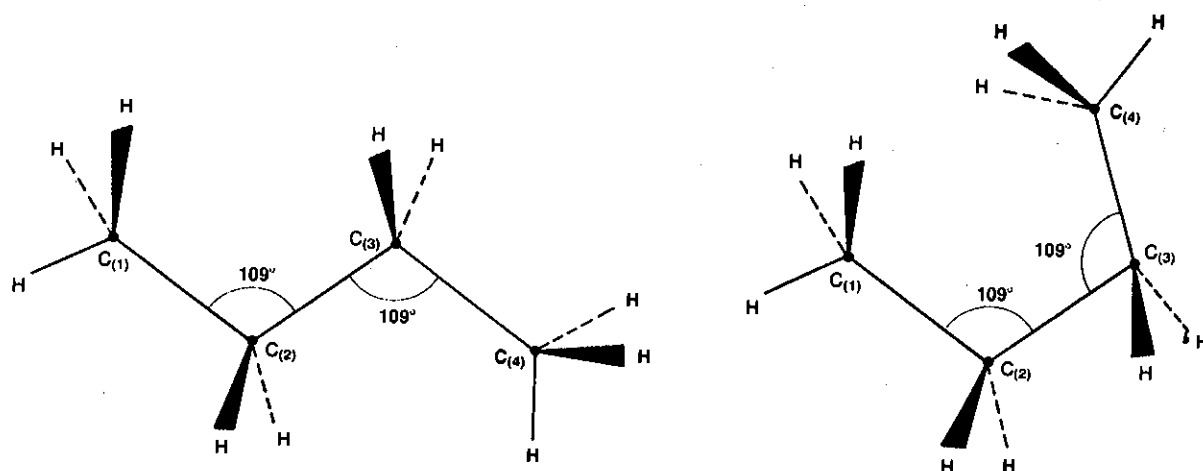
شکل (۶-۱۳) نمایش فضایی سیکلو هگزان

(c) چرخش آزاد مولکولها

چرخش آزاد گروههای موجود در یک مولکول شرایطی را به وجود می‌آورد که مولکول در پایین‌ترین تراز انرژی قرار گیرد. برای فهم این مسئله، ساده‌ترین مولکولها یعنی اتان را در نظر می‌گیریم ($CH_3 - CH_3$) به کمک مدل «چوب - گلوله» شکل مولکول را ساخته (مراجعه شود به شکل ۴-۱۳) و به پیوند کربن - کربن نگاه می‌کنیم. پیوند دو اتم به یکدیگر به نحوی است که تقارن انتقالی حول محور دو اتم کربن دارد. مفهوم عبارت این است که هیچ وضعیتی استثنایی برای گروه CH_3 انتهایی نسبت به CH_3 ابتدایی وجود ندارد به نحوی

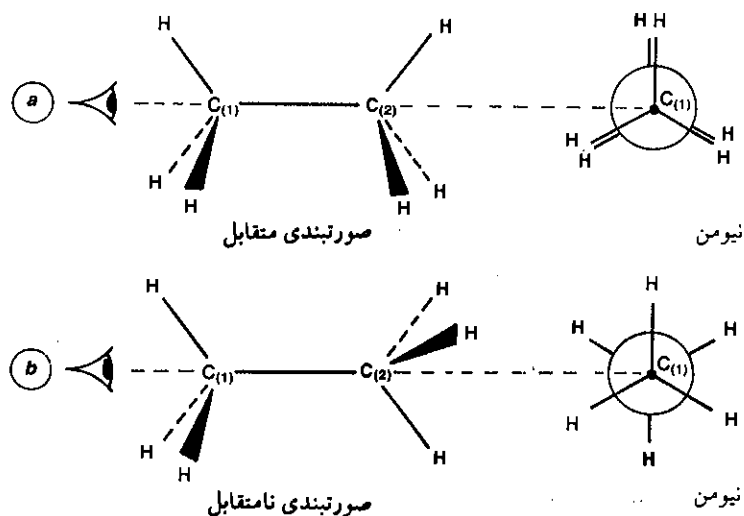
که هر یک از این دو گروه می‌توانند آزادانه حول محور پیوند $H-C-C-H$ چرخش آزاد داشته باشند. نتیجه اینکه در کلیه آلکانها چرخش آزاد حول محور $C-C$ وجود دارد. در

شکل (۷-۱۳) این خاصیت در مورد مولکول بوتان نرمال نمایش داده شده است. دو نمودار به نحوی ترسیم شده‌اند که زاویه 109° درجه بین دو اتم کربن $C-C$ همواره وجود داشته باشد. همان‌طور که مشاهده می‌کنید چرخش آزاد مخصوصاً حول محور کربنهای $C(2)$ و $C(3)$ نیز وجود دارد و با یک چرخش حول این محور، مجموعه $C_3 - C_4$ از نمودار سمت چپ به نمودار سمت راست می‌رسیم بدون آنکه زاویه 109° درجه چهاروجهی کربنها تغییر کند.



شکل (۱۳-۷) چرخش آزاد حول محور C_2C_3 امکان ترسیم مولکول بوتان را به دو صورت ممکن می‌سازد.

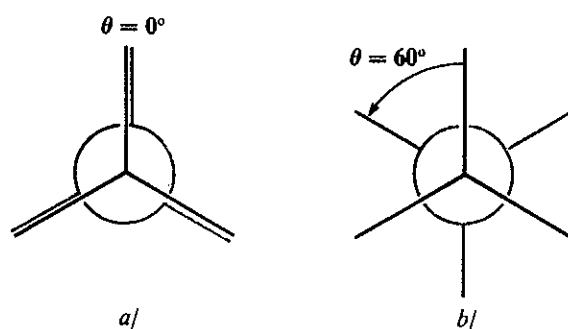
مجدداً همان مولکول ایتان را در نظر می‌گیریم، چرخش آزاد دو گروه (CH_3) حول محور $C_1 - C_2$ در شکل (۱۳-۸) نمایش داده شده است که بخوبی چرخش آنها را با چشم مشاهده می‌کنید. به دو روش می‌توان چرخش آزاد مولکول را مشخص کرد. در شکل a اتمهای کربن C_1 در معرض دید و به نحوی قرار گرفته‌اند که اتمهای H کربن C_2 مقابل هیدروژنهای C_1 قرار می‌گیرند. در دایره فقط کربن C_1 و سه اتم H مربوط به آن دیده خواهد شد (البته برای تشخیص اتمهای H کربن C_2 آنها را قدری از محل اصلی تغییر داده‌ایم). این آرایش را صورتبندی متقابل (eclipse conformation) گویند. در سمت چپ همین



شکل (۱۳-۸) دو صورتبندی ایتان (a متقابل b نامتقابل)

شکل، نحوه ترسیم را با نام نیومن (Newman) معرفی می‌کنند. تمام پیوندهای C-H نسبت به هم زاویه ۱۲۰ درجه دارند. در شکل b (۸-۱۳) مجموعه C₂ و سه اتم هیدروژن متصل به آن را ۱۸۰ درجه حول محور C_(۱)C_(۲) چرخش می‌دهیم در اینحال صورتبندی به صورت نامتقابل (Staggered conformation) در می‌آید.

برای ایتان و یا هر آلکانی تعداد زیادی صورتبندی متفاوت ممکن است وجود داشته باشد. برخوردهای مولکولها با یکدیگر دائماً وضعیت قرار گرفتن گروههای متصل به پیوند C-C را نسبت به یکدیگر تغییر می‌دهند. در شکل (۹-۱۳) a و b زاویه θ معرف صورتبندیهای ممکن می‌باشد. برای چرخش آزاد $\theta = 0^\circ, 60^\circ, 120^\circ, 180^\circ, 240^\circ, 300^\circ$ درجه، پیوندهای C-H صورتبندی متقابل را پیدا می‌کند و تمام پیوندهای C-H کربن دوم در مقابل کربن اول قرار گرفته‌اند. ولی برای چرخش آزادی که در آن $\theta = 0^\circ, 60^\circ, 120^\circ, 180^\circ, 240^\circ, 300^\circ$ درجه پیوندهای C_(۲)-H در نیمساز زوایای C_(۱)-H قرار می‌گیرند.



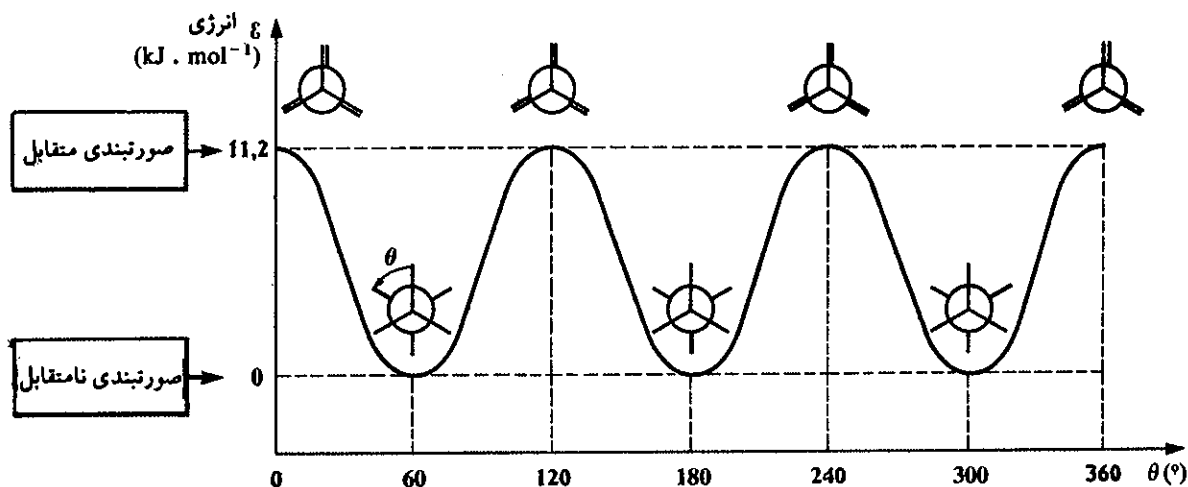
شکل (۹-۱۳)

(a) صورتبندی متقابل در ایتان همین صورتبندی در چرخشهای آزاد $\theta = 0^\circ, 60^\circ, 120^\circ, 180^\circ, 240^\circ, 300^\circ$ تکرار می‌شود.

(b) صورتبندی نامتقابل به ازاء چرخش آزاد مولکول $\theta = 0^\circ, 60^\circ, 120^\circ, 180^\circ, 240^\circ, 300^\circ$.

(d) چرخش آزاد و وضعیت انرژی مولکول

بین اتمهای هیدروژن متصل به کربن نیروی دافعه الکترواستاتیکی وجود دارد، انرژی حاصل از این دافعه بین دو گروه CH₃ - زمانی کمترین مقدار را دارد که فاصله بین اتمهای هیدروژن دو گروه بیشترین مقدار را داشته باشد. بنابراین زمانی که مقدار θ بسیار پایین است، دافعه اتمهای متصل به گروه C₁ بر روی گروه اتمهای C₂ زیاد و در نتیجه پایداری مولکول کمتر می‌شود ولی برعکس زمانی که مقدار θ حداکثر یعنی ۶۰ درجه است نیروی دافعه کولنی کمترین ارزش را داشته و مولکول پایدارتر خواهد بود. شکل (۱۰-۱۳) تغییرات انرژی مولکول را در دو حالت حداکثر و حداقل و مابین این دو به کمک منحنی نشان می‌دهد. و نیز باید یادآور شد احتمال صورتبندی نامتقابل گروهها نسبت به هم بیشتر از صورتبندی متقابل است.



شکل (۱۰-۱۳) منحنی تغییرات انرژی (ε) برحسب وضعیت چرخش گروههای CH_3 - در مولکول اتان با در نظر گرفتن زاویه θ دو گروه نسبت به هم.

e) نامگذاری آلکانها براساس قواعد IUPAC

نامگذاری ترکیبات آلی بسیار اهمیت دارد، زیرا با توجه به فراوانی (بیش از ۶ میلیون) این ترکیبات و افزایش نمایی روزانه آنها، ممکن نیست خارج از قاعده آنها را نامگذاری کرد. اتحادیه بین‌المللی شیمی محض و کاربردی (IUPAC) روش‌هایی را برای نامگذاری در نظر گرفته که باید همواره به کار برده شود.

با نام متان، اتان، پروپان و بوتان آشنا شدید و می‌بینید که تمام آنها با پسوند «ان» (ane) ختم می‌شوند و این پسوند مشخص‌کننده نوع ترکیب است که در جلو آن پیشوندی که تعداد اتمهای کربن را مشخص می‌کند می‌آورند. در جدول (۱-۱۳) با اسامی ده هیدروکربور اشباع شده و اسامی رادیکالهای مشتق از آنها آشنا شدید. آلکان‌هایی با زنجیره مستقیم را معمولاً الکان نرمال گویند و غالباً حرف n را در جلو نام آلکان قرار می‌دهند.

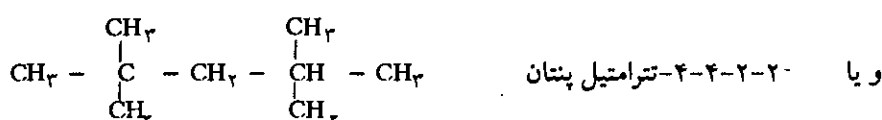
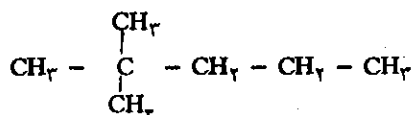
f) گروه الکیل Alkyle

فرمول آلکانها را می‌توان به این صورت نوشت: متان CH_4 به صورت $\text{CH}_3 - \text{H}$ ، اتان (C_2H_6) به صورت $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{H}$ و پروپان (C_3H_8) به صورت $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{H}$ یا به صورت $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}) - \text{H}$.

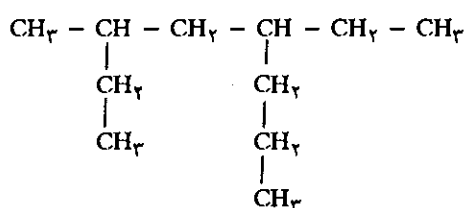
بدین ترتیب مجموعه اتمهایی را که می‌توانند به اتم هیدروژن پیوند شده و آلکان را به وجود آورند مشخص کرده‌ایم. این مجموعه از اتمها را گروه الکیل گویند. بنابراین CH_3- گروه متیل و C_2H_5- گروه ایتیل و C_3H_7- را گروه پروپیل گویند. البته در مورد گروه آخر به شرط آن که C_nH_n- زنجیره مستقیمی باشد، زیرا اگر به صورت $\text{CH}_2=\text{CH}-$ باشد ایزومری از گروه پروپیل است. نامگذاری در آلکان‌هایی شاخه‌دار بدین ترتیب است که ابتدا بلندترین زنجیر را انتخاب و شماره گذاری می‌کنند. با قرار دادن شماره کربن شاخه‌دار و ذکر نام گروه الکیل پیوند شده به آن نام آلکان را در آخر اضافه می‌کنند.

مثال $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3$ نام زنجیر طویل تر پروپان است و محل پیوند گروه متیل CH_3

برروی کربن دوم است بنابراین نام آن ۲- متیل پروپان است. گاهی تعداد گروههای مشابه بیش از یکی است در این حال تعداد آنها را با کلمات دی - تری و تترا آغاز می‌کنند. مثلاً ۲-۲ دی متیل پنتان

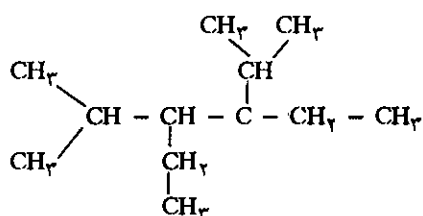


حتی اگر زنجیر به ترتیبی نوشته باشد تا جای کمتری را اشغال کند به هر حال باید زنجیر بلندتر را پیدا کرد. مثلاً



به نظر می‌رسد که این ترکیب مشتقی از هگزان با ۶ کربن اصلی است ولی این درست نیست و باید زنجیر بلندتر را پیدا کرد و آن اکتان است. پس نام ترکیب فوق ۳- متیل ۵- اتیل اکتان است.

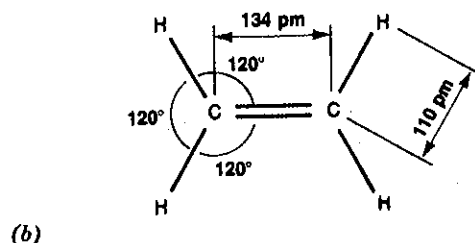
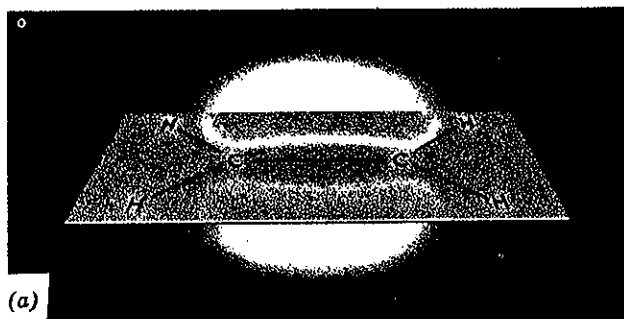
و یا مثلاً ترکیب:



۳- اتیل ۴- ایزوپروپیل ۲، ۴- دی متیل هگزان

ب) ترکیبات اشباع نشده (n) آلکین‌ها

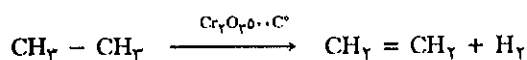
ساده‌ترین هیدروکربور اشباع نشده اتیلن C_2H_4 است که در آن یک پیوند دوگانه وجود دارد. در فصل سوم گفته شد که این پیوند دوگانه متشکل از یک پیوند σ و یک پیوند π است. مشخصات پیوند اتیلن (زاویه و طول پیوندها) در شکل (۱۱-۱۳) داده شده است. این ترکیبات را آلکین (Alkenes) گویند که عبارتند از یک سری ترکیبات مشابه، مشتق از اتیلن که در آنها گروههای $-\text{CH}_2-$ یکی بعد از دیگری اضافه شد به نوعی که فرمول عمومی آنها C_nH_{2n} می‌باشد و در آن n عدد کامل برابر و یا بزرگتر از ۲ است. پیوند دوگانه اتیلن در صفحه واقع می‌باشد و در نتیجه چرخش آزاد حول $\text{C}=\text{C}$ برای آن غیر ممکن و هیچ



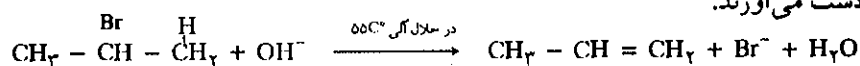
شکل (۱۱-۱۳) (a) نمودار پیوند در اتیلن (b) زوایا و طول پیوندهای آن

یک از گروههای CH_2 - نمی توانند چرخشی نسبت به یکدیگر داشته باشند. بعد از اتیلن ترکیب ساده بعدی پروپیلن $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$ است. وجود پیوند دو گانه فعالیت شیمیایی آلکین ها را بیشتر از آلکان ها نموده است و به همین دلیل وجود آنها همراه با مواد نفتی نادر است.

آلکین ها در پتروشیمی اهمیت فراوان دارند و در اولین مرحله تبدیلات شیمیایی فراورده های نفتی (آلکان ها) به دست می آیند و این عمل با حذف دو اتم هیدروژن انجام می گیرد.

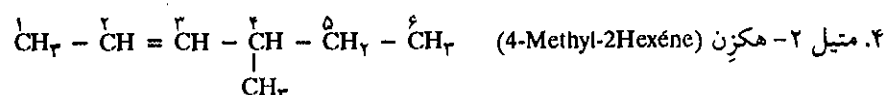


در آزمایشگاه آلکین ها را از اثر بازها بر روی الکیل برمیدها در دمای ۵۵ درجه سانتیگراد به دست می آورند.



(b) نامگذاری آلکین ها

برای نامگذاری آلکین ها پسوند ان (ene) را به آلکانی که این آلکین مشتق شده است می دهند. بلندترین زنجیر کربنها را انتخاب کرده پیشوند هیدروکربور اشباع شده را با پسوند ان بیان می کنند. تعداد اتمهای کربن این زنجیر را به ترتیبی شماره گذاری می کنند که کوچکترین عدد با پیوند دو گانه آغاز شود و قبل از نام آلکین عدد مشخص کننده پیوند دو گانه را قرار می دهند مثلاً:



و اگر دو پیوند دو گانه در مولکول وجود داشته باشد کلمه دی (di) را در مقابل «ان» اضافه

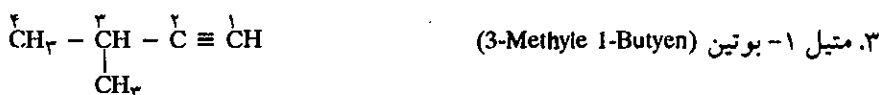
می‌کنند.



(پ) آلکین‌ها:

این ترکیبات را نیز کربور استیلن نام نهاده‌اند. هیدروکربورهایی هستند با زنجیر باز که در مولکول یک یا چند پیوند سه گانه یافت می‌شود. با برداشتن دو اتم هیدروژن از آلکین‌ها، ترکیبات آلکین با همان تعداد کربن به دست می‌آید بنابراین فرمول عمومی آنها $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ خواهد بود که در آن $n \geq 2$ است. به ازاء $n = 2$ کوتاهترین آلکین را خواهیم داشت که همان استیلن معمولی (C_2H_2) است و نام رسمی آن اتین می‌باشد. به ازاء $n = 3$ آلکین را پروپین و $n = 4$ بوتین و ... بنابراین پسوند ین (Yne) همراه با شماره یونانی تعداد کربنها مشخص کننده نام آلکین‌ها است. نامگذاری آنها نیز مانند آلکین‌ها است. یعنی محل پیوند سه گانه را در جلو نام آنها قرار می‌دهند.

مثال:



استیلن با شعله بسیار گرمی در هوا احتراق حاصل می‌کند و دمای آن به ۳۰۰۰ درجه می‌رسد که از آن برای برش فلزات مخصوصاً آهن استفاده می‌شود. از اثر آب بر روی کلسیم کاربید به دست می‌آید.



(a) ایزومری در آلکین‌ها

بیادآورید دو ترکیب با فرمول خام مشابه ولی فرمول گسترده متفاوت ایزومر نام دارند. پیوند دو گانه در آلکین‌ها دو نوع ایزومری تولید می‌کند:

ایزومری پیکربندی (Configurations): ترکیبات زیر را در نظر بگیرید

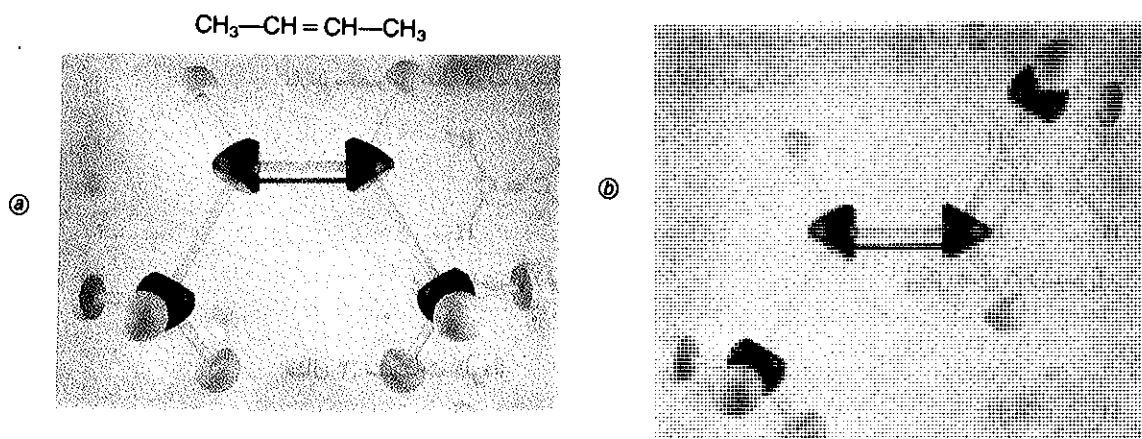


فرمول خام این دو ترکیب C_4H_8 است ولی مولکولهای آنها را نمی‌توان بریکدیگر منطبق کرد. زیرا محل پیوند دو گانه متفاوت از هم است. این حالت را ایزومری پیکربندی گویند. توجه داشته باشید ایزومری ۳- بوتن را نمی‌توان داشت زیرا پیکربندی آن کاملاً مشابه «۱- بوتن» است و می‌توان آنها را برهم منطبق نمود.

(b) ایزومری فضایی Stereoisomeris

کلمه استرنو کلمه‌ای یونانی است که مفهوم جامد و یا مجموعه چیزهای سخت را می‌رساند. بنابراین ایزومری فضایی و یا Stereoisomerism مربوط به ترکیباتی می‌شود که

پیکربندی فضایی محکمی داشته و شکل آنها در فضا تغییر ناپذیر است. به عنوان مثال ترکیب ۲- بوتن ($\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$) را در نظر بگیرید. به کمک مدل‌های «چوب-گلوله» اشکال ممکن این مولکول را درست کنید. دو وضعیت به صورت نمایش داده شده در شکل (۱۲-۱۳) خواهید داشت. همان‌گونه که در اشکال می‌بینید، محل قرار گرفتن گروه متیل بر روی مولکول کاملاً متفاوت از هم است و در دمای عادی انرژی جنبشی مولکول‌ها قادر به تعویض و یا چرخش رادیکال‌های آن نمی‌باشد. زیرا انرژی پیوند π سدّی در مقابل این عمل است و برای از بین بردن این سد انرژی فعال‌سازی (Activation) لازم است. بنابراین در دمای عادی می‌توان این دو ایزومر را از یکدیگر جدا ساخت زیرا نقطهٔ جوش آنها متفاوت از هم می‌باشد.



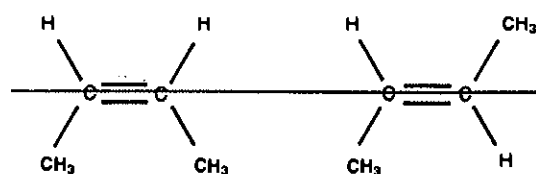
شکل (۱۲-۱۳) دو پیکربندی فضایی مولکول ۲- بوتن

دو روش برای نامگذاری این نوع ایزومری وجود دارد:

۱) روش قدیمی به نام‌های (Cis - trans) سیس و ترانس که تنها در مورد این حالت بخصوص یعنی (۲- بوتن و یا شکل هندسی مشابه آن) به ترتیب زیر بیان می‌شود: خط راستی از مرکز دو اتم کربن با پیوند دو گانه رسم می‌کنند. اگر دو گروه متیل در یک سمت این خط باشند، ایزومری را سیس (Cis) گویند و اگر یکی در بالا و دیگری در پایین در دو جهت مخالف هم باشند ایزومری را ترانس گویند شکل (۱۳-۱۳).

۲- روش جدید که برای تمام ایزومری‌های فضایی به کار برده می‌شود با حروف E و Z مشخص می‌گردد. باز مانند روش قبل خط راستی که از مرکز دو اتم با پیوند دوگانه عبور می‌کند رسم کرده و ایزومری را که دو گروه متیل آن در یک سوی خط قرار گرفته است، پیکربندی Z گویند (Z از کلمه آلمانی Zusammen است که معنی باهم دارد). ایزومری که دو گروه متیل در طرف خط و در دو جهت مخالف هم باشند E گویند (E از کلمه آلمانی Entgegen که معنی مخالف هم را دارد).

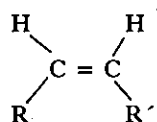
مثال ۱: $\text{R} - \text{CH} = \text{CH} - \text{R}'$ در این ترکیب R و R' دو گروه آلکیل متفاوت از هم هستند:



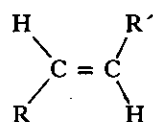
پیکربندی Z (یا سیس)
(Z) - ۲-بوتن
(سیس) - ۲-بوتن

پیکربندی E (یا ترانس)
(E) - ۲-بوتن
(ترانس) - ۲-بوتن

شکل (۱۳-۱۳) ایزومری فضایی مولکول ۲-بوتن این دو ایزومر مشخصات فیزیکی کاملاً متفاوت از هم دارند بخصوص نقطه ذوب و نقطه جوش آنها مشابه نمی باشد.

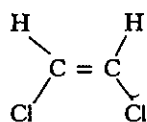


پیکربندی Z (سیس)

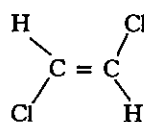


پیکربندی E (ترانس)

مثال ۲: مشتقات کلردار

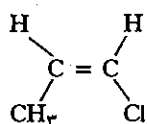


۱، ۲ دی کلرواتیلن Z (سیس)

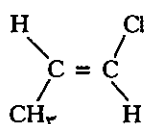


۱، ۲ دی کلرواتیلن E (ترانس)

مثال ۳:

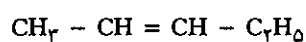


۱-کلرو ۱-پروپن Z (سیس)

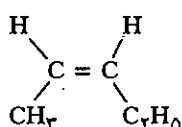


۱-کلرو ۱-پروپن E (ترانس)

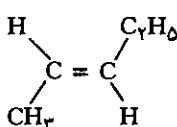
مثال ۴: برای فرمول نیمه گسترده ۲-پنتن به صورت:



آرایش فضایی به صورت زیر است:



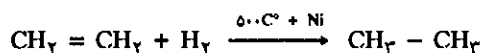
۲-پنتن Z (سیس)



۲-پنتن E (ترانس)

ت) افزایش هیدروژن بر آلکین‌ها و آلکین‌ها

عمل افزایش هیدروژن به اتیلن احتیاج به کاتالیزور دارد و کاتالیزور آن نیز پودر بسیار نرم نیکل است. همان‌گونه که در فصل یازدهم (۳-۱۱) مطالعه شد عمل کاتالیزور سریع کردن واکنش است.



در شیمی آلی حالات فیزیکی سه گانه مواد شرکت کننده و فراورده واکنش غالباً ذکر نمی‌شود، چون از یک سو ممکن است حلالها متفاوت از هم باشند و از سوی دیگر واکنش در روی سطحی انجام می‌گیرد که شرایط گازی و یا مایع بودن مواد مانند واکنش فوق چندان مشخص نیست. بنابراین از گذاشتن اندیس‌های g، s، l که معرف جامد، گازی و یا مایع بودن مواد است، خودداری می‌شود.

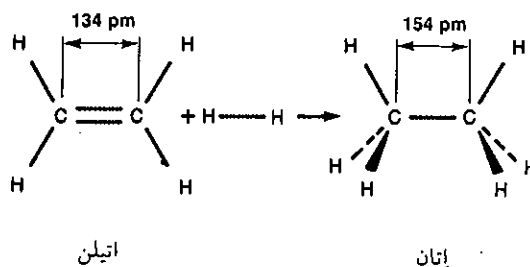
امکان انجام واکنش را می‌توان با توجه به ضعیف بودن پیوند $\text{C} = \text{C}$ و قدرت پیوند فراورده بررسی نمود. انتالپی واکنش هیدروژن‌دار کردن اتیلن، عبارتست از تفاوت مقدار انرژی لازم برای شکستن پیوند دوگانه $\text{C} = \text{C}$ و پیوند $\text{H} - \text{H}$ در مولکول هیدروژن، با انرژی به دست آمده از یک پیوند $\text{C} - \text{C}$ و دو پیوند $\text{C} - \text{H}$ در فراورده واکنش

$$\Delta H = D(\text{C} = \text{C}) + D(\text{H} - \text{H}) - [2 \times E(\text{C} - \text{H}) + E(\text{C} - \text{C})]$$

از جدول (۲-۳) فصل سوم انرژی پیوند و یا انرژی تفکیک را می‌توان به دست آورد.

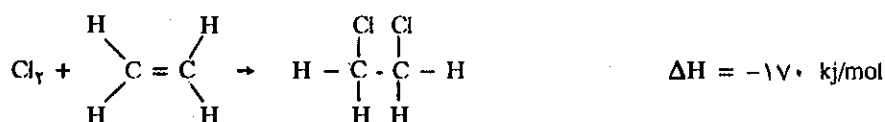
$$\Delta H = 612 + 436 - (2 \times 412 + 348) = -124 \text{ kJ/mol}$$

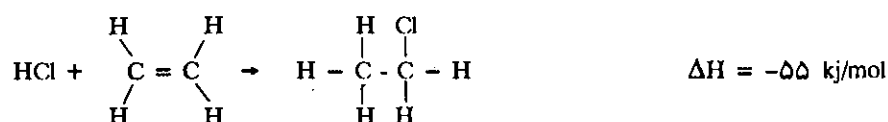
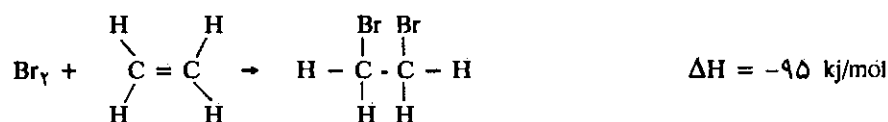
بنابراین واکنش گرمازا (exothermic) و همراه با آزاد شدن ۱۲۴ کیلوژول بر مول انرژی است در شکل (۱۴-۱۳) مشخصات واکنش هیدروژن‌دار کردن اتیلن داده شده است.



شکل (۱۴-۱۳) عمل هیدروژن‌دار کردن اتیلن تغییراتی در طول پیوند و شکل هندسی مولکول به وجود می‌آورد. مولکول اتیلن واقع در صفحه است و حال آنکه مولکول اتان چهار وجهی می‌باشد.

با محاسباتی مشابه آنتالپی واکنشهای زیر که همه گرمازا می‌باشند به دست می‌آید.





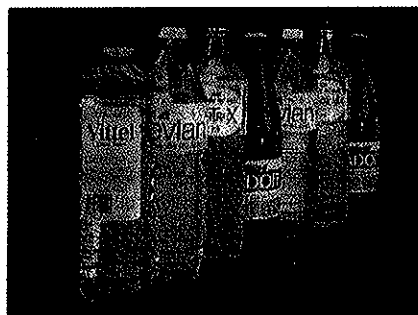
افزایش هالوژن به آلکین‌ها را هالوژن‌دار کردن گویند و ترکیب حاصل را آلکیل هالید گویند.

ث) پلی‌مر شدن آلکین‌ها

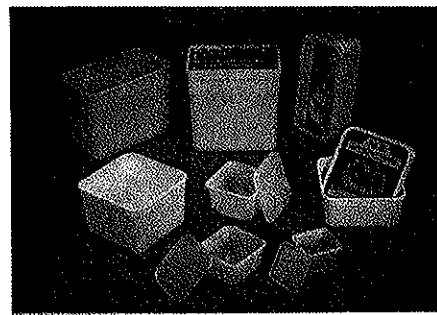
آلکین‌ها با یکدیگر ترکیب می‌شوند و بدین ترتیب پلی‌مری افزایشی از آنها تشکیل می‌شود. مثلاً یک مولکول اتیلن ممکن است پیوندی با مولکول اتیلن دیگر به وجود آورد و یک مولکول اتیلن دیگر نیز بر آنها اضافه شود و همین‌طور عمل ادامه پیدا کند تا زنجیره بلندی از هیدروکربورها به وجود آید. آلکین اولیه را مونومر گویند (monomère کلمه یونانی که مفهوم یک بخش را دارد) زنجیره تشکیل شده از پیوند کووالانسی منومرها را با یکدیگر «پلی‌مر» (Polymere) چند بخشی گویند. ساده‌ترین پلی‌مرها پلی‌اتیلن به فرمول $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n$ است که زنجیره بلندی از واحدهای $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ دارد. غالباً پلی‌مرها شاخه‌های جانبی نیز دارند. در صنعت پلاستیک‌سازی، پلی‌مرها را از اتحاد مونومرهایی با فرمول کلی: $\text{CH}_x = \text{CH}_y$ تهیه می‌کنند. در این مونومر X ممکن است یک اتم کلر (مثلاً در وینیل کلرید $\text{CHCl} = \text{CH}_2$) و یا گروه متیل $-\text{CH}_3$ باشد و فرمول کلی پلی‌مرها عبارتند از: $-(\text{CHCl} - \text{CH}_2)_n$ - پلی وینیل کلرید یا PVC و $-(\text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2)_n$ - به نام پلی پروپیلن است. در جدول (۳-۱۳) چند نوع مونومر و پلی‌مرهای به وجود آمده از آنها را داده‌ایم.

مونومر		فرمول کلی پلی‌مر	نام نوع پلی‌مر
نام	فرمول		
اتیلن	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	$-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n -$	پلی‌اتیلن
وینیل کلرید	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$-(\text{CH} - \text{CH}_2)_n -$ $ $ Cl	پلی وینیل کلرید
استیرن	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$-(\text{CH} - \text{CH}_2)_n -$ $ $ C_6H_5	پلی استیرن
آکریلو نایتریل	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{CN} \end{array}$	$-(\text{CH} - \text{CH}_2)_n -$ $ $ CN	آدرلن
پروپیلن	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-(\text{CH} - \text{CH}_2)_n -$ $ $ CH_3	پلی پروپیلن
متیل متاکریلات	$\begin{array}{c} \text{O} = \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{c} \text{O} = \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\}_n -$	پلکسی گلاس، لوسیت
اتیلن تترافلورید	$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$	$-(\text{CF}_2 - \text{CF}_2)_n -$	تفلون PTFE

جدول (۳-۱۳) چند نوع پلی‌مر افزایشی



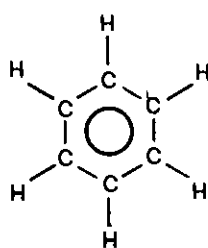
بطری آب ساخته شده از PVC پلی وینیل کلرید
Polyvinylchloride



ظروف برای نگهداری غذا و بستنی ساخته
شده از پلی استیرن (Polystyrene)

ج) هیدروکربورهای آروماتیک

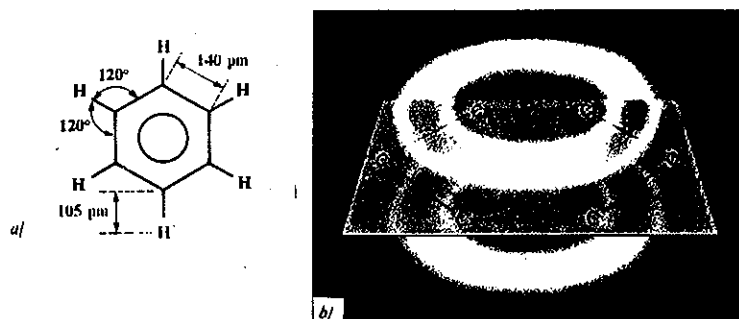
مقدمه: بنزن C_6H_6 اولین ترکیب آروماتیک است که در قرن نوزدهم به وسیله فیزیکدان انگلیسی مایکل فاراده از ترکیبات آلی جداسازی شد. چندی بعد تعداد زیادی ترکیبات آروماتیک در اسانس‌های معطره کشف شد و معلوم گردید که با واکنشهای شیمیایی مناسب می‌توان آنها را به بنزن تبدیل نمود. در ابتدا این ترکیبات را مشتقات بنزن و سپس ترکیبات آروماتیک یا معطره نامیدند زیرا غالب آنها بوی بسیار قوی دلیذر دارند.



حلقه رزونانسی بنزن

ا) مشخصات مولکول بنزن

خواص شیمیایی بنزن و ترکیبات مشابه آن بسیار حیرت‌انگیز است. با وجود آنکه ترکیبات بنزنی، ترکیباتی اشباع نشده شبیه آلکن‌ها و آلکین‌ها می‌باشند، ولی برعکس واکنشهای افزایشی در آنها نسبتاً نادر و حال آنکه واکنشهای جایگزینی در آنها بسیار ساده و تعداد بی‌شماری از این قبیل ترکیبات تولید می‌کنند. بنابراین ترکیبات آروماتیک مستقل از ترکیبات اشباع نشده معمولی بوده و خواص عجیب آنها به علت داشتن حلقه بنزنی است. در مولکول بنزن ۶ اتم کربن و ۶ اتم هیدروژن وجود دارد و حال آنکه، هگزان با ۶ اتم کربن و ۱۴ اتم هیدروژن هیدروکربور اشباع شده است و هگزن متشکل از ۶ اتم کربن و ۱۲ اتم هیدروژن هیدروکربور اشباع نشده می‌باشد. بنابراین بنزن نسبت به هگزان ۸ اتم هیدروژن و نسبت به هگزن ۶ اتم هیدروژن کمتر دارد و همان‌طور که در فصل سوم گفته شد طول پیوند در بنزن ۱۴۰ پیکومتر و آرایش آن به صورت رزونانسی می‌باشد (شکل در حاشیه). گفته شد که در مولکول بنزن ۶ الکترون اوربیتالهای π را اشغال کرده‌اند. استخوانبندی مولکول از اوربیتالهای پیوندی σ که از همپوشانی اوربیتالهای sp^2 اتم کربن با یکدیگر و با اتمهای هیدروژن درست شده است. شکل (۱۵-۱۳) طول و زوایای پیوند در مولکول بنزن را نمایش می‌دهد.

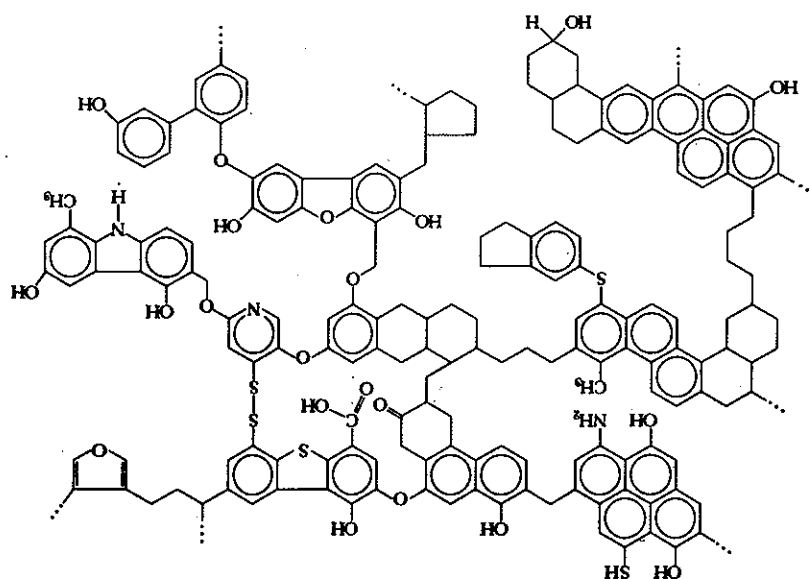


شکل (۱۵-۱۳) (a) طول و زوایای پیوند (b) نمایشی از اوربینالهای π در مولکول بنزن

با توجه به اینکه هیدروکربورهای آروماتیک اشباع نشده هستند از این رو آنها را با پسوند «ene» شبیه آلکین‌ها و پیشوند آر مشتق از کلمه آروماتیک می‌نامند بنابراین نام سیستماتیک آنها «آرن Arenes» است.

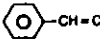
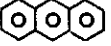
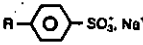
ترکیبات آروماتیک علاوه بر شکل ساده بنزنی به صورت ترکیبات چند حلقه‌ای نیز وجود دارند، به عنوان مثال، از پیوستن دو یا چند حلقه بنزنی به یکدیگر ترکیبات متنوعی به وجود می‌آید.

نفتالن ($C_{10}H_8$) و آنتراسن ($C_{14}H_{10}$) دو ترکیب چند حلقه‌ای بسیار مهم هستند که فرمول آنها از حلقه بنزنی و گروه (های) $-C_6H_4-$ تشکیل شده است. در جدول (۴-۱۳) انواع مشتقات بنزن با نامهای رسمی و نامهای تجاری و همچنین کاربرد آنها داده شده است. این ترکیبات از تقطیر زغال سنگ به دست می‌آیند. در واقع زغال سنگ مخلوطی بسیار پیچیده از مولکولهاست که شبکه وسیعی را تشکیل داده و در آن حلقه‌های متعدد بنزنی به یکدیگر پیوند شده‌اند. شکل (۱۶-۱۳) نموداری از شبکه مولکولی زغال سنگ را نمایش می‌دهد. تقطیر زغال سنگ تا نهایت تخریب تمام شبکه و حتی تبدیل اتمهای گازی کربن منجر به تولید ترکیبات آروماتیک متنوع می‌شود.



شکل (۱۶-۱۳) نموداری از ساختار درونی زغال سنگ

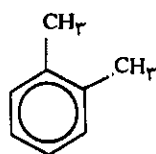
شکل دارونه است

کاربرد	نام تجارتي	نام رسمي	فرمول
تهيه پلي مر	فنول	هيدروکسي بنزن	
حلال رنگها تهيه لاک و مرکب	تولوئن	متيل بنزن	
حلال رنگها و مواد حشره کش	اُرتو کزيلن	۱ و ۲-دي متيل بنزن	
	متا کزيلن	۱ و ۳-دي متيل بنزن	
	پارا کزيلن	۱ و ۴-دي متيل بنزن	
دراثر پلي مريزاسيون پلي استيرن مي دهد	استيرن	فنيل اتيلن	
نفتالين کشنده بيد	نفتالين	نفتالين	
	آنتراسن	آنتراسن	
براي جلوگيري از امراض مرکبات	دي فنيل	دي فنيل	
پسلي مر و مواد رنگ کننده	آنيلين	آمينو بنزن	
	بنزوئيك اسيد	بنزوئيك اسيد	
	آلدهيد بنزوئيك	آلدهيد بنزوئيك	
پودرهای رخت شوي که در سال ۱۹۴۰ کشف شد	الکيل بنزن سولفونات	آلکيل بنزن سولفانات	

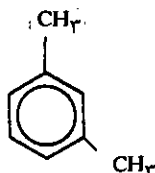
جدول (۴-۱۳) انواع مشتقات بنزن و کاربرد آنها

(b) نامگذاری ترکیبات آروماتیک

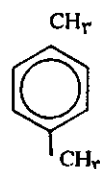
بسیاری از این ترکیبات نامهای تاریخی و کاربردی خود را حفظ کرده اند که مربوط به مبدا اصلی و طبیعی آنها است. مثلاً تولوئن $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ که از رزین درختان نظیر (Baum de Tolu) (درختی واقع در آمریکای جنوبی) به دست می آید و حال آنکه نام سیستماتیک آن متیل بنزن است. زیرا گروه متیل ($-\text{CH}_3$) یکی از گروههای جایگزینی در روی حلقه بنزنی است. موقعی که بیش از یک گروه یا ترکیب جایگزینی در روی حلقه قرار گیرد چندین نوع ایزومری به وجود می آید. مثلاً در مورد دی متیل بنزن:



O - گزیلن
۲، ۱ دی متیل بنزین

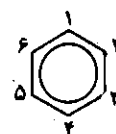


m - گزیلن
۳، ۱ دی متیل بنزن



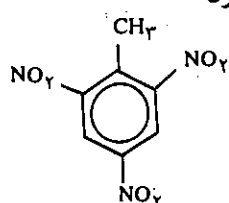
P - گزیلن
۴، ۱ دی متیل بنزن

سه ایزومر فوق نامهای کاربردی گزیلن (Xylene) را دارند که سابقاً از تقطیر چوب به دست می آمد و نام یونانی (Xulon) بوده است و اسامی ایزومرها با پیشوند اورتو (O)، متا (m) و پارا (p)، را نیز از کلمات یونانی قدیم Orto مستقیماً، meta بعد از و Para روبرو، گرفته شده اند. موقعی که دو ترکیب جایگزینی نیز متفاوت از هم هستند همان پیشوندها را به کار می برند مثلاً در مورد نیترو تولوئن آنها پارانیترتولوئن گویند (P - نیتروتولوئن، $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NO}_2$) همان طور که در مورد گزیلن گفته شد اسامی سیستماتیک بعد از عمل جایگزینی گروهها بر روی بنزن با شماره گذاری اطراف حلقه بنزنی صورت می گیرد و همان طور که در مورد سه نوع گزیلن گفته شد آنها را دی متیل بنزن و با ذکر محل قرار گرفتن گروههای متیل بیان می کنند که عبارتند از: ۲، ۱ دی متیل بنزن، ۳، ۱ دی متیل بنزن و ۴، ۱ دی متیل بنزن. همین نامگذاری در مورد مولکولهای بسیار پیچیده دیگر نیز به کار برده می شود، مثلاً نام سیستماتیک تری نیتروتولوئن TNT عبارتست از:

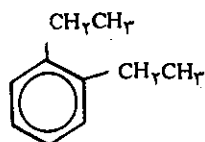


۱ - متیل ۲، ۴، ۶ تری نیترو بنزن

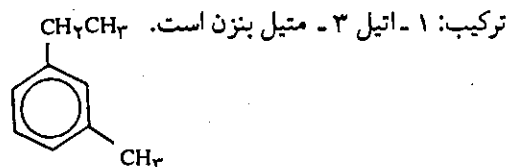
مثالهایی از مشتقات بنزن:



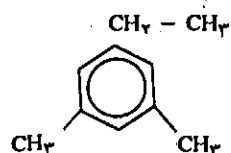
(۱) دو گروه اتیل در وضعیت، ۱ و ۲ قرار دارند لذا نام ترکیب ۲، ۱ دی اتیل بنزن است.



(۲) یک گروه اتیل در وضعیت ۱ و یک گروه متیل در وضعیت ۳ وجود دارد از این رو نام

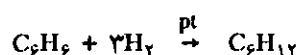


(۳) گروه اتیل در روی کربن شماره یک و دو گروه متیل بر روی کربن های ۳ و ۵ قرار دارند نام ترکیب ۱ - اتیل - ۳، ۵ دی متیل بنزن است.

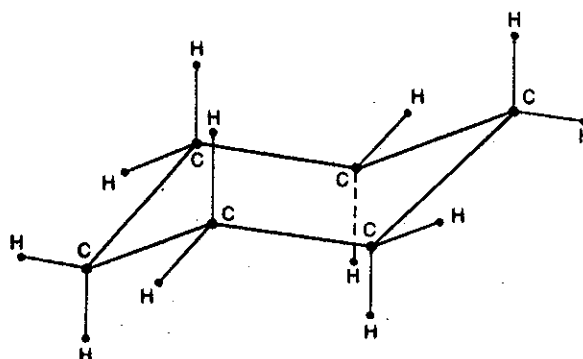


(c) واکنشهای هیدروکربورهای آروماتیک واکنشهای افزایشی

با وجود اینکه آرین ها همه هیدروکربور اشباع نشده هستند ولی تمایل چندانی به ایجاد واکنشهای افزایشی از خود نشان نمی دهند. در شرایط بخصوص و در ۲۰۰ درجه سانتیگراد و در حضور کاتالیزور نیکل یا پلاتین و تحت فشار می توان ۳ مولکول هیدروژن به بنزن اضافه نمود، فراورده واکنش فقط سیکلو هگزان C_6H_{12} است.



در این واکنش سه مولکول هیدروژن (نه بیشتر و نه کمتر) بر روی بنزن جذب می شود و این نمودار از بین رفتن ۳ پیوند π موجود در مولکول است که آن را به صورت هیبرید رزونانسی در شکل (۱۵-۳) نمایش دادیم. و به همین دلیل واکنش افزایشی بر روی حلقه به سختی انجام می گیرد و نیز باید هر سه پیوند π هم زمان از بین بروند تا مثلاً سیکلو هگزان تشکیل شود. سیکلو هگزان بر خلاف بنزن که در صفحه واقع است صورتبندی فضایی دارد و شکل آن به صورت صندلی و هر کدام از ۶ اتم کربن آرایش چهار وجهی دارند شکل (۱۷-۱۳).

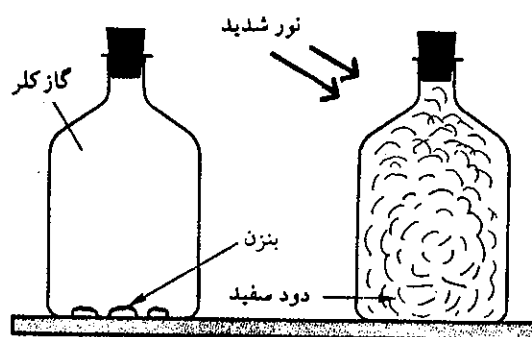
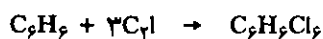


شکل (۱۷-۱۳) صورتبندی صندلی در سیکلو هگزان

افزایش کلر به بنزن:

مطابق شکل (۱۸-۱۳) در بالنی مملو از گاز کلر چند قطره بنزن وارد کرده و سپس بالن را با چوب پنبه ای بسته و تکان دهید تا تمامی بنزن به صورت بخار در آید. در غیاب نور واکنشی انجام نمی گیرد ولی به مجرد قرار دادن بالن در مقابل نور خورشید و یا نوار مشتعلی

از منیزیم واکنش شروع می‌شود و رنگ سبز کلر از بین رفته و دود سفید رنگی در داخل بالن مشاهده می‌شود (مکانیسم واکنش مشابه تهیه هیدروکلریک اسید از اختلاط گاز کلر هیدروژن است که در فصل یازدهم شرح دادیم). تجزیه و تحلیل دقیق دود نشان می‌دهد که واکنش افزایشی کلر بر روی بنزن به صورت زیر انجام گرفته است:

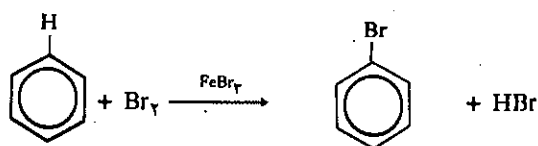


شکل (۱۸-۱۳) افزایش کلر بر بنزن واکنش در اثر نور شدید شروع و منجر به جسم جامدی که در ابتدا به صورت دود سفید رنگی است می‌شود. این جسم هگزاکلر و سیکلو هگزان است.

فرآورده واکنش ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ هگزاکلر و سیکلو هگزان است و در اینجا نیز حتماً باید سه مولکول کلر در واکنش شرکت کند. ساختار فضایی $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$ شبیه سیکلو هگزان و صورتبندی صندلی دارد.

واکنشهای جایگزینی

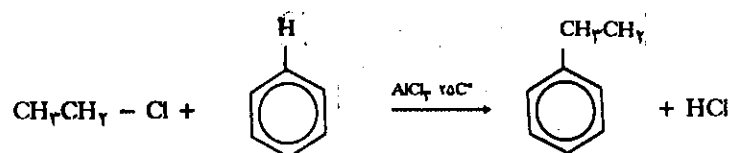
در آلکین‌ها و یا آلکین‌ها واکنش افزایشی ساده‌تر از واکنشهای جایگزینی انجام می‌گیرند. مثلاً برم فوراً و به راحتی بر روی پیوند دوگانه آلکین افزوده می‌شود و حال آنکه بر روی حلقه بنزنی به صورت جایگزینی و آنهم در حضور کاتالیزور آهن (III) برومید (FeBr_3) اتم هیدروژن را جابه جا کرده و خود بجای آن قرار می‌گیرد.



فلوئوردار کردن بنزن با گاز فلوئور به صورت انفجاری است و حال آنکه کلردار کردن در حضور کاتالیزورهای FeCl_3 و AlCl_3 انجام می‌گیرد. جایگزینی آلکیل بر روی حلقه بنزنی به روش فرید و کرافت^۱ انجام می‌شود. تمام گروههای آلکیل قادر به جایگزینی بر روی

1. Charles Friedel (1832-1899) شیمیدان فرانسوی
James Crafts (1839-1917) شیمیدان آمریکایی

مولکول بنزن هستند. در این روش از کاتالیزور آلومینیم کلرید استفاده می‌شود.



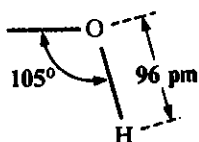
در این واکنش هیدروژن بنزن استخلاف شده و گروه آلکیل جایگزین آن می‌شود. اهمیت این واکنش تشکیل پیوند C - C بین هیدروکربور و حلقه بنزنی است و بدین ترتیب می‌توان مولکولهای پیچیده‌تری را سنتز نمود.

۳-۱۳ گروههای عاملی

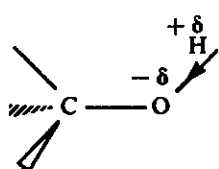
مقدمه: همانطور که در بخشهای قبل دیدیم تعداد زیادی از ترکیبات آلی با استخوانبندی هیدروکربور گونه، دسته اتمهایی را تشکیل می دهند که نام آنها را گروههای عاملی (Functional groups) نهاده اند و این گروهها واکنشهای فراوان و متمایزی نظیر جایگزینی و یا افزایشی با سایر مواد دارند و ما برخی از آنها را مطالعه نمودیم. گروههای عاملی نظیر هالوژنها (Br - یا Cl -) و هیدروکسیل OH - امکان تهیه ترکیبات آلی دیگری را به دست می دهند که در ساختار اندامهای زنده نقش اساسی دارند. دیدیم که وجود یک پیوند دوگانه در هیدروکربورهایی نظیر $C=C$ چگونه منجر به سایر هیدروکربورها و یا پلی مرها می شود. DNA مولکول حامل کدهای وراثت و ژنهارادرپایان این بخش مطالعه کرده و اعجاز پیوندهای عاملی رادر آن خواهیم دید. درجدول (۵-۱۳) اسامی و آرایش گروههای عاملی را ذکر کرده ایم که کاربرد بیشتر دارند و برای سنتز مولکولهای جدید مورد استفاده شیمیدانان قرار می گیرند. افزایش روزافزون تعداد ترکیبات آلی به علت شناخت و کاربرد همین گروهها است.

نام	فرمول	نوع ترکیبات	گروههای عاملی
این	$CH_2=CH_2$	آلکین	$\begin{array}{c} \text{---C=C---} \\ \quad \end{array}$
اتین	$HC\equiv CH$	آلکین	$\text{---C}\equiv\text{C---}$
کلرومتان	CH_3Cl	هالید	F, Cl, Br, I
متانول	CH_3OH	الکل	---OH
اتانال (استالدهید)	$\begin{array}{c} O \\ \\ CH_3-C-H \\ \text{or } CH_3CHO \end{array}$	آلدهید	$\begin{array}{c} O \\ \\ \text{---C} \\ \\ H \end{array}$
پروپانون (استون)	$\begin{array}{c} O \\ \\ CH_3-C-CH_3 \end{array}$	کتون	$\begin{array}{c} O \\ \\ \text{---C} \\ \end{array}$
اتانویک اسید (استیک اسید)	$\begin{array}{c} O \\ \\ CH_3-C-OH \end{array}$	کربوکسیلیک	$\begin{array}{c} O \\ \\ \text{---C} \\ \\ OH \end{array}$
متیل آمین	CH_3NH_2	آمین	$\begin{array}{c} H \\ \\ \text{---C---N} \\ \quad \\ H \end{array}$
اتان آمید (استامید)	$\begin{array}{c} O \\ \\ CH_3-C-NH_2 \end{array}$	آمید	$\begin{array}{c} O \\ \\ \text{---C---N} \\ \quad \\ H \end{array}$
دی متیل اتر	CH_3-O-CH_3	ایتر	$\begin{array}{c} \quad \\ \text{---C---O---C---} \\ \quad \end{array}$
متیل استات	$\begin{array}{c} O \\ \\ CH_3-C-O-CH_3 \end{array}$	استر	$\begin{array}{c} O \\ \\ \text{---C---O---C---} \\ \quad \end{array}$

جدول (۵-۱۳) مشخصات گروههای عاملی در ترکیبات آلی.



مشخصات هندسی گروه هیدروکسیل



پیوند (O-H) پیوندی قطبی است.

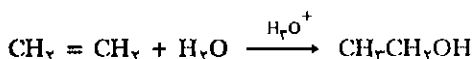
الف) گروه هیدروکسیل (OH-)

گروه هیدروکسیل OH- با پیوند کووالانسی به اتمی دیگر متصل می‌شود. این گروه متمایز از یون هیدروکسید (OH⁻، یون دو اتمی) می‌باشد. گروه OH- در بسیاری از ترکیبات آلی یا به صورت الکل یا فنل و یا به صورت کربوکسیلیک اسید وجود دارد.

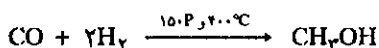
ب) الکل‌ها

یکی از ترکیبات آلی بسیار مشهور که از بدو تمدن به وسیله بشر شناخته شده اتیل الکل است. بشر در تمام قاره‌ها و در تمام اجتماعات، تخمیر الکلی را در مایعات قنددار شناخته است. و هم اکنون در کشور ما تمام کسانی که قبل از انقلاب عادت به شرب الکل داشتند به علت ممنوع بودن خرید و فروش الکل، در منازل با وسایل بسیار ساده پس از تخمیر کشمش به وسیله دیگ زودپز و یک لوله پلاستیکی الکل را تقطیر می‌کنند و ادعا دارند که از این نظر خودکفا شده‌اند. در واقع این به علت سادگی تخمیر مولکولهای قند و تبدیل آن به الکل اتیلیک C₂H₅OH است.

کلمه الکل را برای تمام ترکیباتی که دارای گروه هیدروکسیل (به استثناء آنهایی که به حلقه آروماتیک و یا C=O وصل شده‌اند) دارند به کار می‌برند. الکل کلمه عربی است و منظور جوهر یا اسانسی است که در شراب وجود دارد. منابع تولید الکل بیشتر از تخمیر مایعات قنددار (کربوهیدراتها) به وسیله آنزیم تخمیر الکلی است. اتیل الکل را نیز می‌توان از هیدراسیون (آب دادن به) اتیلن به دست آورد.



اولین الکل متانول (الکل متیلیک) CH₃OH است که سابقاً از تقطیر چوب به دست می‌آوردند و به نام الکل چوب معروف است ولی در حال حاضر آنرا از اکسایش هیدروکربورهای گازی و یا از منواکسید کربن و هیدروژن تحت فشار ۱۵۰ جو و ۴۰۰ درجه سانتیگراد و حضور کاتالیزور ZnO سنتز می‌کنند.

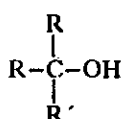


متیل الکل مایع فرار بی‌رنگ و بسیار خطرناکی است که مصرف مقدار مختصر آن کوری و اگر مقدار زیادتر باشد منجر به مرگ می‌شود.

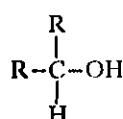
ب) نامگذاری الکلها

الکلها را برحسب تعداد اتمهای هیدروژن متصل به کربنی که عامل OH- به آن پیوند شده است به سه دسته تقسیم می‌نمایند.

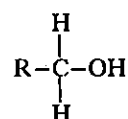
الکل نوع سوم



الکل نوع دوم

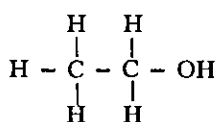


الکل نوع اول

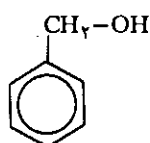


گروه آلی R اجباراً یکسان نبوده و ممکن است آلیفاتیک نظیر CH_3- و یا آروماتیک نظیر C_6H_5 باشند.

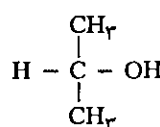
اتیل الکل (اتانول) و بنزیل الکل هر دو از الکل‌های نوع اول و حال آنکه ایزوپروپیل الکل از الکل‌های نوع دوم است.



اتیل الکل (اتانول)

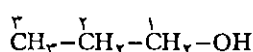


بنزیل الکل



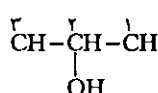
ایزوپروپیل الکل

اسامی سیستماتیک الکل‌ها با افزایش پسوند "Ol، اول" به نام آلکان مربوط خوانده می‌شود و برای اینکه اشتباهی پیش نیاید، اتم‌های کربن را شماره گذاری کرده و عدد کوچکتر را به کربنی می‌دهند که عامل $\text{OH}-$ به آن متصل است. مثلاً در مورد ایزوپروپیل الکل می‌گوییم ۲- پروپانول. نمونه‌هایی برای یادگیری در زیر داده‌ایم.



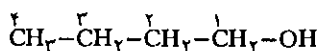
propanol-1

۱- پروپانول



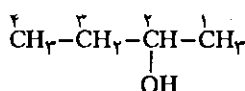
propanol-2

۲- پروپانول



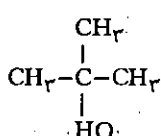
butanol-1

۱- بوتانول



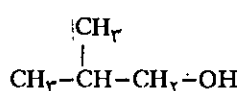
butanol-2

۲- بوتانول



methyl-2,propanol-2

۲- متیل ۲- پروپانول



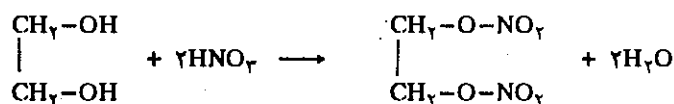
methyl-2, propanol-1

۲- متیل ۱- پروپانول

الکل‌هایی با چند عامل هیدروکسیل: مولکول اتیلن گلیکول که نام سیستماتیک آن

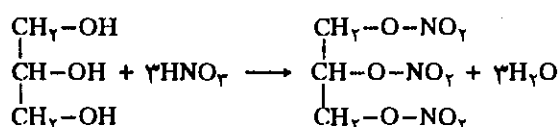
۱-۲- اتان دیول $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | & | \\ \text{OH} & \text{OH} \end{array}$ می‌باشد، از الکل‌هایی است که دو عامل هیدروکسیل دارد.

این الکل به عنوان ماده ضدیخ در رادیاتورهای خودروها مصرف دارد و نیز برای تهیه الیاف مصنوعی کاربرد دارد. عمل آن به عنوان ضدیخ به علت انحلال پذیری زیاد آن و داشتن دو عامل هیدروکسیل است که با آب به سهولت پیوند هیدروژنی برقرار می‌کنند. با نیتریک اسید ترکیب شده و ماده منفجر شونده‌ای به نام نیترو گلیکول تولید می‌نماید.

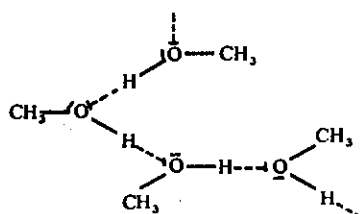


گلیسرول الکلی است که با سه عامل -OH به فرمول عمومی $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH-CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$

مایعی است چسبنده که به سهولت در آب حل می‌شود و به عنوان نرم کننده آب مصرف دارد. گلیسرول نیز با نیتریک اسید تری نیتروگلیسرین تولید می‌نماید.



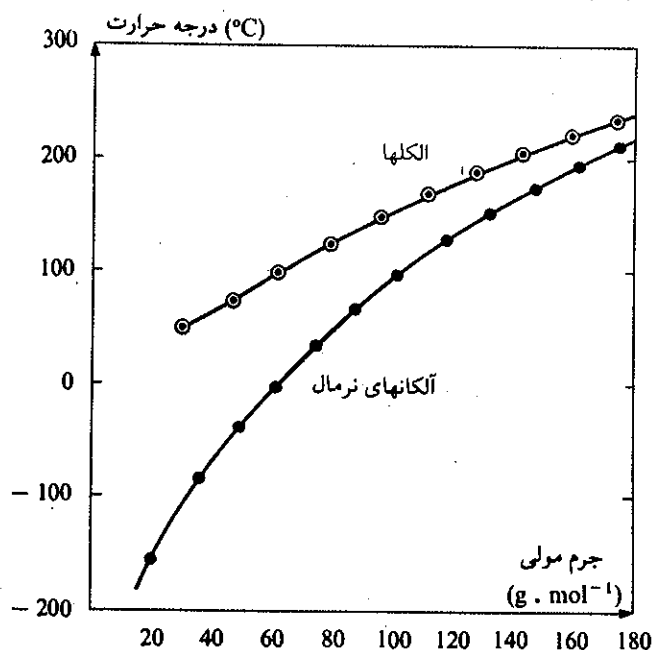
تری نیتروگلیسرین ماده بسیار منفجر شونده و ناپایداری است که در سال ۱۸۷۰ شیمیدان دانمارکی نوبل توانست با استفاده از خاک اره آنرا تا حدی پایدار نماید و از آن تاریخ تاکنون به عنوان دینامیت مصرف می‌شود. نوبل از این راه ثروت فراوانی اندوخت ولی موقعی که کاربرد آن را به عنوان ابزار جنگ توسط انسانها برای از بین بردن هم دید، تمام ثروت خود را وقف دادن جایزه نوبل و دادن آن به دانشمندان واقعی و انسان دوست نمود.



پیوند هیدروژنی در متانول

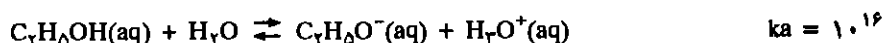
(c) خواص و فعالیت شیمیایی الکلهای

الکلهایی با جرم مولکولی پایین در شرایط عادی مایع هستند و فشار بخار آنها به مراتب پایین تر از فشار بخار آلکانهای مشابه است و این به علت تمایل شدید به تشکیل پیوند هیدروژنی است که قابلیت انحلال آنها را در آب زیاد و فشار بخار محلول را پایین می‌آورد. نقطه جوش الکلهای در مقایسه با آلکانها در شکل (۱۹-۱۳) داده شده است. الکلهای دو خصلتی (amphiprotiques) هستند.



شکل (۱۹-۱۳) نقطه جوش الکلهای در مقایسه با آلکانها

از یک سو: اسیدهای بسیار ضعیفی هستند که ثابت تعادل بینهایت کوچک دارند.

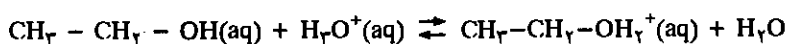


اثر سدیم بر روی اتانول ملایم است و یون اتوکسید $CH_3CH_2O^-$ تولید می‌کند

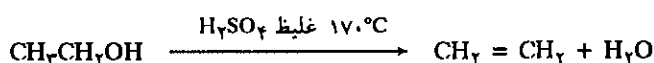


سدیم الکوئید در محلولهای آبی بازی است بسیار قوی و این دقیقاً ضعیف بودن اسید مزدوجش را توجیه می‌کند.

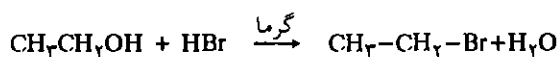
از سوی دیگر: الکلهای مانند باز پروتست عمل می‌کنند، زیرا زوج الکترون آزاد اتم اکسیژن گروه $-OH$ قادر به جذب پروتون اسیدهای دیگر است.



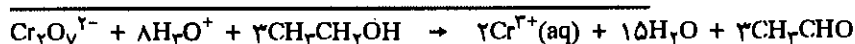
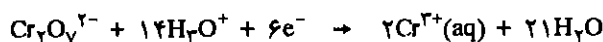
اسید مزدوج الکل $CH_3-CH_2OH_2^+$ نمونه‌ای از یونهای اُکسونیوم به فرمول کلی ROH_2^+ است (یون هیدرونیوم H_3O^+ حالت اختصاصی از یونهای اُکسونیوم است که در آن بجای R اتم H قرار گرفته است. تشکیل یون اُکسونیوم اولین مرحله واکنشهای متعدد و متنوعی است که الکلهای در حضور کاتالیزور اسید انجام می‌دهند، مثلاً آبیگری از الکل در محیط سولفوریک با واسطه یون اُکسونیوم انجام می‌گیرد.



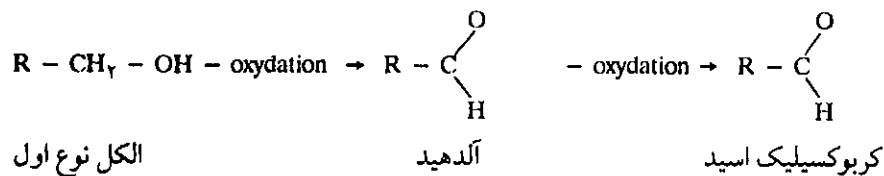
بدین ترتیب آبیگری از اتیل الکل، امکان تبدیل انرژی نباتی را به هیدروکربورها به دست می‌دهد. زیرا تخمیر فراورده‌های کشاورزی (غلات چغندر، نیشکر، خرما، انگور و...) منجر به تشکیل الکل و آبیگری از آنها اتیلن و سپس پلی اتیلن‌ها را تولید می‌کند. الکلهای را نیز می‌توان به عنوان ماده مؤثر برای جذب اتمهای هالوژن به کار برد.



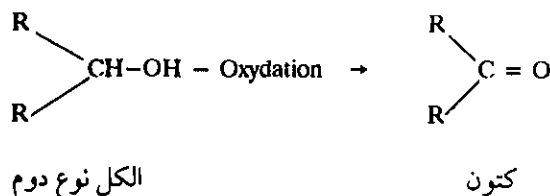
این واکنش بسیار با اهمیت است زیرا می‌تواند ماده اولیه تشکیل مولکولهای متنوع دیگر باشد. اثر مواد اُکسنده مثلاً اکسیژن موجود در هوا یا محلول سدیم بیكرومات، الکلهای را تبدیل به ماده شناخته شده‌ای به نام آلدئید می‌کند. مثلاً اثر یون بیكرومات در محیط اسیدی بر روی الکلهای عبارتست از:



شراب در ظرف باز بعد از مدتی در اثر اُکسایش تبدیل به آلدئید می‌شود که بوی معطر آن کاملاً متفاوت از الکل است، سپس در اثر اُکسایش بیشتر تبدیل به سرکه یا استیک اسید می‌شود که بوی آن کاملاً متفاوت از دو ترکیب قبلی است. اُکسایش پی در پی الکلهای نوع اول منجر به تولید کربوکسیلیک اسید می‌شود.



اکسایش الکلهای نوع دوم کتونها را تولید می‌کند.

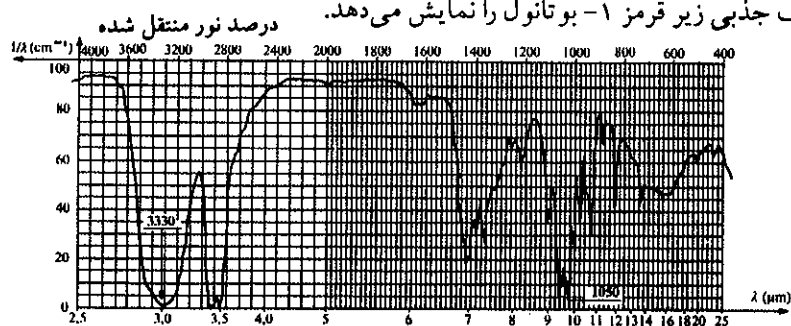


الکلهای نوع سوم بدون تغییر می مانند.

(d) تشخیص الکها به کمک طیف جذبی زیر قرمز

مطالعه طیف جذبی عامل هیدروکسیل (O-H) و طیف مجموعه هیدروکسیل متصل به کربن (C-OH) در مولکولهایی که این عامل وجود دارد بسیار شاخص است. همان طور که در فصل سوم اشاره شد مولکولهای آلی برخی از پرتوهای زیر قرمز به طول موجهایی مابین $2/5$ تا 25 میکرومتر را جذب می کنند. انرژی جذب شده به وسیله مولکول باعث تغییراتی در نهاد آن می گردد. مثلاً نوساناتی در اتمها در حوالی وضعیت تعادلیشان وارد می آورد. برحسب جرم اتمها و استحکام پیوندها، انرژی پرتوهای لازم برای ایجاد چنین تغییراتی متفاوت است. بنابراین هر گروه از اتمها دسته مشخصی از پرتوها را جذب می کنند.

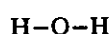
پیوند $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ - دسته‌ای از پرتوها را که طول موجشان بین ۸ تا ۱۰ میکرومتر است جذب می‌نماید. و حال آن که پیوند $\text{O}-\text{H}$ پرتوهایی را جذب می‌کند که طول موجشان حدود ۳ میکرومتر است. بنابراین طیف جذبی زیر قرمز تمام ترکیباتی که در آنها گروه هیدروکسیل وجود دارد، دارای دو نوار مشخص کننده است. این خاصیت بسیار جالب است، زیرا اجرا و به دست آوردن طیف جذبی زیر قرمز ماده مورد مطالعه، به چند قطره از ماده و زمانی کمتر از ده دقیقه نیاز است. از این رو طیف‌بینی زیر قرمز وسیله‌ای بسیار دقیق و سریع برای تشخیص وجود گروه‌های عاملی در مولکولهای آلی می‌باشد. شکل (۲۰-۱۳) طیف جذبی زیر قرمز ۱- بوتانول را نمایش می‌دهد.



شکل (۲۰-۱۳) طیف جذبی زیر قرمز در مورد ۱- بوتانول

(e) اترها

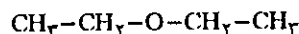
می توان در نظر گرفت که الکل ها مشتق از مولکول آبی است که یکی از هیدروژنهایش به وسیله گروه آلکیل جایگزین شده است. اگر هیدروژن دیگر نیز به وسیله گروه آلکیل دیگری جایگزین شود اتر به وجود می آید.



آب

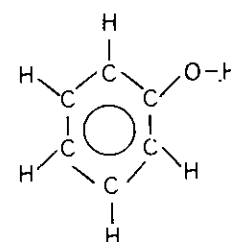


اتیل الکل

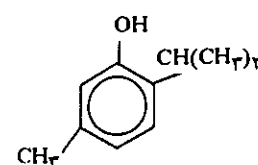


دی اتیل اتر

دی اتیل را سابق بر این به عنوان ماده بیهوش کننده به کار می بردند. اترها فرارتر از الکل های هم جرم خود هستند زیرا در آنها پیوند هیدروژن وجود ندارد. فعالیت شیمیایی اترها در مقابل تعداد زیادی از مواد بسیار کم است. حلال های بسیار خوبی برای سایر مواد آلی می باشند. مانند الکل ها واکنش های جایگزینی در حضور کاتالیزور بر روی اترها انجام می گیرد.



فنول



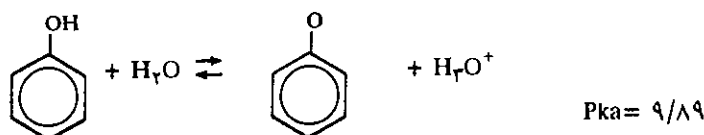
تیمول Thymol

(f) فنولها

اگر یک اتم هیدروژن حلقه بنزی آرنها به وسیله گروه هیدروکسیل جایگزین شود فنول به دست می آید $\text{Ar}-\text{OH}$ ، فنول جامد بلوری سفید رنگی است که نقطه ذوب پایین دارد و نام سیستماتیک آن بنزول ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) است. سابق بر این از تقطیر قیر به دست می آمد ولی در حال حاضر آنرا سنتز می کنند. در اسانس های روغن های نباتی انواع فنولها وجود دارد و عطر گیاهان مربوط به فنولهایی است که در آنها وجود دارد، از تقطیر گله ها و برگ های درختان روغنی به دست می آید که بر حسب نوع گیاه، نوع فنول موجود در آن متفاوت است. مثلاً تیمول در اسانس به دست آمده از آویشن Thymol وجود دارد.

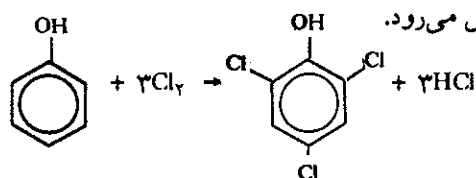
(g) خواص اختصاصی فنولها:

با وجود آنکه فنولها عامل هیدروکسیل متصل به کربن ($\text{C}-\text{OH}$) نظیر الکلها دارند ولی مشاهده می شود که اتصال این عامل در حلقه بنزی خواص کاملاً متفاوتی به فنولها داده است، اگرچه فنولها اسیدهای ضعیفی هستند ولی به مراتب قوی تر از الکلها می باشند.



سابق بر این فنول را فنیک اسید می نامیدند و باز مزدوج این اسید $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ یون فنوکسید نامیده می شود. بار منفی موجود در این یون در روی تمام حلقه بنزی گسترده می شود و در نتیجه این باز پایداری بیشتر و قدرت بازی کمتر از باز مزدوج الکلها دارد و از آنجا قدرت اسیدی فنولها که بیشتر از الکلها است آشکار می شود.

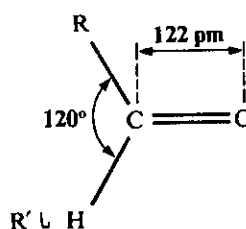
با وجود آنکه حلقه بنزی چندان فعال نیست ولی وجود گروه هیدروکسیل آنرا فعالتر می کند و واکنش های جایگزینی بر روی حلقه سه لته انجام خواهد گرفت. مثلاً اثر گاز کلر بر روی فنول محلول در آب حتی تا مرحله جایگزین شدن سه اتم هیدروژن به وسیله کلر بدون حضور کاتالیزور پیش می رود.



ترکیب حاصل را ۲، ۴، ۶ تری کلرو فنول نامند که ماده‌ای بسیار مؤثر برای کشتن باکتریها است.

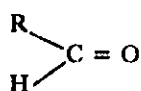
ب) عامل کربونیل

عامل کربونیل ($\text{C}=\text{O}$) در ترکیبات فراوانی دیده می‌شود و خواص استثنایی دارد. پیوند دوگانه عامل کربونیل دارای یک پیوند σ متشکل از پوشش اوربیتال هیبریدی SP^2 کربن با SP^2 اتم اکسیژن و دارای یک پیوند π حاصل از پوشش اوربیتال هیبرید نشده $2p$ اتم کربن با $2p$ اتم اکسیژن است. در شکل (۲۱-۱۳) مشخصات عامل کربونیل طول و زاویه پیوند داده شده است.

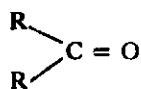


شکل (۲۱-۱۳) مشخصات یا پیوند در گروه کربونیل

ساختار آلدهیدها و کتونها به هم نزدیک و هر دو دارای عامل کربونیل هستند، تنها در تعداد اتمهای هیدروژن متصل به کربن عامل کربونیل با یکدیگر اختلاف دارند.



شکل عمومی آلدهیدها



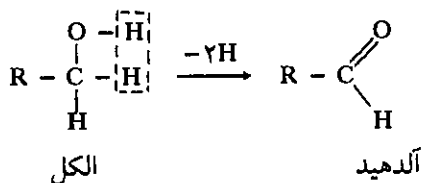
شکل عمومی کتونها

گروههای R ممکن است آلیفاتیک و یا آروماتیک باشند.

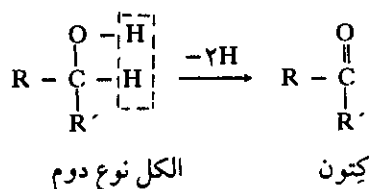
عامل $\text{C}=\text{O}$ را معمولاً به صورت CHO می‌نویسند که معرف آلدهیدها بوده و ساده‌ترین آنها

HCHO فرمیک آلدهید است که فرمیل نیز نامیده می‌شود. فرمیل مایعی است که غالباً به صورت محلول در آب برای نگهداری نمونه‌های موجودات زنده به کار برده می‌شود. دودی که از چوبهای سوخته خارج می‌شود فرمیک آلدهید دارد و چون کشنده باکتریها است، گوشت و یا ماهی دودی که از زمانهای بسیار قدیم به وسیله بشر مورد استفاده قرار دارد، به علت وجود آلدهید در آن فاسد نمی‌شوند.

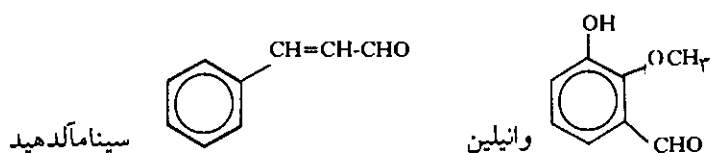
فرمول شیمیایی آلدهیدها نسبت به فرمول الکلهای نوع اول دو اتم هیدروژن کمتر دارد و بدین سبب نام آلدهید از الکل بدون هیدروژن (Aldéhyd = Alcool déhydrogéné) اقتباس شده است.



اکسایش الکل در کبد منجر به تشکیل استیک آلدهید می شود و برگشت آن به داخل خون باعث سردرد و یا به اصطلاح «می زدگی» می شود. فرمول شیمیایی کتونها نیز نسبت به الکلهای نوع دوم دو اتم هیدروژن کمتر دارد.



استن در اسانسهای چرب و معطر وجود دارد، طعم و مزه میوه ها و عطر گیاهان به علت وجود کتونهای مختلف در آنها است. عطر مشخص گیلان و بادام مربوط به بنزالدهید (C₆H₅CHO) است که در آنها وجود دارد و سینامالدهید (Cinnamaldéhyde) در دارچین و وانیلین (Vaniline) در وانیل وجود دارند.

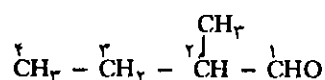


نام سیستماتیک آلدهیدها بر مبنای نام آلکانی است که از آن مشتق شده است و کربن عامل کربونیل نیز در شماره گذاری به حساب می آید. پسوند «آل» به نام آلکان مربوطه اضافه می شود. مثلاً: استالدهید (CH₃-CHO) به عنوان مشتقی از اتان در نظر گرفته شده و بنابراین نام قراردادی آن ایتانال (étanal) است.

نامگذاری سیستماتیک کتونها با افزایش پسوند «آن» به نام آلکان مربوطه انجام می گیرد. مثلاً چون استن (CH₃-CO-CH₃) مشتق از پروپان است لذا نام قراردادی آن پروپانون Propanone است. موقعی که شماره گذاری لازم است کوچکترین شماره باید روی کربن عامل کربونیل باشد مثلاً:



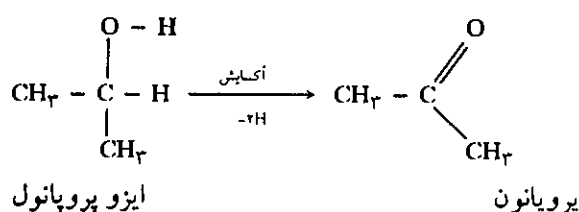
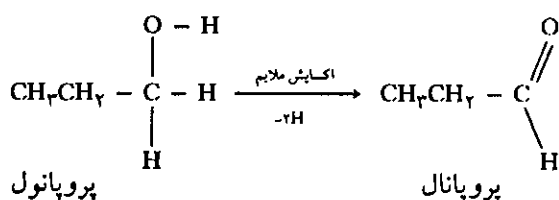
و یا $\overset{2}{\text{CH}_3}-\overset{1}{\text{CH}_2}-\overset{1}{\text{CHO}}$ آلدیدی است مشتق از بوتان و چون زنجیر مستقیم است حتی شماره گذاری نیز الزامی نمی باشد. «۱ - بوتانال» یا خلاصه تر بوتانال نامیده می شود و یا در مورد $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CHO})\text{C}_2\text{H}_5$ ابتدا فرمول گسترده را نوشته و شماره گذاری می کنیم.



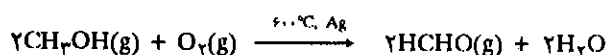
چون این ترکیب مشتق از آلکانی است که ۴ اتم کربن در زنجیره اصلی دارد و عامل $-\text{CHO}$ کربن شماره ۱ را تشکیل می دهد و عامل متیل بر روی کربن شماره ۲ قرار گرفته است لذا نام آن «۲ - متیل بوتانال» است.

الف) خواص شیمیایی آلدیدها و کتونها:

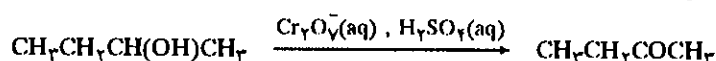
آلدیدها و کتونها از اکسایش الکلهای نوع اول و دوم به دست می آیند.



در صنعت برای تهیه آلدیدها از اُکسندهای کم قدرت استفاده می شود زیرا با اُکسندهای قوی ممکن است فرآورده های دیگر به وجود آید. و نیز بهتر است عمل اکسایش در محیط آلی انجام گیرد. برای تهیه فرم آلدید که کاربرد زیاد در تهیه رزینهای فنولیک دارد الکل متیلیک را در حضور کاتالیزور نقره در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد با اکسیژن ترکیب می کنند.

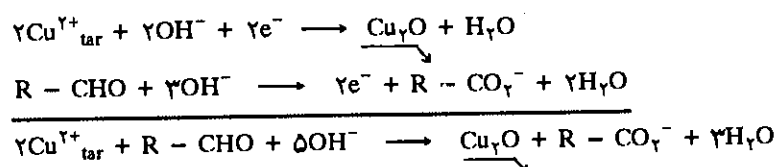


در مورد اکسایش کتونها احتیاط لازم نیست، چون فرآورده نهایی به هر صورت کتون است و تنها اُکسندهای بسیار قوی می توانند پیوند $\text{C}-\text{C}$ را در مولکول از بین ببرند. اکسایش الکلهای نوع دوم به کمک بیکرومات با راندمان بسیار خوب کتون به وجود آورده و اُکسایش اضافی انجام نمی گیرد.

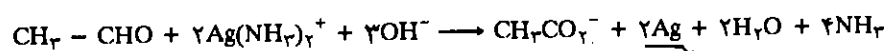


تشخیص آلدیدها از کتونها به کمک محلول فهلینگ (Fehling) (محلول قلیایی Cu^{2+} و یونهای تارتارات) میسر است و علت آن اکسیدشوندگی ساده آلدیدها است. آلدیدها با

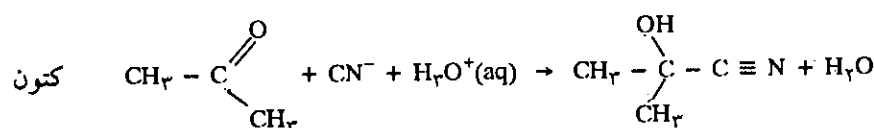
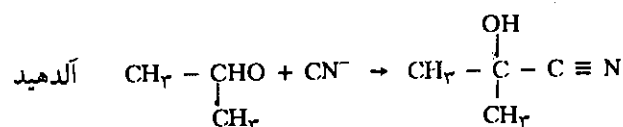
یون مس رسوب آجری رنگ Cu_2O را می دهد و حال آنکه کتونها واکنشی از خود بروز نمی دهند.



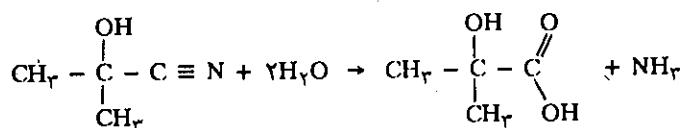
آلدهیدها در محلول آمونیاکی یون Ag^+ (معرف تولین Tollens) نقره را از محلول جدا کرده و دیواره لوله آزمایش آینه مانند می شود. کتونها قادر به انجام این واکنش نیستند.



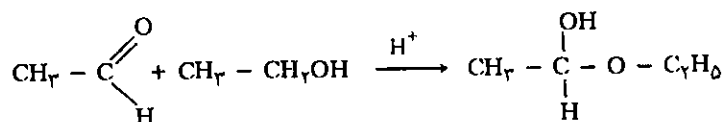
عامل کربونیل با یونهای سیانید ترکیبی تولید می کند که در آن هم عامل OH و هم یک عامل $\text{C} \equiv \text{N}$ وجود دارد. تمام آلدهیدها با یونهای سیانید چنین ترکیبی را به وجود می آورند ولی در بین کتونها فقط تعداد محدودی مثلاً استون با یونهای سیانید ترکیب می شوند. ترکیب حاصل سیانو هیدرین نام دارد.



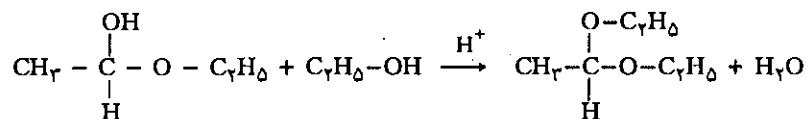
این واکنشها منجر به تشکیل پیوند $(\text{C}-\text{C})$ جدیدی می شود که از یک سو مولکول بزرگتری را به وجود آورده و از سوی دیگر هیدرولیز آن منجر به تشکیل کربوکسیلیک اسیدی می شود که یک عامل $-\text{OH}$ نیز اضافه دارد. این نوع واکنشها در شیمی آلی کاربرد فراوان دارد.



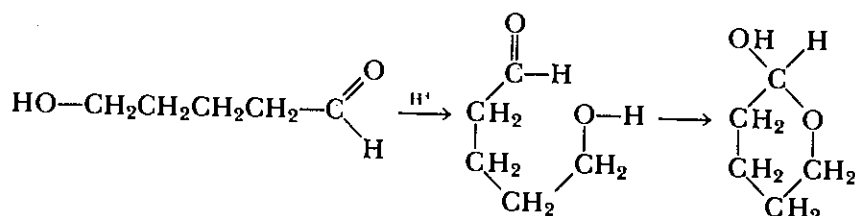
آلدهیدها با الکها در محیط هیدروکلریک اسید خالص با هم ترکیب می شوند و ترکیبی به نام همی آستال (Hemiacétals) کلمه Hemi در زبان یونانی معنی نیمه دارد) به وجود می آورند. ترکیبی که در آن واحد یک پیوند اتر و یک عامل هیدروکسیل $-\text{OH}$ دارد. مثلاً



همی آستال به وجود آمده را نمی توان از ماده اولیه جدا کرد ولی با مقدار بیشتر از اندازه الک، آستال به وجود می آید که نمونه ای از اتر دوبرله با عامل $-\text{O}-\text{C}-\text{O}-$ است.

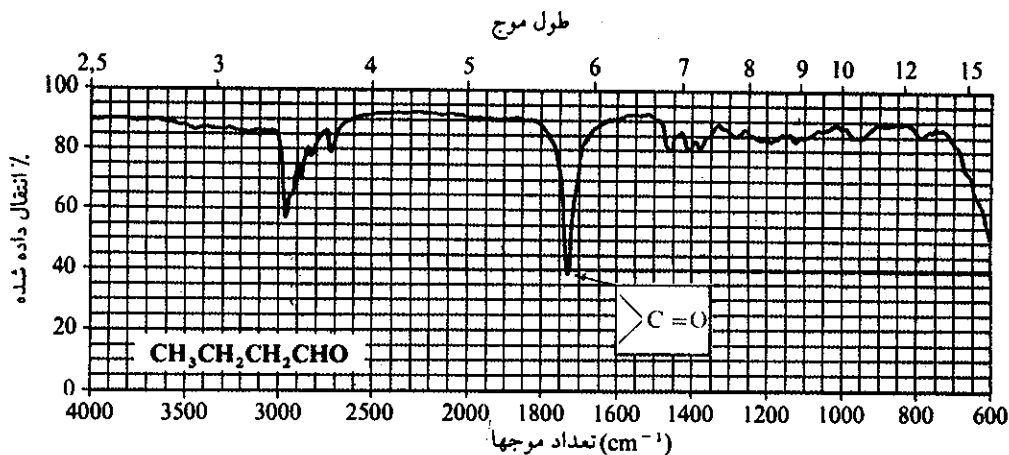


اگر آلدهید اولیه شامل عامل هیدروکسیل باشد تشکیل همی آستال ممکن است در نهاد مولکول انجام گیرد و ترکیب حاصل همی آستال حلقوی خواهد شد که استحکام بیشتری دارد.



(b) مشخصات طیف جذبی عامل کربونیل

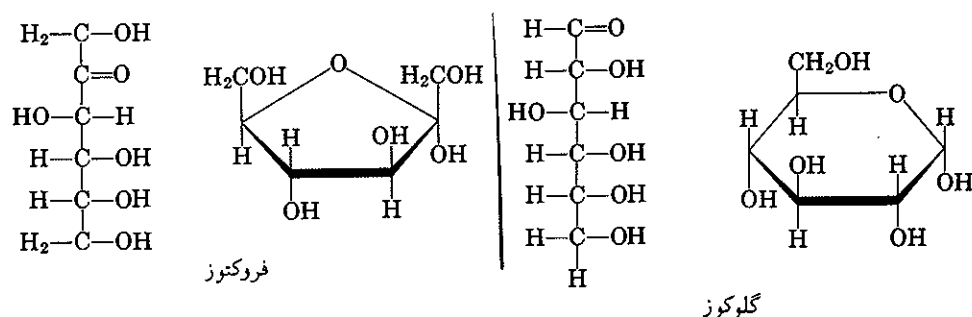
عامل کربونیل به شدت پرتوهای زیر قرمز با طول موج ۵/۸ میکرومتر را جذب می‌کند. مطالعه طیف جذبی زیر قرمز، وجود و یا عدم وجود عامل کربونیل را در مولکول به سادگی مشخص می‌کند در شکل (۲۲-۱۳) طیف جذبی زیر قرمز بوتانال داده شده است.



شکل (۲۲-۱۳) طیف جذبی زیر قرمز بوتانال

(پ) قندها Carbohydrates

این دسته از ترکیبات را غالباً هیدراتهای کربن گویند چون فرمول خام آنها $\text{C}_m\text{H}_{2n}\text{O}_n$ و یا کلی‌تر به صورت $\text{C}_m(\text{H}_2\text{O})_n$ و به نظر شبیه مولکول کربن آبدار می‌نماید. این دسته از ترکیبات شامل گلوکوز ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) که آلدهید و فروکتوز $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ قندی که در غالب میوه‌ها وجود دارد و کتون است. فرمول این دو قند در شکل (۲۳-۱۳) داده شده است.



شکل (۲۳-۱۳) فرمول گسترده گلوکوز و فروکتوز و فرمول حلقوی آنها به صورت پیرانوز و فورانوز

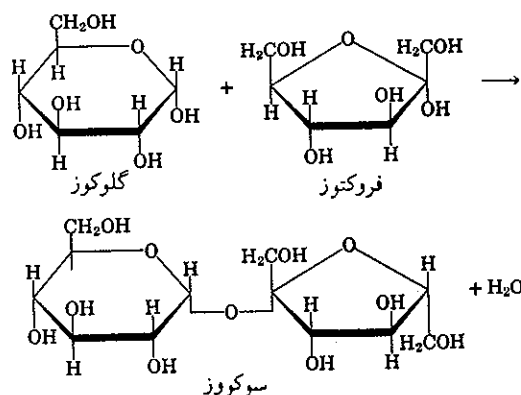
۸) اشکال پیرانوز و فورانوز

گلوکوز دارای عوامل الکلی و آلدیدی می باشد و زنجیره نسبتاً بلند و قابل انعطاف دارد و قادر به تشکیل یک همی استال حلقوی است. حلقه ای با ۶ اتم که گلوکوز پیرانوز نامیده می شود زیرا شباهتی به اتر حلقه ای پیران دارد.

فروکتوز نیز در محلولها تا ۷۰ درصد شکل همی استال حلقوی دارد. مخصوصاً به شکل حلقه ای پیرانوز با ۶ اتم ولی تا ۳۰ درصد به صورت حلقه پنج اتمی است حلقه اخیر را فورانوز furanose گویند و بخصوص در مورد فروکتوز نام آن فروکتوفورانوز است.

معمولاً فرمول گلوکوز پیرانوز و فروکتوفورانوز را به شکل نمایش داده شده در حاشیه مشخص می کنند و نیز باید یادآور شد که در محلولها شکل حلقوی و شکل گسترده این ترکیبات باهم در حال تعادل هستند.

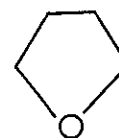
معمولاً کربوهیدراتها پیچیده تر از اشکال گلوکوز و فروکتوز هستند. نمونه بسیار ساده این قندها ساکاروز (Sacarose) یا قند نیشکر است که از اجتماع یک مولکول گلوکوپیرانوز و یک مولکول فروکتوفورانوز با از دست دادن یک مولکول آب به وجود می آیند و چون این اجتماع از دو واحد کربو هیدرات ۶ کربنی درست شده است آنها را دی ساکارید می نامند، که هر واحد آن یک منو ساکارید است. واحدهای متعدد منو ساکارید را اولیگو ساکاریدها گویند. شکل (۲۴-۱۳) چگونگی اتصال دو منو ساکارید را باهم نمایش می دهد.



شکل (۲۴-۱۳) چگونگی تشکیل یک مولکول ساکاروز یا قند نیشکر.



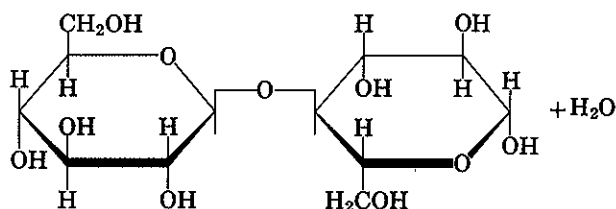
حلقه پیران



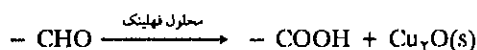
حلقه فوران

پلی ساکاریدها (Polysacarides) از اتحاد واحدهای گلوکوپیرانوز با یکدیگر و با ازدست دادن یک مولکول آب حاصل می‌شوند. این دسته از ترکیبات شامل نشاسته است که ساختار انشعابی دارد و به همین دلیل قابل هضم برای ما می‌باشد ولی سلولز که آنهم از زنجیره پلی ساکارید به صورت رشته طولی درست شده است و به دلیل آنکه این رشته‌ها با پیوند هیدروژن با یکدیگر متحد شده‌اند ماده فیبری و مقاومی را تشکیل می‌دهند که غیرقابل هضم برای ما است. اندام و الیاف درختان از این رشته‌ها درست شده است.

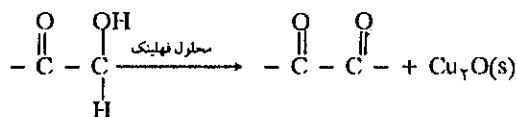
۲ گلوکز →



برای تشخیص این قندها از سایر ترکیبات بهترین وسیله معرف فهلینگ است که با گلوکز رسوب قرمز آجری می‌دهد.



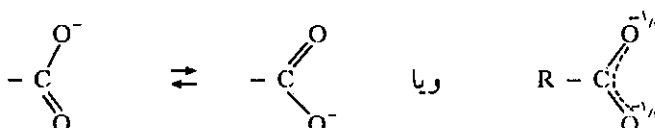
فروکتوز نیز اکسیده می‌شود ولی اکسایش بر روی گروه هیدروکسیل OH - انجام می‌گیرد.



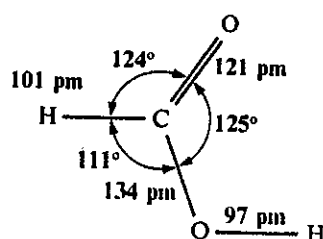
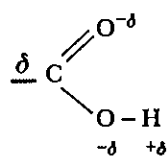
قندهایی که با معرف فهلینگ و معرف تولین اکسید می‌شوند به نام قندهای کاهشنده معروف هستند.

ت) عامل کربوکسیل Carboxylic group

گروه کربوکسیل $-C(=O)OH$ ترکیبی از عامل کربونیل و هیدروکسیل است که غالباً در ترکیبات آنرا به صورت $-COOH$ نمایش می‌دهند ولی باید همیشه به خاطر داشت که در این عامل پیوند $O-O$ وجود ندارد. این عامل می‌تواند پروتون از دست داده و تبدیل به یون $-COO^-$ به نام کربوکسیلات بشود. در این یون هر دو اتم اکسیژن یکسان هستند و این نتیجه روزنامی است که در مولکول وجود دارد.



تمام ترکیباتی که عامل کربوکسیل دارند کربوکسیلیک اسید نامیده می‌شوند. مشخصات پیوند در مولکول فرمیک اسید در شکل (۱۳-۲۵) داده شده است. وجود اتم هیدروژن، اکسیژن و کربن با الکترونگاتیوی متفاوت مولکول را قطبی می‌نماید.



شکل (۱۳-۲۵) ساختار مولکول فرمیک اسید (متانویک اسید)

در جدول (۱۳-۶) خلاصه‌ای از مشخصات فیزیکی و شیمیایی و فرمول چند نمونه از این اسیدها داده شده است.

فرمول	نام	pKa _۱	pKa _۲	نقطه ذوب °C	نقطه جوش °C
H-COOH	فرمیک اسید*	3,75		8	101
CH ₃ -COOH	استیک اسید*	4,76		17	118
CH ₂ Cl-COOH	استیک کلرید اسید*	2,86		63	189
CH ₃ CH ₂ -COOH	پروپانویک اسید	4,87		-21	141
C ₆ H ₅ -COOH	بنزویک اسید*	4,20		122	249
COOH COOH	اکزالیک اسید*	1,23	4,28	190d **	
COOH CH ₂ COOH	مالونیک اسید*	2,83	5,69	136d	
CH ₂ COOH	پروپان دیوئیک اسید				

* اسم کاربردی اسید d اسیدی که تخریب می‌شود.

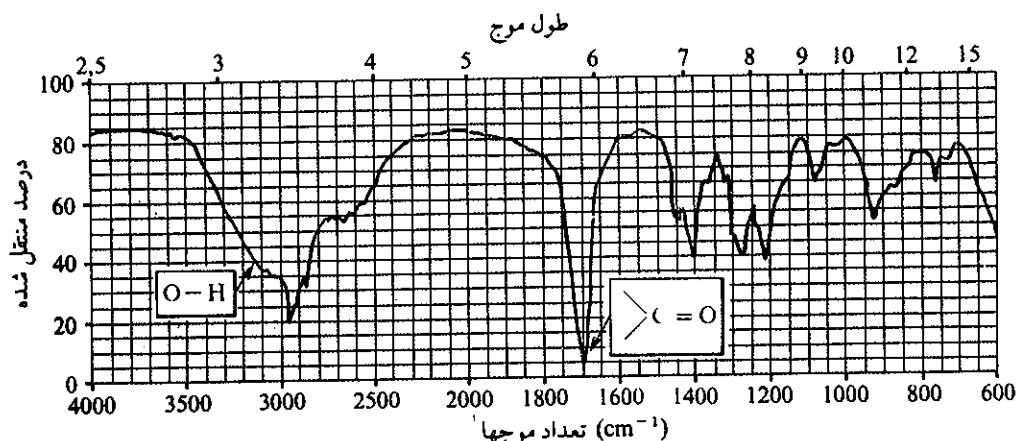
جدول (۱۳-۶) مشخصات چند کربوکسیلیک اسید

(a) نامگذاری

اغلب کربوکسیلیک اسیدها را تحت نامهای معمولیشان می‌شناسند. ساده‌ترین آنها فرمیک اسید $\text{H}-\text{COOH}$ است که به وسیله مورچه‌ها ترشح می‌شود، سپس استیک اسید CH_3-COOH که همه آنرا می‌شناسید و در سرکه وجود دارد و از اکسایش اتیل الکل و یا اکسایش شراب تولید می‌شود. نام قراردادی این اسیدها از ترکیب نام آلکان مربوطه با پسوند «ویک Oique» به دست می‌آید. مثلاً استیک اسید که مشتق از اتان است ایتانویک اسید و فرمیک اسید مشتق از متان است لذا متانویک اسید نامیده می‌شود.

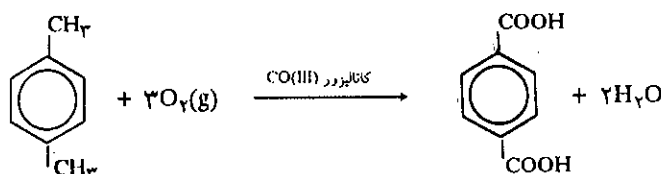
(b) تشخیص و تهیه

برای تشخیص این اسیدها بهترین وسیله کاربرد طیف جذبی زیر قرمز است که نوسانات عامل $(\text{C}-\text{O})$ در ۸ تا ۱۰ میکرومتر و $(\text{C}=\text{O})$ در ۵/۸ میکرومتر و بالاخره $(\text{O}-\text{H})$ در ۳ تا ۴ میکرومتر است. طیف جذبی بوتانویک اسید در شکل (۱۳-۲۶) داده شده است.



شکل (۱۳-۲۶) طیف جذبی زیر قرمز بوتانویک اسید

غالباً این اسیدها را از اکسایش الکلهای نوع اول و یا آلدهیدها به وسیله پتاسیم پرمنگنات در محلولهای اسیدی و یا اکسایش در حضور کاتالیزور با اکسیژن هوا به دست می‌آورند. روش اخیر اقتصادی‌تر است و در صنعت به کار برده می‌شود، مثلاً تهیه استیک اسید در حضور کاتالیزور کبالت استات انجام می‌گیرد. در برخی اوقات گروه الکیل را می‌توان مستقیماً تبدیل به کربوکسیلیک اسید نمود. مثلاً در مورد پاراگزین در حضور کبالت III.



فرآورده واکنش ترفتالیک اسید (Terephthalique) نام دارد و برای تهیه الیاف مصنوعی به کار برده می‌شود.

در عامل کربوکسیل، اتم اکسیژن با الکترونگاتیوی زیادی که دارد به عامل کربنیل پیوند

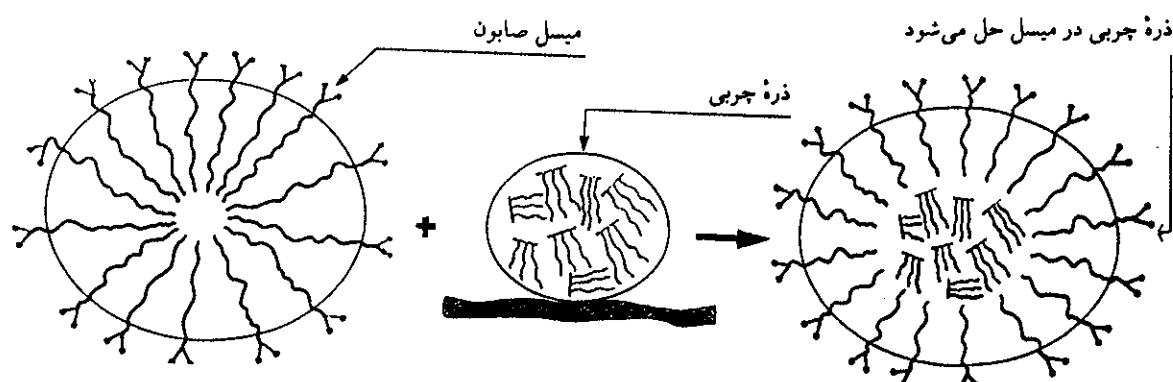
شده و چون چگالی بارالکتریکیش نسبتاً زیاد است، عامل $-OH$ - مجاور را به سوی خود می‌کشد و در نتیجه پیوند بین $O-H$ تضعیف می‌گردد. بنابراین کربوکسیلیک اسیدها عملاً اسید برونستد هستند. قدرت اسیدی آنها به نحو بسیار آشکار بیشتر از الکلهای است. مثلاً اگر Pka برای اتیل الکل برابر با ۱۶ است برای استیک اسید معادل با ۴/۸ می‌شود یعنی به ناگهان ۱۱ واحد قدرت اسیدی آن بیشتر می‌شود. نمک این اسیدها که باز برونستد هستند کربوکسیلات نامیده می‌شوند.

مطالعه آرایش فضایی یونهای کربوکسیلات نشان می‌دهد که طول دو پیوند «کربن - اکسیژن» کاملاً یکسان و برابر با ۱۲۶ پیکومتر یعنی حد واسط پیوند ساده (۱۳۴ پیکومتر) و پیوند مضاعف (۱۲۱ پیکومتر) است. بنابراین نوشتن فرمول یون کربوکسیلات به صورت $R-C(=O)O^-$ کاملاً غلط است. در موقع شکست پیوند $O-H$ ، اتم اکسیژن بار منفی را برده و اتم هیدروژن تبدیل به پروتون (H^+) می‌شود. در آرایش واقعی کربوکسیلات‌ها دو الکترون پیوند π و دو الکترون باقی مانده بر روی اکسیژن بعد از شکست پیوند $O-H$ ، ابر الکترونی واحدی بین سه اتم تشکیل دهنده یون کربوکسیلات تشکیل می‌شود. این پیوند را همان‌طور که در فصل سوم گفته شد پیوند نامستقر (Multicenter Delocalized Bond) یا $M.D.B$ گویند

که در آن بار اضافی $-e$ به نحو یکنواخت بین سه اتم توزیع می‌شود $R-C(=O)O^-$.

این استدلال تساوی دو پیوند اکسیژن - کربن و نیز پایداری یونهای کربوکسیلات را توجیه می‌کند و نیز به همین دلیل قابلیت انحلال کربوکسیلات‌ها به مراتب بیشتر از اسیدهای مربوطه است.

قابلیت انحلال نمک سدیم و یا پتاسیم اسیدهای چرب سبب افزایش کاربرد آنها برای تهیه صابون شده است. این نمکها که متشکل از ۱۶ تا ۱۸ اتم کربن هستند یک سر آب دوست hydrophile و یک دنباله آب گریز hydrophobe دارند. سر آب دوست آنها محلول در آب و دنباله آب گریز آنها ذرات چربی موجود بر روی دست و اشیاء را در خود حل می‌کند. مکانیسم عملکرد آنها و تشکیل میسل در شکل (۲۷-۱۳) داده شده است.

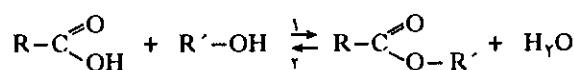


شکل (۲۷-۱۳) چگونگی تشکیل میسل و مکانیسم انحلال چربی‌ها به وسیله صابون

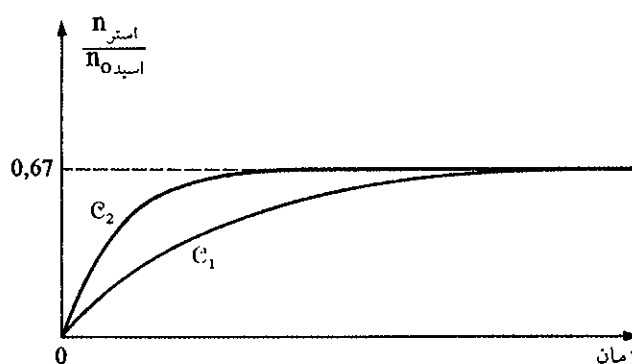
ث) استرها

فراورده واکنش بین اسیدهای کربوکسیلیک و الکلهای استر نامیده می‌شود. استیک اسید و اتیل الکل در ۱۰۰ درجه سانتیگراد و در حضور یک اسید قوی به عنوان کاتالیزور به سادگی

باهم ترکیب شده و استر تولید می‌کنند این واکنش را استری شدن *estérification* گویند.



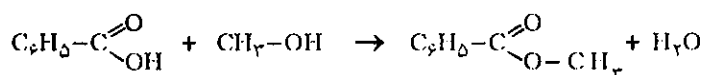
در فصل هشتم دربارهٔ واکنشهای تعادلی استری شدن به‌طور مختصر مطالبی گفته شد در اینجا تأثیر دما در مورد مخلوط مساوی از اتیل الکل و استیک اسید را در دو دمای T_1 و T_2 در شکل (۲۸-۱۳) داده و با توجه به این شکل ملاحظه می‌شود که در دماهای بالا (T_2) زمان رسیدن به وضعیت تعادلی کوتاه‌تر است. منحنی C_2 در دمای T_2 و منحنی C_1 در دمای T_1 است $T_2 > T_1$.



شکل (۲۸-۱۳) تحول سیستم تعادلی مخلوط مساوی از اتیل الکل و استیک اسید در دماهای T_1 و T_2 بر حسب زمان.

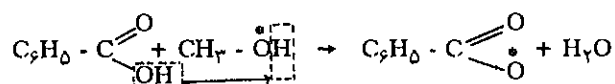
(a) بررسی مکانیسم واکنش استری شدن

مکانیسم واکنش استری شدن را با دقت زیاد مورد مطالعه قرار داده‌اند و اکنون شکی بر آن نمی‌توان داشت. در اینجا چگونگی تشخیص را به اختصار تشریح می‌کنیم و به عنوان مثال واکنش بین بنزویک اسید و متانول را در نظر بگیرید.

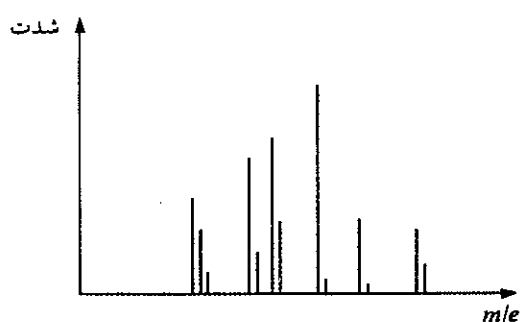


برای تشخیص مکانیسم از روش نشان‌دار کردن مولکولها به وسیله ایزوتوپهای پایدار اکسیژن استفاده می‌کنند. عنصر اکسیژن سه ایزوتوپ طبیعی پایدار ^{16}O ، ^{17}O ، ^{18}O دارد که فراوانی نسبی آنها در طبیعت به ترتیب ۹۹/۷۵، ۰/۰۳۷ و ۰/۲۰۴ درصد است. بدیهی است خواص شیمیایی این سه ایزوتوپ کاملاً یکسان و فقط از نظر جرم باهم اختلاف دارند و می‌توان آنها را به روشهای فیزیکی از یکدیگر جدا نمود. بنابراین، متانول را با اکسیژن ۱۸ نشان‌دار کرده ($CH_3-^{18}OH$) و سپس آنرا با بنزویک اسید در حضور یک اسید قوی به عنوان کاتالیزور، ترکیب می‌کنیم. استر تولید شده را جداسازی و تخلیص کرده و به کمک طیف‌نگار جرمی، طیف جرمی آن را به دست می‌آوریم. روش عمل بدین صورت است که استر را در محفظه‌ای تحت خلأ دستگاه طیف‌نگار تبخیر کرده و به وسیله

الکترونهاى شتاب داده شده بمباران مى کنند. يونهاى توليد مى شوند که تحت ميدان مغناطيسى و الکترىکى از يکديگر جدا مى شوند. (مراجعه شود به فصل دوم طيف نگار جرم) جدایی یونها به نسبت جرم به بار آنها می باشد $\frac{m}{e}$. شکل (۱۳-۲۹) طیف به دست آمده از استر را نمایش می دهد. این تجربه نشان می دهد که متیل بنزوات غنی از اکسیژن ۱۸ شده است، بنابراین واکنش انجام گرفته عبارتست از:



کاربرد ایزوتوپ اکسیژن در این تحقیق مشخص می کند که در موقع ترکیب الکلهای نوع اول با کربوکسیلیک اسیدها، پیوند بین کربن و اکسیژن الکل از هم گسیخته نمی شود



شکل (۱۳-۲۹) طیف جرم $\frac{m}{e}$. ارتفاع خطوط متناسب با تعداد یونهای جذب شده است.

(b) استرها در طبیعت

اکثر استرها بوی مطبوع داشته، طعم میوه ها به علت وجود آنها می باشد. در جدول (۱۳-۷) بوی میوه های مختلف و استر موجود در آنها داده شده است.

فرمول	بوی میوه
$CH_3-CH_2-CH_2-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow O-CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2 \end{array}$	گلآبی
$CH_3-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \end{array}$	موز
$CH_3-CH_2-CH_2-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \end{array}$	موز
$CH_3-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow O-CH_2-(CH_2)_6-CH_3 \end{array}$	پرتقال
$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow O-CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2 \end{array}$	سیب
$CH_3-CH_2-CH_2-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \end{array}$	زردآلو

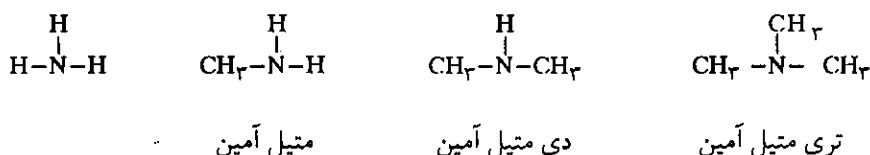
جدول (۱۳-۷) بوی برخی از استرها. البته باید خاطر نشان کرد الزاماً این استرها در برخی از این میوه جات وجود ندارد ولی بوی استر میوه یاد شده را به خاطر می آورد.

طعم یک ماده و یا میوه نتیجه امتزاج قندها و کربوکسیلیک اسیدهای موجود در آن است و بوی میوه‌ها نیز نتیجه امتزاج تمام مواد شیمیایی فرار موجود در آن است که شامل استرها - آلدهیدها و کتون‌ها می‌باشد. یک سیب درختی در حدود ۲۰ کربوکسیلیک اسید دارد که زنجیره کربن آنها تا ۱۹ اتم کربن هم می‌رسد و در حدود ۳۰ نوع الکلهایی با زنجیره کربن کم و بیش یک اندازه و تقریباً ۷۰ نوع استر دارد که از ترکیب الکلهای و اسیدهای موجود در آن تشکیل شده‌اند. و حدود ۳۰ مواد آلی مختلف دیگر نیز در آن وجود دارد.

۴-۱۳ آمینو اسیدها، پپتیدها و پروتئینها

الف) گروههای عاملی ازت دار

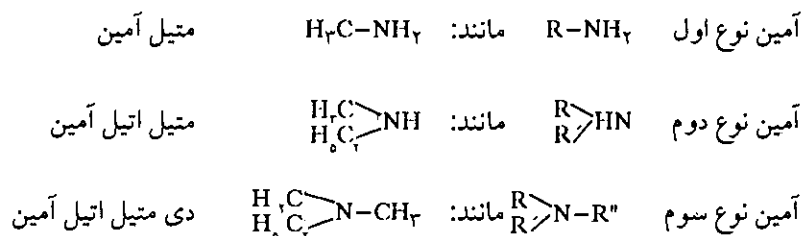
مقدمه: مهمترین خانواده گروههای ازت دار، آمینها می باشند و این ترکیبات مشتق از آمونیاک هستند که جایگزین یک یا چندین اتم هیدروژن در مولکول هیدروکربور شده اند.



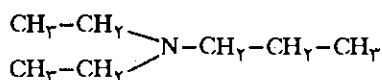
در تمام حالات مولکول، هرمی با قاعده مثلثی است که یک زوج الکترون غیر پیوندی روی اتم ازت همچنان که قبلاً در مورد آمونیاک دیدیم باقی می ماند و این زوج الکترون کم و بیش حاصل از هیبریدشدگی sp^3 اتم ازت است با اختلاف جزئی در زوایای آن. آمینها غالباً در مواد طبیعی و یا فراورده های سنتزی یافت می شوند و بیشتر آنها بوی قوی نامطبوع دارند. پروتئینها مواد آلی ازت دار هستند و آمینها نیز بعد از تجزیه و تخریب مواد زنده و همراه با ترکیبات گوگرد دار بسوی مستعفن ایجاد می کنند. نام دو نوع دی آمین $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ پئوترسین (Putrescine) مستعفن و $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$ کسداورین (Cadaverin) بوی تعفن جسد) دقیقاً از کلمات تعفن و بوی مردار گرفته شده است.

ا) نامگذاری آمینها

آمینها را می توان برحسب تعداد اتمهای کربن پیوند شده به اتم ازت، به سه دسته تقسیم نمود.

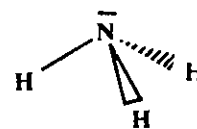


نوع چهارم از آمینها به صورت یون چهاروجهی به شکل R_4N^+ است. نظیر تترامتیل آمونیم CH_3N^+ . گروههای R متصل به اتم ازت می توانند آلیفاتیک و یا آروماتیک باشند و اجباراً یکسان نیستند در نامگذاری گروههای پیوند شده به ازت باید با پسوند آمین بیان شود. مثال: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ که فرمول گسترده آن به صورت:

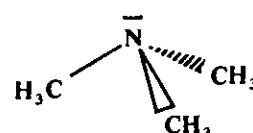


است.

آمین نوع سوم است و دی اتیل پروپیل آمین نامیده می شود.
 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$ آمین نوع اول و فنیل آمین نام دارد و معمولاً به آن آنیلین aniline گویند.

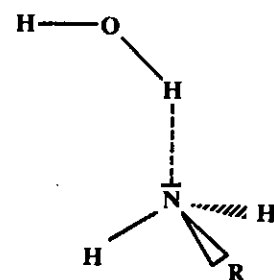


a/



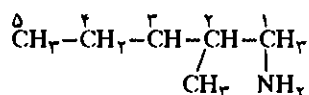
b/

در آمینها ساختار هرمی مثلثی مولکول آمونیاک باقی می ماند.



اتم ازت در آمینها آب دوست Hydrophile است و این به علت پیوند هیدروژن است.

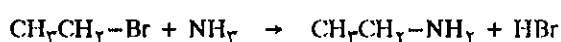
برخی از اوقات لازم است کربنها را شماره گذاری نمود مثلاً:



۲-آمینو، ۳-متیل پنتان

(b) روش تهیه آمینها

روشهای مختلفی برای تهیه آمینها وجود دارد، ساده ترین آنها ترکیب الکیل هالیدها با آمونیاک است.



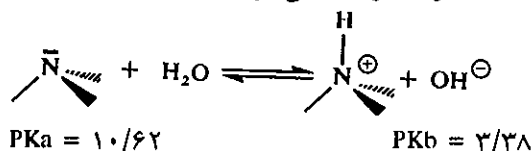
که در محلول آبی به صورت Br^- و $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-NH}_3^+$ است. عیب این روش این است که فراورده های متعددی تولید می شود.



که این ترکیب نیز در محلول آبی به صورت $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+$ و Br^- است و باز آمین به دست آمده می تواند با یک مولکول دیگر ترکیب شود و آمین نوع سوم تولید نماید.

(c) واکنشهای آمینها

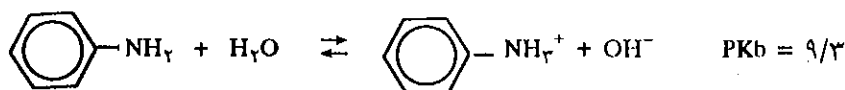
چون آمینها مشتق از آمونیاک هستند بنابراین مانند آمونیاک باز برونستد بوده و بخصوص خاصیت بازی آنها امکان تشکیل کمپلکس با یونهای فلزی را به آنها می دهد که سپس مانند اسید لويس عمل می کنند. معمولاً آلك آمینها (آمینهای متشکل از آلكانها مثلاً متیل آمین) بازهایی قوی تر از آمونیاک می باشند و این بدان علت است که گروه الکیل الکترون به ازت می دهد و قدرت جذب پروتون ازت را بیشتر نموده و یون مثبت به وجود آمده پایدارتر و در نتیجه قدرت اسیدی آن کمتر از آمونیاک می شود.



در صورتی که در آمونیاک:

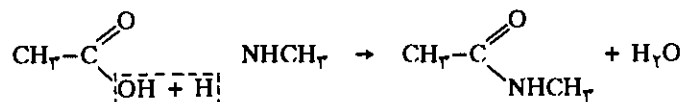


ولی برعکس آمینهای متشکل از ترکیبات آروماتیک که آنها را آریل آمین (Arylamines) می نامند بازهای ضعیفی می باشند.

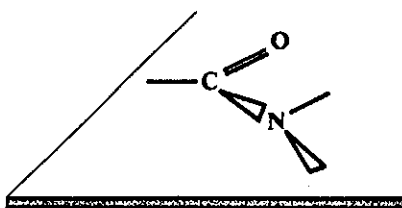


ب) آمیدها و پلی آمیدها

مقدمه: آمینهای نوع اول و نوع دوم مشابه الکها با کربوکسیلیک اسیدها ترکیب می شوند. مثلاً:



فراورده اصلی واکنش را آمید گویند. تعداد آمیدهای طبیعی و یا سنتزی بسیار می باشند. مطالعه آرایش گروهها به وسیله روشهای فیزیکی، (مثلاً طیف جذبی ماکروویو) مشخص نموده اند که تمام پیوندهای بین ازن و گروه کربونیل نمایش داده شده در شکل (۳۰-۱۳) در صفحه می باشند و دلیل صفحه ای بودن آن کنش و واکنش بین الکترونها π پیوند اکسیژن - کربن از یک سو و زوج الکترون آزاد اتم ازن از سوی دیگر است که متفقاً ابرهای الکترونی نامستقر (M.D.B) ۴ الکترون بر روی سه اتم N.C.O تشکیل داده اند و این عمل زوج الکترون آزاد اتم ازن را مقید کرده و به همین دلیل در محلولهای آبی آمیدها چندان خاصیت بازی از خود بروز نمی دهند. این پیوند نامستقر به گروه آمید ثبات شیمیایی قابل توجهی می دهد به نحوی که در مقابل اسیدها و بازهای رقیق و آب از خود مقاومت نشان می دهند.



شکل (۳۰-۱۳) صفحه ای بودن پیوند ازن با گروه کربونیل

ا) نامگذاری و تهیه آمیدها

نام آمیدها مستخرج از نام آلکان تشکیل دهنده اسیدی است که با گروه آمین پیوند حاصل کرده البته بدون ذکر کلمه اسید و جانشین نمودن پسوند «اویک» با کلمه آمید».

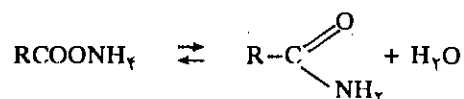
مثلاً $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$ این آمید مشتق از بوتانویک اسید می باشد آن را بوتان آمید می نامند.

برای تهیه آمیدهایی به فرمول عمومی $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$ قاعدتاً می توان ترکیب مستقیم کربوکسیلیک اسید و آمونیاک را پیشنهاد نمود که تولید آمونیم کربوکسیلات می نماید.

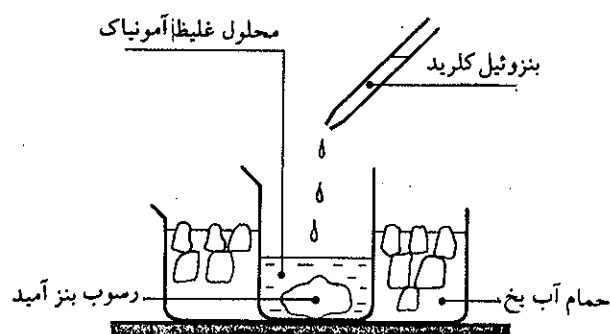


آمونیم کربوکسیلات

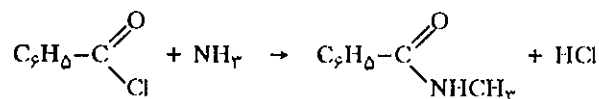
برای تبدیل کربوکسیلات به آمید باید آن را حرارت داده و یک مولکول آب از آن گرفت:



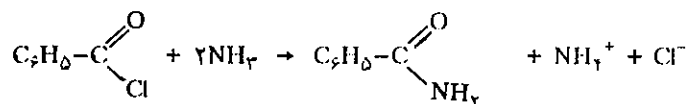
واکنش بسیار کند و راندمان پایین است و بدین سبب از روشهای دیگر استفاده می شود مثلاً ترکیب بنزوئیل کلرید با آمونیاک. در بشری مطابق شکل (۳۱-۱۳) محلول غلیظ آمونیاک ریخته و بشر را در ظرف تبلوری مملو از آب یخ قرار دهید و به آن قطره قطره بنزوئیل کلرید اضافه کنید رسوب بنزآمید در ته بشر تشکیل می شود.



شکل (۳۱-۱۳) تهیه بنزآمید

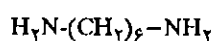


در واقع هیدروکلریک اسید حاصل بلافاصله بر آمونیاک موجود در ظرف اثر گذاشته و آمونیوم کلرید نیز تولید می شود، واکنش مجموع عبارتست از:



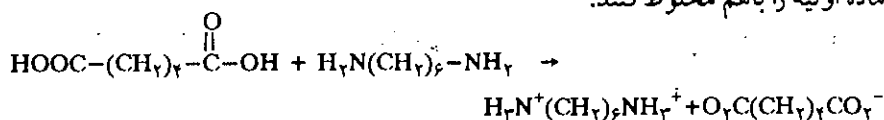
(b) پلی آمیدها

عمل تراکم آمیدها منجر به پلی مر شدن گروههای آمید می شود یعنی زنجیره ای که در آن این گروههای آمیدی یکی بعد از دیگری تکرار می گردند. در صنعت از اثر کربوکسیلیک اسیدها بر روی آمین استفاده می شود و فراورده عمل را نایلون گویند. پلی آمیدی که کاربرد بیشتر دارد ۶-۶ نایلون است که آنرا از عمل تراکم بین ۶-۶ هگزا متیلن دی آمین



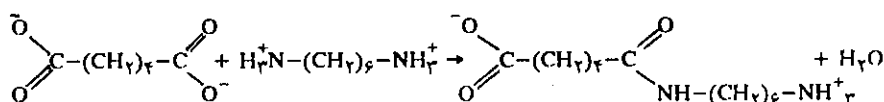
و آدیپیک اسید (هگزان دی آئیک اسید) $\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}_2\text{H}$ به دست می آورند، اعداد ۶ و ۶ در جلو نایلون معرف تعداد اتمهای کربن در منومرها است، اولین تراکم منجر به

تشکیل اولین زنجیره پلی مر می شود و برای این کار لازم است مقادیر کاملاً مساوی از دو ماده اولیه را باهم مخلوط کنند.

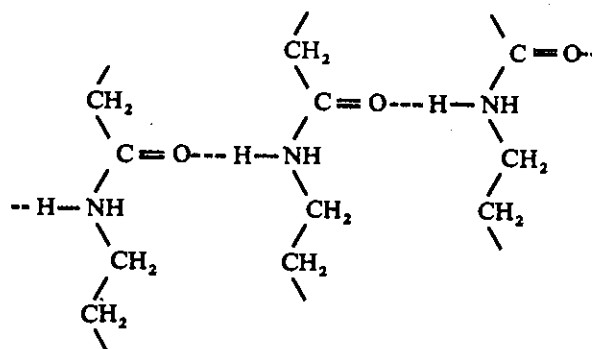


۸

در این مرحله نمک نایلون تشکیل می شود و با خارج کردن زیادت اسید و یا آمین و حرارت دادن، نمک فوق متراکم شده و اولین مرحله تشکیل منومر انجام می گیرد.



زنجیره طولانی پلی آمید (نایلون) را می توان یا با قالبگیری و یا به صورت نخ درآورده و در نساجی مصرف کرد. بخشی از استحکام الیاف پلی آمید مربوط به پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده بین اتمهای هیدروژن و اکسیژن $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{N}$ است. در شکل (۱۳-۳۲) زنجیره های پلی آمید نمایش داده شده است.



شکل (۱۳-۳۲) مقاومت الیاف نایلون به سبب پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده بین اتم اکسیژن و هیدروژن زنجیره های پلی آمید مجاور به هم است.

پ) آمینواسیدها

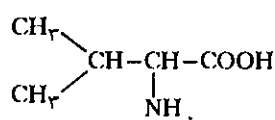
مقدمه: آمینو اسیدها، کریوکسیلیک اسیدهایی هستند که در آنها گروههای آمین وجود دارد مثلاً $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ آمینو اسیدی است مشتق از استیک اسید که از جایگزین شدن یک اتم هیدروژن متصل به کربن به وسیله یک گروه آمین تشکیل یافته است. باوجود آنکه بیوشیمی دانها نامهای اختصاصی به آمینو اسیدها داده اند با این وجود باید نامگذاری بین المللی آمینواسیدها را شناخت.

مثلاً: $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ glycine گلی سین یا گلی کول و

$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COOH}$ alanine, آلانین گویند.

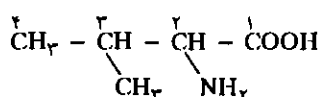
ولی نامهای بین‌المللی این دو ترکیب به صورت زیر می‌باشد. چون آلانین مشتق از پروپانویک اسید $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ است و گروه NH_2 بر روی کربن ۲ قرار دارد (البته همیشه باید کوچکترین شماره را به کربن گروه کربوکسیلیک داد) بنابراین نام قراردادی آلانین عبارت از آمینواسید ۲ پروپانویک است و به همین ترتیب نام گلی سین آمینو ایتانویک می‌باشد و نیز باید به خاطر داشت که در کربوکسیلیک اسیدها گروه COOH همیشه در انتهای زنجیره می‌باشد. اتم کربن پیوندشده به گروه COOH را α و به ترتیب کربنهای دیگر β

و γ می‌باشند $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ آمینو اسیدهایی که گروه NH_2 آن روی کربن α است، از آمینو اسید و اگر روی کربن β و یا γ باشد به ترتیب β و γ آمینو اسید نامیده می‌شوند. مثلاً نام این ترکیب



چیست؟

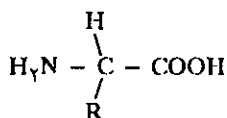
کربنها را شماره گذاری کرده و شماره ۱ را روی کربن COOH قرار می‌دهیم



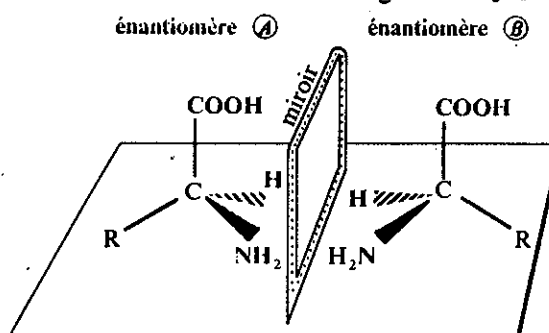
بنابراین نام آن آمینو اسید ۲-متیل ۳ بوتانویک است که بیوشیمی دانها آن را والین Valine نامند.

(a) پیکربندی L و D

فرمول عمومی α آمینو اسیدها، نشان می‌دهد که اتم کربن در وضعیت α گروه COOH متشکل از چهار رادیکال متفاوت است، بنابراین اتم کربن غیرمتقارن می‌باشد



تمام مولکولهای آمینو اسید غیر از گلی سین کایرال Chirales می‌باشند (مشابه تصویر دست راست یا چپ در آینه) بنابراین هر مولکول آمینو اسید تصویری متفاوت از خود در آینه دارد که آن را انانتیومر enantiomeres گویند و هر مولکول دو انانتیومر است که فرمول آنها غیر قابل انطباق بر یکدیگر است شکل (۳۳-۱۳).

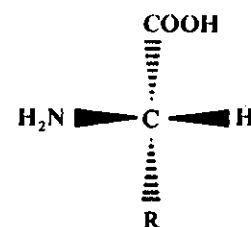


شکل (۳۳-۱۳) تمام آمینو اسیدها غیر از گلی سین دو انانتیومر A و B دارند.

در موقع سنتز آمینو اسیدها در آزمایشگاهها، معمولاً دو شکل (انانتیومر) بانسبتهای مساوی تشکیل می‌شوند. دو روش برای نمایش دادن هر نوع انانتیومر وجود دارد.

۱. انانتیومتر A: ساختار فضایی گروه COOH و R پشت صفحه هستند و پیوند C-H و C-NH₂ در جلو صفحه واقع شده‌اند شکل حاشیه صفحه. همانطور که ملاحظه می‌شود گروه NH₂ در سمت چپ واقع شده است لذا این ایزومری را L (Lévogyres) گویند.

۲. انانتیومر B: در حاشیه صفحه نمایش فضایی این ایزومر داده شده است و همانطور که ملاحظه می‌کنید گروه NH₂ در سمت راست شکل قرار دارد این ایزومری را D (Dextrogyres) گویند.

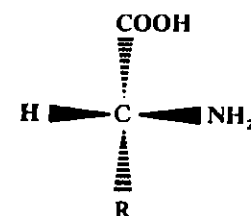


نموداری از انانتیومر A

به‌طور خلاصه آمینو اسیدی را پیکربندی D گویند. اگر گروه NH₂ که بر روی کربن α قرار گرفته در سمت راست باشد و برعکس اگر در سمت چپ باشد آن را پیکربندی L گویند. در جدول (۸-۱۳) اسامی و فرمول گسترده ۲۰ آمینو اسید مهم طبیعی آورده شده است.

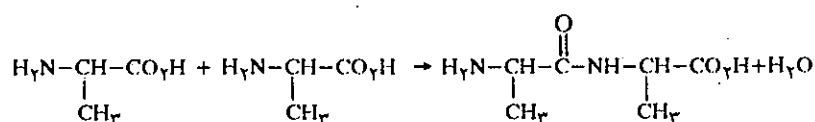
ت) پلی پتیدها و پروتئینها

مقدمه: اهمیت آمینو اسیدها در این است که واحدهای ساختمانی پروتئینهای موجودات زنده را تشکیل می‌دهند. در واقع پروتئینها، نوع پیچیده و تکمیل یافته‌ای از نایلونها می‌باشند، با این اختلاف که نایلونها شکل تکراری و یکنواختی از منومرهای اولیه دارند و حال آنکه پروتئینهای پلی مرهایی هستند که در ساختار آنها بیش از ۲۰ نوع آمینو اسید مختلف به کار رفته است. اندامهای بدن ما قادرند ۱۵ نوع از آمینو اسیدهای طبیعی را به مقدار لازم برای نمو و ترمیم و تعادل و ادامه حیات سنتز کنند که البته باید ۵ نوع دیگر را از طریق موادی که جذب می‌کنیم به بدن رساند و بدین سبب نام آنها را آمینو اسیدهای اساسی نهاده‌اند.



نموداری از انانتیومر B

مولکولی متشکل از حداقل دو آمینو اسید را پپتید گویند



پیوند -CO-NH- را پیوند پپتیدی گویند و آمینو اسید انتهایی را مواد باقی مانده یا (Residue) گویند.

زنجیره پلی پپتیدی بیش از صدها شاخه انتهایی یا باقی مانده دارند و به وسیله پیوندهای پپتیدی در نظم مطلق قرار گرفته‌اند. زنجیره پلی پپتیدی آمینو اسیدهایی که باقی مانده ندارند اولیگوپپتید گویند. آمینو اسیدهایی که انتهای زنجیره‌شان دومین عامل COOH دارد در محلولهای آبی خاصیت اسیدی بیشتر از سایر آمینو اسیدها دارند و با توجه به جدول (۸-۱۳) متوجه می‌شوید که دو آمینو اسید آسپارتیک اسید (ASP) و گلو تامیک اسید (Glu) چنین ساختاری دارند.

موقعی که عامل COOH تبدیل به آمید می‌شود (-C(=O)-NH₂) این اسیدها تبدیل به

گلو تامین (Glu) و آسپارژین (Asn) می‌شوند. آمینو اسیدهای بازی بر عکس آمینو اسیدهای فوق یک عامل بازی دارند مثلاً NH₂- در لیزین (Lys) و H₂N-C(=NH⁺)-NH₂ در آرژنین (Arg).

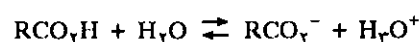
نام فارسی	نام معمولی	نام مختصر شده	فرمول
گلیسین	glycine	Gly	$\text{H}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
آلانین	alanine	Ala	$\text{CH}_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
والین	valine	Val	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}}-\text{CH}-\text{COOH}$
لئوسین	leucine	Leu	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
ایزولئوسین	isoleucine	Ile	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}-\text{COOH}$
سرین	sérine	Ser	$\text{HOCH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
ترئونین	thréonine	Thr	$\text{CH}_3-\text{CHOH}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
سیستئین	cystéine	Cys	$\text{HS}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
متیونین	méthionine	Met	$\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
اسید آسپارتیک	acide aspartique	Asp	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
آسپارژین	asparagine	Asn	$\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
گلوتامیک اسید	acide glutamique	Glu	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
گلوتامین	glutamine	Gln	$\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
لیزین	lysine	Lys	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
آرژینین	arginine	Arg	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{NH}}{\text{C}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
فنیل آلانین	phénylalanine	Phe	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
تیروزین	tyrosine	Tyr	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
تریپتوفان	tryptophane	Try	$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
هیستیدین	histidine	His	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
پروлін	proline	Pro	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}-\text{COOH}$

محلول آبی این آمینو اسیدها PH کاملاً بازی دارند. آرژنین آمینو اسید بخصوصی است که در پروتئین اسپرم انسانها و در مایع سفید رنگ تناسلی ماهیهای نر وجود دارد. سیستین (Cys) آمینو اسیدی است که زنجیره آن به یک گروه S-H ختم می شود و متیونین (Met) آمینو اسید دیگری است که گوگرد به صورت گروه S-CH₃ در آن وجود دارد. این آمینو اسیدهای گوگرددار نقش بسیار مهم و غیر قابل تعویض در کنترل عمل اکسایش و کاهش اندامهای بدن موجودات زنده دارد. سیستین با ایجاد اتصال دوگوگردی، پیوند زنجیره های پروتئین را بین خود ممکن می سازد.

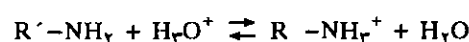
غالب آمینو اسیدها زنجیره کربن آلفا تیک دارند، با وجود این فنیل آلانین (Phe) و تیروزین (Tyr) و ترپتوفان (Trp) متشکل از یک هسته آروماتیک هستند که به راحتی می شود به وسیله نیتریک اسید آنها را تشخیص داد. اثر نیتریک اسید بر روی آنها ترکیبات جایگزینی نیترو تولید می کند. زرد شدن پوست دست در اثر تماس با نیتریک اسید به همین علت است. سفیده تخم مرغ نیز در اثر هیدرولیز، آمینو اسید آروماتیک آزاد می سازد.

a) رفتار آمینو اسیدها در محلولهای آبی

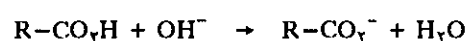
وجود دو گروه عاملی COOH اسید و -NH₂ بازی در مولکولهای آمینو اسیدها شیمی آنها را تحت تأثیر خود قرار داده است. در محیط اسیدی یا PH بسیار پایین عامل COOH عملاً یونیده نمی شود، قبلاً قوانین لوشاتلیه و تفکیک اسیدها و بازها را در فصل هشتم مطالعه کردیم و به سادگی متوجه می شوید که واکنش تفکیک عامل اسیدی COOH- در چنین شرایطی (PH پایین) عملاً انجام نمی گیرد.



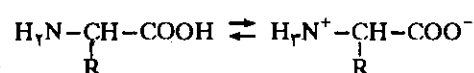
ولی برعکس در چنین شرایطی عامل آمین تقریباً همگی جذب پروتون می کنند و یا به عبارت دیگر واکنش اسید و بازی آنها از چپ به راست کاملاً انجام می گیرد.



پس در PH بسیار پایین (یا اسیدی زیاد) آمینو اسیدی به فرمول عمومی $\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{NH}_3^+}{\underset{\text{R}}{\text{CH}}}-\text{COOH}$ کاملاً به شکل $\text{R}-\underset{\text{NH}_3^+}{\underset{\text{R}}{\text{CH}}}-\text{CO}_2\text{H}$ یعنی به صورت کاتیون وجود خواهد داشت و در محیط بسیار بازی (PH بالا) بر عکس اسیدها کاملاً تفکیک می شوند.



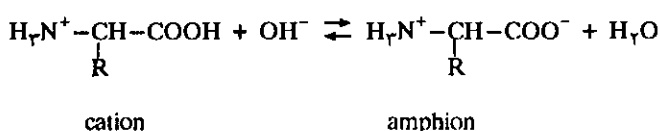
پس آمینو اسیدها به صورت آنیون و شکل $\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{COO}^-$ وجود دارند. در PH های حد واسط تفکیک توام گروههای عاملی اسید و باز انجام می گیرد COOH پروتون از دست می دهد در صورتی که -NH₂ پروتون جذب می کند و در واقع یک واکنش اسید و بازی بین دو سر یک مولکول به وقوع می پیوندد و تعادل بین شکل مولکولی و شکل یونی اسیدهای آمینه برقرار می گردد.



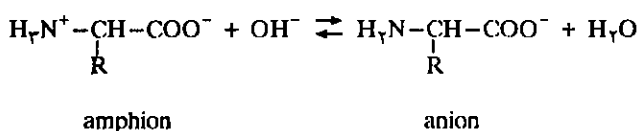
moléculaire

amphion

شکل «آنیونی - کاتیونی» مولکول را دو قطبی یا Amphion نامند. در محلولهای آبی واکنش به سمت راست پیش می‌رود و غلظت شکل مولکولی آمینو اسید در محلول بسیار کم است و به همین دلیل آمینو اسیدها بسیار محلول در آب هستند. موقعی که محلول آمینو اسیدها را از PH اسیدی به PH بسیار بازی سوق می‌دهیم مشاهده می‌شود که ابتدا کاتیون $H_2N^+-CH(R)-COOH$ (به دلیل آنکه عامل $COOH$ اسیدی است قوی‌تر از $-NH_3^+$) تبدیل به یون دو قطبی $H_2N^+-CH(R)-COO^-$ و سپس این یون تبدیل به آنیون $H_2N-CH(R)-COO^-$ می‌شود.



و سپس:



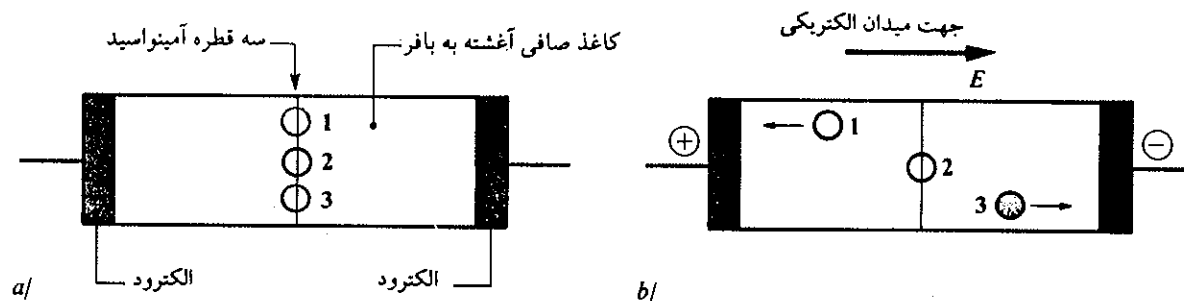
بنابراین برای هر آمینو اسید یک PH مخصوص به نام PHi آغازی وجود دارد که به‌ازاء آن غلظت آمفیون ماکزیم مقدار را دارد، PHi را نقطه ایزوالکتریک (Isoélectrique Point) گویند.

(b) الکتروفورز (électrophorèse)

نقطه ایزوالکتریک اهمیت بسیار دارد زیرا در $PH=PHi$ آمینو اسید کاملاً به صورت یون دو قطبی است و در میدان الکتریکی به علت خنثی بودن مجموعه مولکول، تغییر محلی نمی‌دهد. برعکس در $PH < PHi$ آمینو اسید به صورت کاتیون می‌باشد و در میدان الکتریکی در جهت میدان حرکت می‌کند. ولی اگر $PH > PHi$ باشد مولکول آمینو اسید به شکل آنیون است و در میدان الکتریکی در خلاف میدان حرکت خواهد کرد.

بیوشیمیدانها برای جدا کردن آمینو اسیدها از یکدیگر از این خصلت حداکثر استفاده را می‌برند و روش عمل را الکتروفورز گویند. در شکل (۳۴-۱۳) اصول این روش داده شده است. دستگاه متشکل از تیغه شیشه‌ای که بر روی آن یک تکه کاغذ صافی به همان اندازه قرار داده، و در دو انتهای تیغه شیشه‌ای دو الکتروود فلزی به نحوی درست شده است که کاغذ را هم بر روی شیشه نگه می‌دارد بین این دو الکتروود اختلاف پتانسیلی در حدود چند صد ولت وصل می‌نمایند. سه آمینو اسید ۱ و ۲ و ۳ با PHi متفاوت از هم مثلاً به ترتیب ۳، ۶ و ۱۰ انتخاب کرده ابتدا کاغذ صافی را با محلول بافری با $PH=6$ خیس نموده و یک قطره از سه آمینو اسید را در مرکز کاغذ قرار می‌دهند شکل a (۳۴-۱۳) سپس اختلاف پتانسیلی را که میدان الکتریکی E را به وجود می‌آورد متصل می‌نمایند. آمینو اسید ۱ که در $PH > PHi$ شکل آنیونی دارد تغییر محلش در خلاف جهت میدان الکتریکی است. آمینو اسید ۲ که در $PH=PHi$ شکل یون دو قطبی (آمفیون) دارد تغییر محل نمی‌دهد. آمینو اسید ۳ که در $PH < PHi$ شکل کاتیونی دارد تغییر محلش در جهت میدان الکتریکی است. این روش بسیار ساده امکان جداسازی سه آمینو اسید را به‌سادگی ممکن می‌سازد. PHi . ایزوالکتریک

مشخص کننده هریک از آمینو اسیدها می باشد. در مورد آمینواسیدهای معمولی نظیر گلی سین (Gly) یا آلانین (Ala) نقطه ایزوالکتریک برابر با $pH=6$ و در مورد دی آمینو

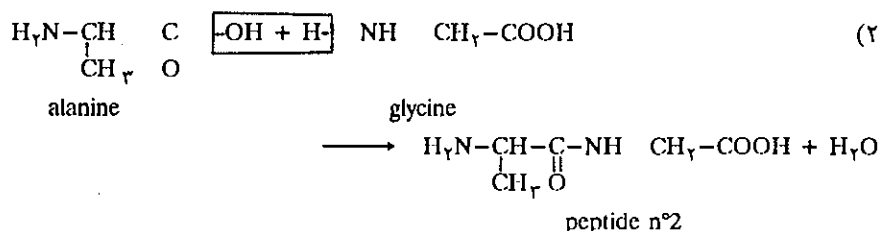
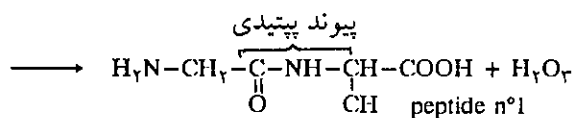
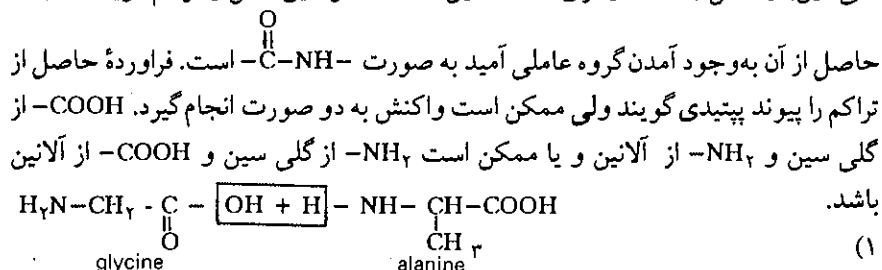


شکل (۲۴-۱۳) نموداری از اصول الکتروفرز، (a) سه آمینو اسید در مرکز کاغذ صافی با شماره های ۱، ۲ و ۳ قرار دارند. (b) در حضور میدان الکتریکی E آمینو اسیدها یا در جهت و یا در خلاف جهت بر حسب نوع بارشان تغییر محل می دهند.

اسیدها نظیر گلو تامیک (Glu) برابر با $pH=3/2$ و برعکس در مورد آمینو اسیدهایی که زنجیره بازی دارند نظیر آرژنین (Arg) برابر با $pH=11/2$ است.

ث) پیوند دو آمینو اسید باهم

فرض کنید می خواهیم دو آمینو اسید، گلی سین (Gly) و آلانین (Ala) را باهم پیوند دهیم. در موقع پیوست آنها با یکدیگر قاعداً باید یک مولکول آب از عامل $-COOH$ یکی (مثلاً گلی سین) و عامل $-NH_2$ دیگری (مثلاً آلانین) حذف نمود این عمل را تراکم گویند و نتیجه



پپتیدهای شماره ۱ و ۲ از نظر خواص شیمیایی و بیولوژی کاملاً متفاوت از هم می‌باشند ولی هر دو عاملهای NH_2 - در یک طرف و عامل COOH - در طرف دیگر دارند و برای نام‌گذاری و تشخیص آنها با نام آمینو اسیدی که در انتهای زنجیره‌اش عامل NH_2 - را دارد شروع می‌کنند. مثلاً پپتید شماره ۱ را Gly-Ala و پپتید شماره ۲ را Ala-Gly گویند. در واقع در ضمن واکنش ممکن است که مولکولهای Gly با یکدیگر و یا Ala با Ala ی دیگر وارد در عمل شوند پس در این صورت پپتید نوع سومی نیز به صورتهای Ala-Ala و Gly,Gly تشکیل می‌گردد.

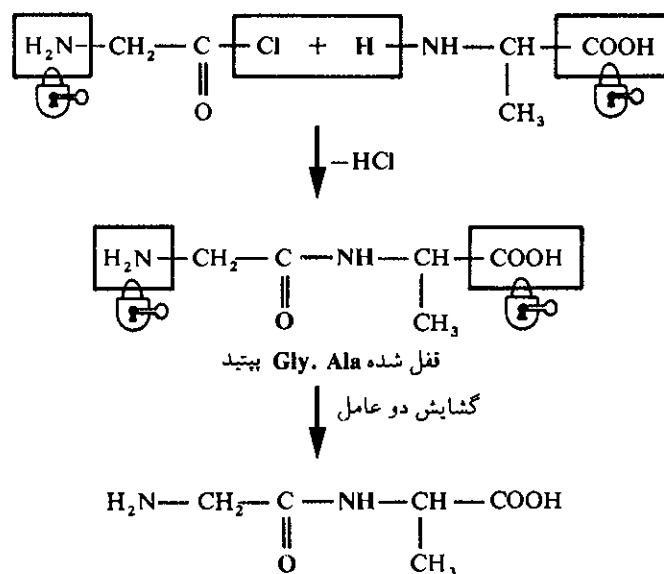
متخصصین شیمی آلی توانسته‌اند راه حلی برای برطرف نمودن این اشکالات پیدا کنند و آن عبارت از قفل کردن انتهای آمینو اسیدی که نمی‌خواهند در واکنش شرکت کند است. مثلاً اگر قصد داشته باشیم که منحصرأ Gly-Ala تنها تهیه کنیم باید مانع انجام تمام واکنشهای ممکن بین عامل COOH - آلانین و عامل NH_2 - گلی سین شد. برای این کار کافیت قبل از مخلوط کردن دو ماده اولیه باهم، عامل COOH - آلانین را تبدیل به استر C-OR و عامل NH_2 - گلی سین را تبدیل به آمید NH-C-R نمود. این عمل را قفل کردن گویند و با شکل  نمایش می‌دهند.

بنابراین بعد از مخلوط کردن، تراکم و حذف آب منحصرأ بین عامل COOH - گلی سین و NH_2 - آلانین انجام می‌گیرد. ولی چون عامل COOH - در مقابل آمینها فعالیت شیمیایی چندانی ندارد بیوشیمی دانها ترجیح می‌دهند ابتدا عامل کربوکسیلیک آمینو اسید را به وسیله گروه عاملی فعالتر عوض نمایند، مثلاً درمورد گلی سین بجای COOH - عامل آسیل C-Cl را قرار می‌دهند.

در شکل (۱۳-۳۵) چگونگی مراحل انجام واکنش بین گلی سین قفل شده به وسیله آمید و آنیلین قفل شده به وسیله استر را نمایش داده‌ایم. بعد از انجام واکنش باید در موقع برداشتن قفلها دقت فراوان نمود. برای برداشتن قفل مثلاً تبدیل مجدد C-OR - آلانین به COOH - بدون آنکه پیوند پپتیدی از هم گسیخته شود باید استر را در محیطی با PH مختصر بازی هیدرولیز نمود. برای برداشتن قفل آمید NH-C-R پیوند شده به NH_2 - گلی سین، باید مولکول را هیدروژنولیز (یعنی شکستن پیوند به کمک هیدروژن) نمود که این عمل در حضور کاتالیزورهای فلزی مثلاً پالادیم انجام می‌گیرد.

ج) از پپتیدها به پروتئینها

عامل COOH - یک دی پپتید می‌تواند با عامل NH_2 - یک آمینو اسید جدید ترکیب شده و تری پپتید تولید کند که انتهای زنجیره آن باز هم عامل COOH - را دارد که این نیز به نوبه خود با آمینو اسید دیگر ترکیب می‌شود و بدین ترتیب پپتیدها تبدیل به پروتئین می‌شوند. با این وجود باید خاطر نشان ساخت موقعی که مولکول کمتر از ۳۵ آمینو اسید دارد آنرا بازهم پپتید گویند. عبارت پروتئین مربوط به پپتیدهایی می‌شود که زنجیره آنها به



شکل (۱۳-۳۵) مراحل مختلف تشکیل پپتید Gly-Ala

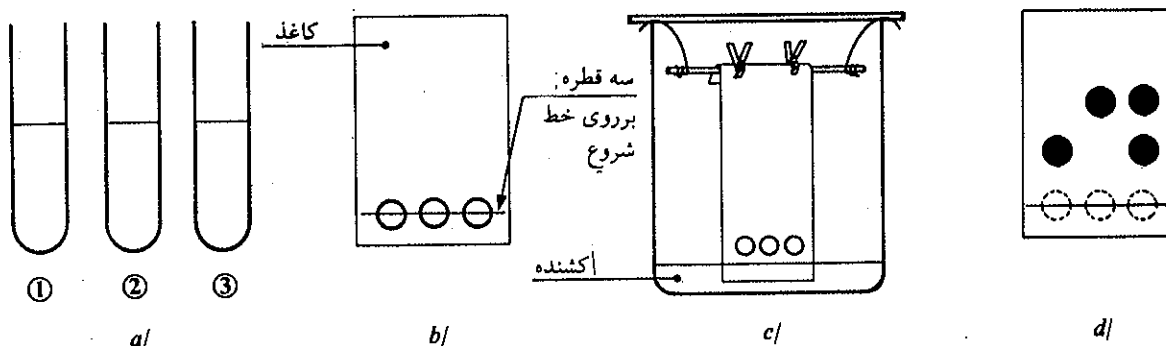
مراتب بیشتر از این تعداد است. برخی از پروتئینها تا ۲۶ هزار اسید آمینه دارند که جرم مولکولی آنها در حدود ۴۰ هزار گرم در هر مول است. در واقع پروتئینها ماکرو مولکولهای هستند بی نهایت بزرگ در برخی از پروتئینها زنجیره های متفاوتی درست شده است. ساختار اولیه یک پروتئین با شناخت آمینو اسیدهای تشکیل دهنده آن و نظم که آنها را به یکدیگر پیوند داده است تعریف می شود.

به عنوان مثال تشکیل یک تری پپتید را که متشکل از سه آمینو اسید آلانین (Ala)، سرین (Ser) و سیستین (Cys) است در نظر بگیرید به شش روش می توان این سه ترکیب را کنار یکدیگر قرار داد.

Ala . Ser . Cys	Ala . Cys . Ser
Ser . Cys . Ala	Ser . Ala . Cys
Cys . Ala . Ser	Cys . Ser . Ala

این شش پپتید، آرایش کاملاً متفاوت از هم دارند با وجود آنکه ماده اولیه آنها یکسان است. خواص فیزیکی و بیولوژیکی آنها نیز متفاوت از هم می باشد.

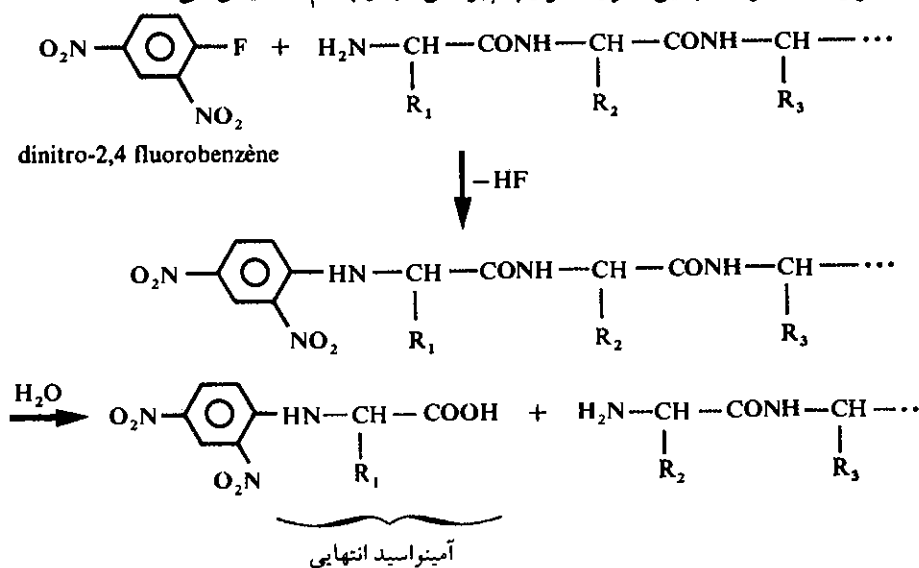
این نمونه ساده می تواند نشان دهد که با ۲۰ آمینو اسیدی که در ساختار بدن موجودات زنده وجود دارد، طبیعت توانسته تعداد غیر قابل شمارش پروتئین بسازد. تعداد تقریبی آنها را به 10^{12} در دنیای گیاهان و موجودات زنده تخمین می زنند. شناخت آمینو اسیدهای تشکیل دهنده پروتئین مسئله بسیار مهمی است که بیوشیمی دانها به کمک هیدرولیز در محیطهای مختلف و سپس جداسازی آمینو اسیدها به کمک کروماتوگرافی توانسته اند عملاً انواع



شکل (۱۳-۳۶) روش کروماتوگرافی برای جداسازی دو آمینو اسید

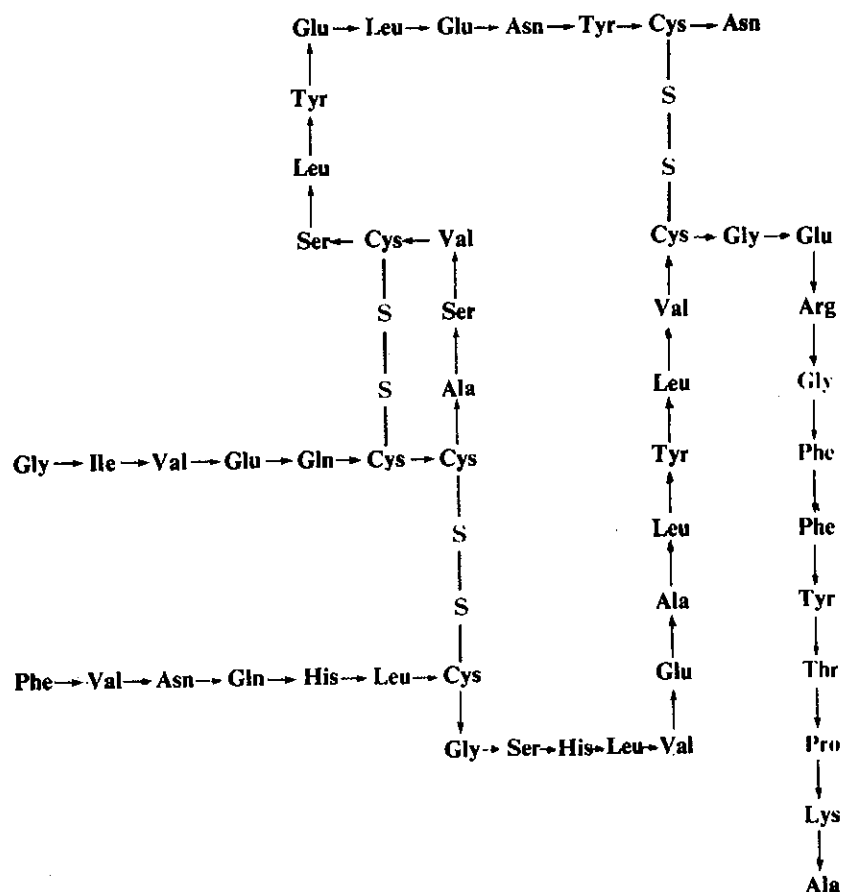
مختلف آمینواسیدها را تشخیص دهند. شکل (۱۳-۳۶) روش جداسازی دو آمینو اسید آلانین (Ala) و لیزین (Lys) را نمایش می‌دهد.

شناخت آمینو اسیدها بسیار مهم ولی از آن مهمتر شناخت ترتیب و نظم در اتصال آنها است. این افتخار نسیب سانژر (Sanger) می‌شود که در سال ۱۹۵۰ روشی بسیار جالب برای تعیین و تشخیص دنباله‌های پروتئینها کشف کرد. کار او مبتنی بر پیوند ماده شیمیایی مناسب به دنباله‌های پروتئینها است. مثلاً اگر پروتئینی با عامل NH_2 ختم می‌شود به کمک دی نیترو ۲-۴ فلورید و بنزن آن را مقید نموده و سپس پروتئین را هیدرولیز می‌نمایند. فرمولهای داده شده در شکل (۱۳-۳۷) روش مقید کردن و سپس هیدرولیز زنجیره پروتئین اولین دنباله را که جدا می‌سازد (مثلاً آمینو اسید با رادیکال R_1) نشان می‌دهد. به همین روش عمل را ادامه داده آمینو اسیدهای R_2 و R_3 تا R_n را یکی بعد از دیگری جدا نموده و بدین صورت ترتیب پیوستن آنها را به هم تشخیص می‌دهند.



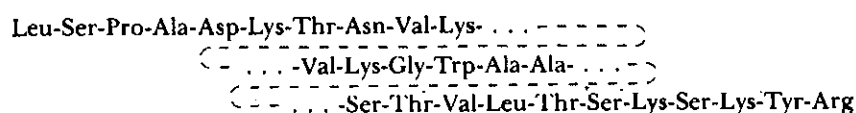
شکل (۱۳-۳۷) روش جداسازی و تشخیص آمینو اسیدهای تشکیل دهنده پروتئینها

به کمک همین روش سان ژر، توانستند در سال ۱۹۵۵ ساختار مولکول انسولین را تشخیص دهند. این هورمون که متابولیسم قند را در اندامهای زنده کنترل می‌کند، شامل ۵۱ آمینو اسید است. یازده سال بعد محققین چینی توانستند با قرار دادن آمینو اسیدها یکی بعد از دیگری این مولکول را سنتز نمایند. شکل (۱۳-۳۸) ترتیب به هم پیوستن آمینو اسیدهای



شکل (۱۳-۳۸) انسولین گاو متشکل از دو زنجیره پروتئین که به وسیله پلهای دوگگردی به هم پیوند شده‌اند.

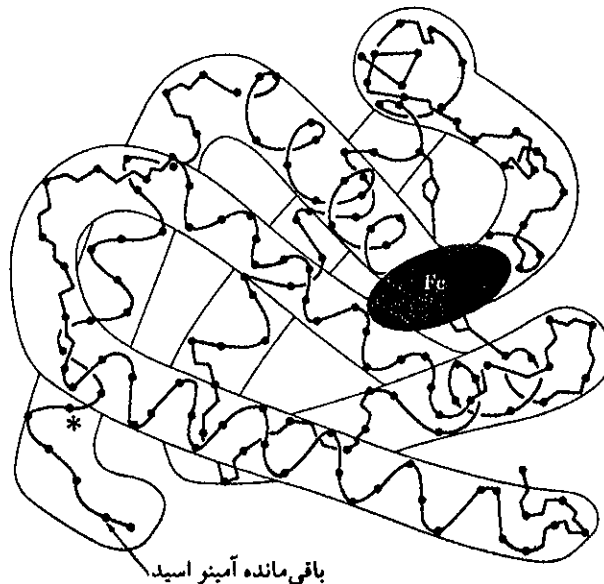
انسولین گاو را نمایش می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود دو زنجیره پروتئینی به کمک پلهای گوگردار به یکدیگر متصل شده‌اند. در جدول (۱۳-۹) نمودار بخش مختصری از



جدول (۱۳-۹) نمودار بخش مختصری از ساختار هموگلوبین خون انسان

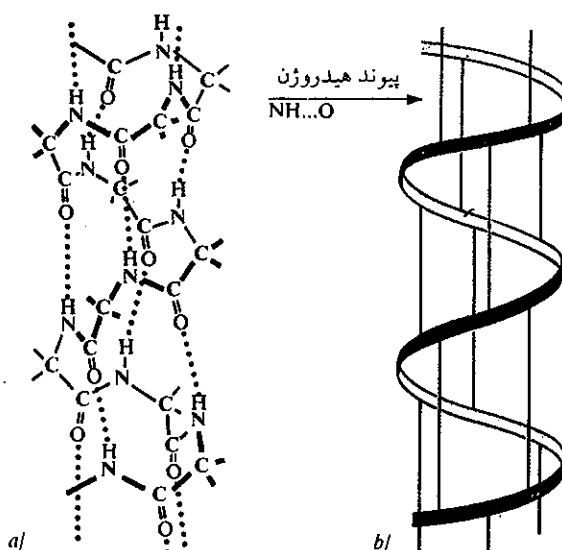
ساختار اولیه هموگلوبین خون انسان داده شده است. تشخیص آرایش اولیه پروتئینها و چگونگی قرار گرفتن آمینواسیدها در کنار یکدیگر احتیاج به تجزیه بسیار دقیق دارد که خوشبختانه در حال حاضر قسمت اعظم پروتئینهای تشکیل دهنده اندامهای موجودات زنده شناخته شده است و حتی اخیراً پروتئینهای سنتزی را نیز به وجود می آورند ولی این پروتئینها فعال نمی باشند و مشابه پروتئینهای بیولوژیکی عمل نمی کنند.

در شکل (۱۳-۳۹) نمودار یکی از چهار زنجیره پلی پپتیدی تشکیل دهنده هموگلوبین



شکل (۱۳-۳۹) نمودار یکی از چهار زنجیره پلی پپتیدی تشکیل دهنده هموگلوبین خون انسان این زنجیره منحصرأ از مارپیچهای α درست شده است.

خون انسان نمایش داده شده است و در شکل (۱۳-۴۰) مارپیچ α از ساختار زنجیره ثانوی با پیوندهای هیدروژن در پلی پپتیدها.



شکل (۱۳-۴۰) مارپیچ α از ساختار زنجیره ثانوی پلی پپتیدها. پیچهای زنجیره به کمک پیوندهای هیدروژن استوار شده اند. در (a) به صورت نقطه چین و در (b) با خطوط توپر نمایش داده شده اند.

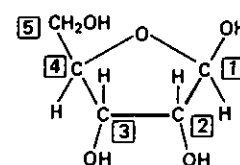
چ DNA و RNA

مقدمه: پیچیده‌ترین مولکولهای آلی (اکسی ریبونوکلیتیک اسید DNA) است که در هسته تمام سلولهای موجودات زنده حداقل یک مولکول DNA برای کنترل تولید پروتئین و انتقال اطلاعات ژنتیکی (وراثت) یک نسل به نسل بعد وجود دارد. مولکولهای DNA انسان بینهایت بزرگ می‌باشند. اگر بتوانیم یک مولکول DNA هسته یک سلول را بیرون بکشیم و با شکل طبیعی خودش باز کنیم طول آن ۲ متر خواهد بود.

مولکول ریبونوکلیتیک اسید RNA بسیار نزدیک و شبیه به مولکول DNA است فقط با این تفاوت که قدری کوچکتر از آن است. این مولکول اطلاعات جمع آوری شده به وسیله DNA را به خارج از هسته منتقل می‌کند.

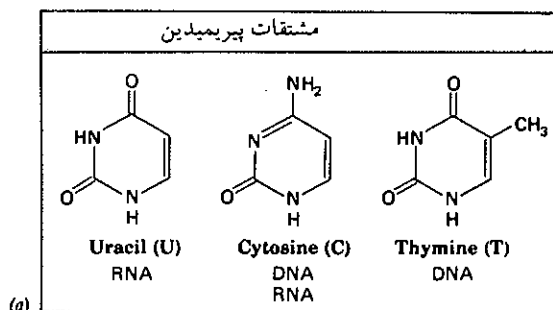
(a) نوکلئوزیدها و نوکلئوتیدها

بهترین روش برای شناخت آرایش DNA شناخت مبدأ آن است. DNA پلی مری است که در آن واحد تکراری از مولکول تغییر شکل یافته قند ریبوز در شکل فورانوز است. تغییر شکل ریبوز عبارت از حذف شدن اتم اکسیژن پیوند شده به کربن ۲ است، بنابراین تبدیل به مولکول داکسی ریبوز می‌شود که فرمول آن در حاشیه آورده شده است: واحد تکراری یا مونومر همین مولکول داکسی ریبوز می‌باشد. به کربن شماره ۱ حلقه ریبوز، بازهایی از نوع آمینها که باز از ته نام دارند با پیوند کووالانس متصل می‌شوند (در این بازها اتم ازت دهنده زوج الکترون می‌باشد) در شکل (۴۱-۱۳) بازهایی که به زنجیره

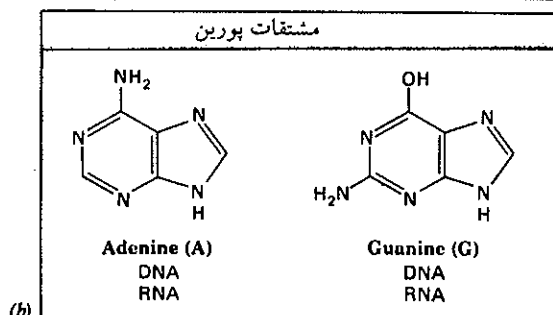


(a)

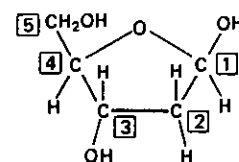
ریبوز Ribos



(a)



(b)



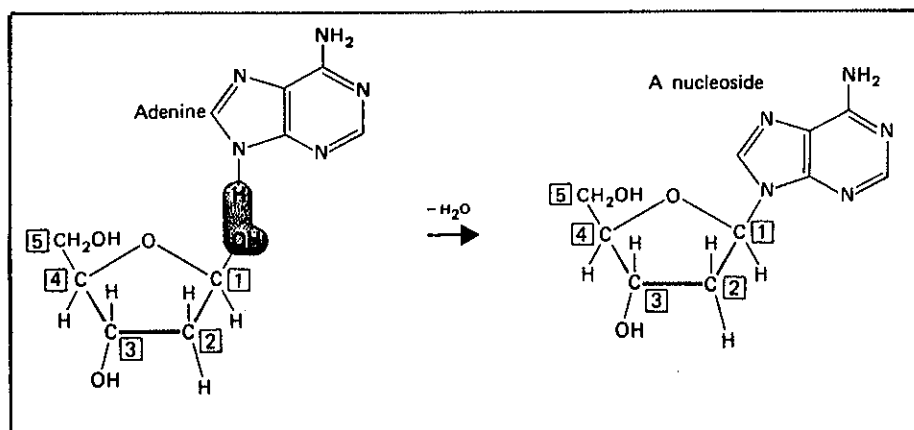
(b)

داکسی ریبوز Deoxyribos

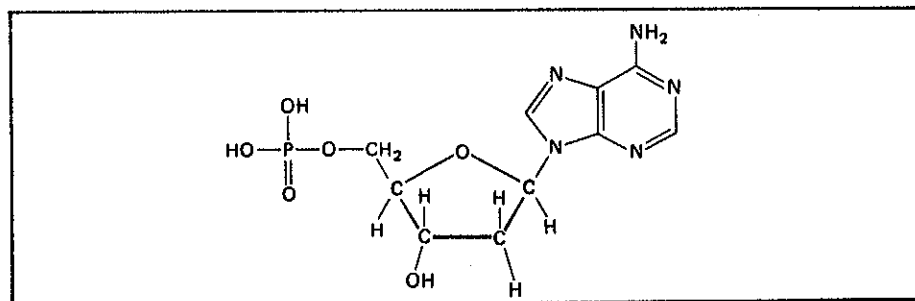
شکل (۴۱-۱۳) بازهای از ته که به مولکول داکسی ریبونوکلیتیک اسید DNA و به ریبونوکلیتیک اسید RNA پیوند می‌شوند.

دآکسی ریبوز می‌چسبند نشان داده شده است، تعداد آنها ۵ است. چهارنوع آن که در DNA وجود دارند عبارتند از سیتوزین (C)، تیمین (T)، آدنین (A) و بالاخره گوانین (G) یعنی در DNA چهار مولکول A، G، C و T به کربن شماره ۱ دآکسی ریبونوکلیک اسید پیوند شده‌اند و در RNA بازهای اوراسیل (U)، آدنین (A)، گوانین (G) و سیتوزین (C) به مولکول ریبونوکلیک اسید پیوند شده‌اند در شکل (۱۳-۴۲) چگونگی پیوند مولکول آدنین (A) به کربن شماره ۱ دآکسی ریبوز و حذف یک مولکول آب نمایش داده شده است (a) و سپس در شکل (b) محل پیوند فسفوریک اسید به مولکول دآکسی ریبوز که استخوانبندی مولکول DNA را بوجود می‌آورد نمایش داده شده است.

در شکل (۱۳-۴۳) بخشی از زنجیره پلی نوکلئوتیدی مولکول DNA نمایش داده شده است که در آن پیوندهای فسفودی استر متصل به کربنهای شماره ۳ و ۵ مرتب تکرار شده و پلی مر شدن نوکلئیک اسید را به وجود می‌آورند و در شکل (۱۳-۴۴) بازهایی که قادر به ایجاد اتصال با یکدیگر به کمک پیوندهای هیدروژن هستند نمایش داده‌ایم.

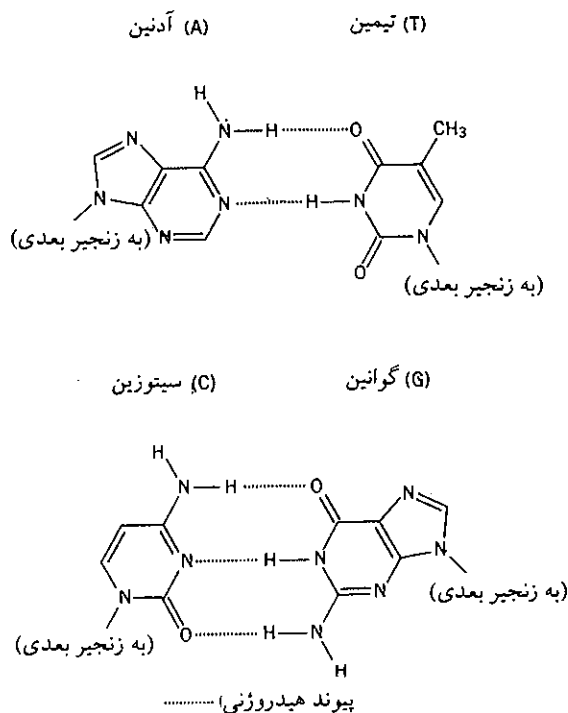


(a)

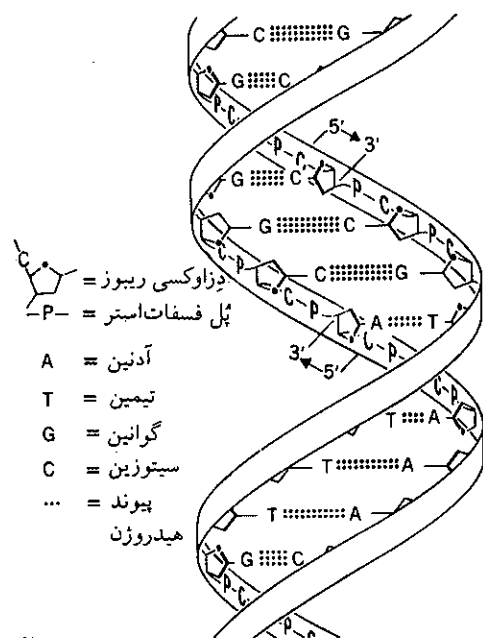


(b)

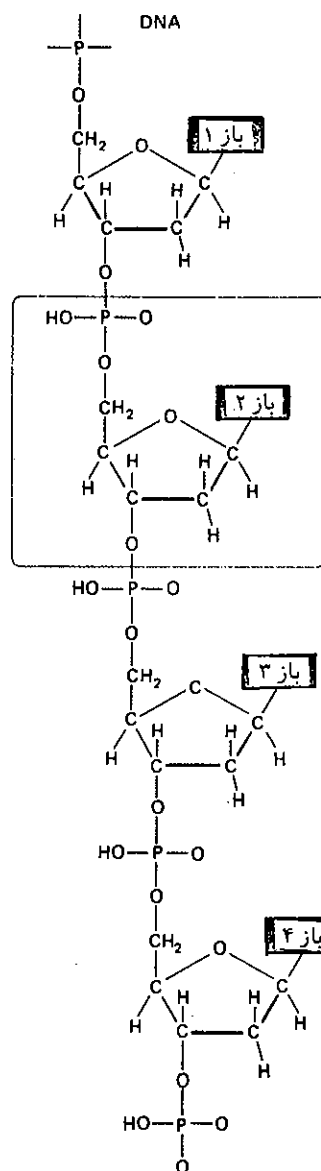
شکل (۱۳-۴۲) در (a) چگونگی پیوند مولکول آدنین به مولکول دآکسی ریبوز نوآم با حذف یک مولکول آب نمایش داده شده است. در (b) چگونگی اتصال فسفوریک اسید به کربن شماره ۵ و آن نیز نوآم با از دست دادن یک مولکول آب دیده می‌شود که بازهمین اسید به کربن شماره ۳ دآکسی ریبوز دیگری متصل شده و بازهم یک مولکول آب حذف می‌شود و بدین ترتیب استخوانبندی مولکول DNA تشکیل می‌شود.



(a)



(b)



واحد تکراری DNA در طول زنجیر که در آن فقط بازهای ۱ و ۲ ... تغییر می‌کنند

شکل (۱۳-۴۴) (a) بازهایی که با پیوند هیدروژن به یکدیگر متصل می‌شوند، مثلاً آدنین (A) به تیمین (T) و سیتوزین (C) به گوانین (G) متصل می‌شوند، و در (b) نردبان مارپیچ مانند مولکول DNA و چگونگی پیوند و بخصوص پیوند هیدروژن که به صورت نقطه چین نمایش داده شده است.

شکل (۱۳-۴۳) پلی‌مر شدن نوکلئوتیدها که منجر به تشکیل نوکلئیک اسیدها می‌شود.

شیمی عمومی

دکتر علی افضل صمدی

نشر نی

بخش چهاردهم

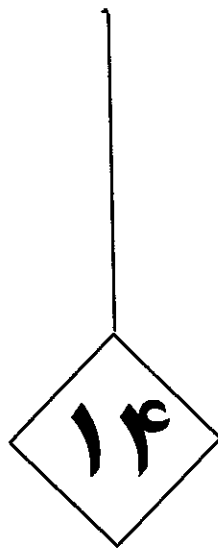
شیمی هسته ای

چاپ دوم به صورت اینترنتی و رایگان

بهمن ماه ۱۳۸۸

شیمی هسته ای

۷۳۱	شیمی هسته ای
۷۳۵	الف) مشخصات هسته اتمها
۷۳۸	ب) پرتو زایی طبیعی
۷۴۰	پ) پرتو زایی
۷۴۴	ت) تحولات به وسیله تقسیم
۷۴۸	ث) سرعت تحولات مواد پرتوزا
۷۵۱	ج) تشخیص پرتوها
۷۵۵	چ) انرژی پیوند
۷۵۸	ح) پرتو زایی مصنوعی
۷۶۳	خ) نیروگاه اتمی
۷۶۷	د) اثر پرتوها بر روی موجودات زنده
۷۷۳	جدولهای ضمیمه
۷۹۱	منابع



شیمی هسته‌ای

۱۴ شیمی هسته‌ای

۱۴ شیمی هسته‌ای

مقدمه: در فصل دوم آرایش الکترونی اتم مطالعه شد. در این فصل منحصراً خواص هسته اتم بررسی می‌شود.

همان‌طور که قبلاً گفته شده هر اتم متشکل از دو قسمت هسته و لایه خارجی است، لایه خارجی متشکل از الکترون‌ها بوده و خواص شیمیایی اتم منحصراً بستگی به این قشر الکترونی و آرایش الکترون‌ها دارد (تغییرات برگشت پذیر از قبیل تغییر ظرفیت مربوط به این قشر می‌باشد) و اما به عکس خاصیت پرتوزایی و واکنشهای هسته‌ای منحصراً مربوط به هسته اتم می‌شود.

هسته که نوکلئید نامیده می‌شود بسیار فشرده بوده و شعاع آن از رابطه

$$R = 1/32 \times A^{1/2} \times 10^{-13} \text{cm}$$

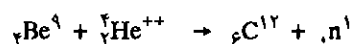
محاسبه می‌شود. R شعاع هسته و A عدد جرم می‌باشد. هسته از اجتماع پروتون و نوترون تشکیل یافته هریک از این ذرات را نوکلئون گویند.

پروتون: که عبارتست از هسته اتم هیدروژن سبک بار مثبت داشته و جرمش برابر با $1/67239 \times 10^{-24}$ گرم و یا برابر با ۱/۰۰۷۸۲۵۲ A.M.U. می‌باشد.

(واحد جرم اتمی $\frac{1}{12}$ جرم اتم کربن ۱۲ است) جرم پروتون ۱۸۳۶ مرتبه بیشتر از جرم الکترون است. پروتون ذره پایداری است. تعداد پروتون‌ها در هر عنصر خنثی معادل با تعداد الکترون‌های آن عنصر می‌باشد از این رو تعداد پروتون‌ها یا Z را عدد اتمی گویند و همان‌طور که در فصل دوم ملاحظه شد، آرایش الکترونی اتم تابع نیروی جاذبه بین پروتون و الکترون و در نتیجه تابع تعداد پروتون‌ها می‌باشد.

نوترون: ذره‌ایست کروی به شعاع 10^{-12} سانتیمتر و چگالی معادل 10^{14} گرم بر سانتیمتر مکعب داشته و جرم آن مساوی $1/6747 \times 10^{-24}$ گرم و یا ۱/۰۰۸۶۶۵۴ A.M.U. می‌باشد.

این ذره در سال ۱۹۳۲ توسط چادویک^۱ به وسیله رابطه زیر کشف شد.



بار الکتریکی نوترون آشکارا خنثی است، باوجود این در ساختمان داخلی آن بارهای مثبت و منفی به‌طوری در کنار هم قرار گرفته‌اند که ذره را نسبت به محیط خارج خنثی می‌نمایند و دلیل وجود این بارهای داخلی همان منیتیک نوترون می‌باشد. چون نوترون بار

1. Chadwick (sir. james) physicien anglais (1891-1974) prix Nobel 1935.

برنده جایزه نوبل سال ۱۹۳۵

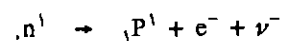


نیروگاه اتمی Bugey در فرانسه. متشکل از چهار واکنشگاه اتمی که با حرف (R) مشخص شده‌اند و چهار برج خنک کننده (T) و ساختمانهایی که در آن توربینهای مبدل قرار دارند (A).

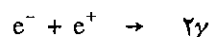
ندارد لذا نمی‌توان آن را در یک شتاب دهنده Accelerator سریع کرد، لذا از پروتون تسریع شده برای تهیه نوترونهای سریع استفاده می‌کنند. بدین معنی که هدفی از ایزوتوپ لیتیم ${}^7\text{Li}$ را به وسیله پروتونهایی که چندین میلیون الکترون ولت انرژی دارند بمباران می‌نمایند و طی واکنش زیر نوترون از هسته لیتیم منتشر می‌شود.



نوترون به صورت آزاد پایدار نبوده و نیمه عمری معادل $1/0.1 \times 10^{-3}$ ثانیه دارد و از تجزیه آن یک پروتون و یک الکترون حاصل می‌شود.



الکترون: ذره‌ایست با بار منفی و جرمی معادل با $\frac{1}{1836}$ جرم پروتون و یا برابر با 0.0005 واحد جرم اتمی M.A.U. دارد. بار الکترون برابر با 1.6×10^{-19} کولن و یا 4.8×10^{-10} e.s.u است. الکترون مثبت یا ضد الکترون که پوزیترون خوانده می‌شود بار مثبت دارد. با وجود آنکه الکترون و پوزیترون هر دو پایدارند، با وجود این پوزیترون عمری محدود داشته یعنی بر روی مواد تأثیر می‌کند و با جذب یک الکترون منفی تولید دو پرتو γ نموده و از این رو ضد الکترون نام دارد.



اغلب در شیمی و فیزیک هسته‌ای، جرم را به صورت انرژی بیان می‌کنند، یعنی به صورت الکترون ولت (e.v) و یا ضرایب آن که کیلو و مگا و بلیون الکترون ولت است، در محاسبات وارد می‌نمایند.

$$\text{Bev} = 1000 \text{ Mev} = 10^6 \text{ Kev} = 10^9 \text{ ev}$$

$$10^9 \text{ الکترون ولت} = 10^6 \text{ کیلو الکترون ولت} = 10^3 \text{ میلیون الکترون ولت} = 1 \text{ بلیون الکترون ولت}$$

	PROTON	NEUTRON	ELECTRON
علامت اختصاری	p	n	e^-
جرم برحسب A.M.U	1,00728	1,00866	$5,486.10^{-4}$
جرم برحسب kg	$1,672.10^{-27}$	$1,674.10^{-27}$	$9,109.10^{-31}$
جرم برحسب میلیون الکترون ولت	938,2	939,5	0,511
بار برحسب کولن	$+ 1,6.10^{-19}$	0	$- 1,6.10^{-19}$

جدول (۱-۱۴) مشخصات فیزیکی پروتون، نوترون و الکترون

یک الکترون ولت عبارتست از انرژی جنبشی که یک الکترون در اثر اختلاف پتانسیل یک ولت کسب کرده (انرژی جنبشی الکترون در مبدأ صفر فرض شده است).

$$1 \text{ ev} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ ژول} = 1 \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ بارالکترون} \times \text{اختلاف پتانسیل یک ولت}$$

$$1 \text{ Joule} = 10^9 \text{ erg (ارگ)}$$

$$1 \text{ ev} = 1.602 \times 10^{-19} \times 10^9 = 1.602 \times 10^{-12} \text{ ارگ}$$

$$1/66 \times 10^{-24} \text{ gr} = (1 \text{ A.M.U}) \text{ یک واحد جرم اتمی}$$

$$MC^2 = E \text{ تبدیل جرم به انرژی طبق رابطه اینشتاین}$$

$$E = 1/66 \times 10^{-24} (2/998)^2 \times 10^{20} = 1/492 \times 10^{-3} \text{ ارگ}$$

$$E = \frac{1/492 \times 10^{-3}}{1.602 \times 10^{-12}} = 0.9314 \times 10^9 \text{ ev}$$

$$E = 931/4 \text{ Mev} \text{ بنابراین یک واحد جرم اتمی (A.M.U.) معادل}$$

الف) مشخصات هسته اتمها

همانطور که قبلاً گفته شد هسته اتم از اجتماع پروتونها و نوترونها تشکیل یافته است، تعداد پروتونها را به Z و تعداد نوترونها را به N نمایش می‌دهند. $A = N + Z$ ، A را عدد جرمی نامند. A عددی است کامل که برابر با مجموع تعداد پروتونها و نوترونهای هسته بوده و نزدیکترین عدد کامل به جرم واقعی عنصر می‌باشد. در رابطه

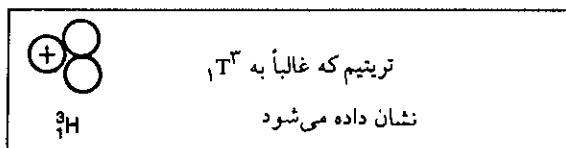
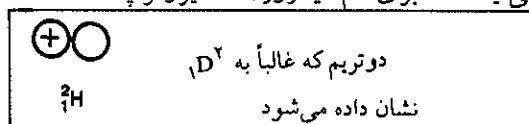
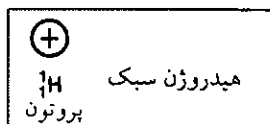
$$I = A - 2Z = N - Z$$

I زیادت نوترون را نسبت به پروتون نشان می‌دهد و عدد ایزوتوپی نام دارد. برای مشخص نمودن یک هسته معمولاً آن را با علامت اختصاری عنصر مربوطه نشان می‌دهند. مشخصات هسته را در طرف چپ و یا راست بدین ترتیب که عدد اتمی در پایین و طرف چپ و عدد جرمی در بالا (طرف راست یا چپ) علامت اختصاری عنصر مربوطه قرار گیرد به عنوان مثال در مورد ایزوتوپهای کلر:

$$^{35}_{17}\text{Cl} \text{ و } ^{37}_{17}\text{Cl} \text{ (در کشورهای فرانسه زبان)}$$

$$^{35}_{17}\text{Cl} \text{ و } ^{37}_{17}\text{Cl} \text{ (در کشورهای انگلیسی زبان)}$$

ایزوتوپ: عبارت است از یک سری اتمهایی که عدد اتمی آنها (Z) مساوی ولی عدد جرمی شان (A) متفاوت است (یعنی اتمهایی که در تعداد نوترون فقط باهم اختلاف دارند). این دسته از اتمها را ایزوتوپ گویند و این اختلاف در اثر کم یا زیاد شدن نوترونها به وجود می‌آید. مثلاً برای اتم هیدروژن سه ایزوتوپ شناخته شده است.



ایزوتوپها خواص شیمیایی یکسان دارند ولی در خواص هسته‌ای و فیزیکی تفاوت بسیار بین آنها موجود است.

مثلاً (${}^{13}\text{T}$) تریتم پرتوزا بوده و در طی زمان تجزیه می‌شود نیمه عمری در حدود ۱۲/۵ سال دارد. ${}^{13}\text{T}$ را برای تشخیص امراض به صورت ترکیب با کربن در داروها به مریض می‌دهند و به کمک دستگاههای (تشخیص پرتوها) آشکارساز تحول ماده دارویی را در بدن بیمار و یا نبات دنبال می‌کنند. مثال دیگری از ایزوتوپها، ایزوتوپهای کربن است که عبارت از: ${}^{12}\text{C}$ ، ${}^{13}\text{C}$ ، ${}^{14}\text{C}$ ، ${}^{11}\text{C}$

می‌باشند. ایزوتوپهای ${}^{13}\text{C}$ ، ${}^{12}\text{C}$ پایدار می‌باشند و ایزوتوپ ${}^{11}\text{C}$ ، ${}^{14}\text{C}$ پرتوزا می‌باشند. ایزوتوپ ${}^{14}\text{C}$ نیمه عمری معادل با ۵۶۰۰ سال دارد، خواص شیمیایی آن با کربن معمولی یکسان و در ترکیبات شیمیایی عیناً شبیه به ${}^{12}\text{C}$ عمل می‌کند، لذا از وجود آن برای تحقیق و تشخیص امراض انسانی و یا نباتی و یا در پژوهشهای علمی استفاده می‌نمایند. ایزوتوپ مذکور در باستان شناسی نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. مثلاً اندامهای یک فرد مصری که ۵۰۰۰ سال قبل مرده است با اندامهای شخص امروزی تفاوت بسیار دارد، این تفاوت ظاهراً قابل رؤیت نیست ولی به کمک دستگاههای آشکارساز به سهولت می‌توان این تفاوت را مشخص نمود. بدین معنی که در استخوانها و موها و خلاصه کلیه اندامهای بدن فردی که در ۵۰۰۰ سال پیش می‌زیسته همان اندازه کربن پرتوزا وجود داشته که در اندامهای فردی که امروزه زندگی می‌کند. فردی که در ۵۰۰۰ سال قبل فوت شده در اثر عدم تبادل با محیط خارج مقدار کربن موجود در اندامهایش ثابت می‌ماند، و اما چون کربن ${}^{14}\text{C}$ پرتوزا ناپایدار است و در طول زمان تجزیه می‌شود، (زمان لازم برای تجزیه نیمه‌ای از اتمهای کربن ${}^{14}\text{C}$ معادل ۵۶۰۰ سال است) لذا مقدار ${}^{14}\text{C}$ در اندامهای یک مصری فوت شده در ۵۶۰۰ سال پیش نصف مقدار آن در اندامهای یک فرد امروزی است.

همینطور در نباتی که در ۱۱۲۰۰ سال پیش می‌زیسته (در اثر قطع و عدم تبادل با محیط خارج کربن ${}^{14}\text{C}$ منحصراً تابع نیمه عمر خود تجزیه می‌شود) مقدار ${}^{14}\text{C}$ آن یک چهارم مقدار ${}^{14}\text{C}$ نباتی زنده و مشابه است. بدین ترتیب در باستان شناسی از این خاصیت استفاده می‌کنند و عمر آثار تاریخی را محاسبه می‌نمایند. ایزوتوپ ${}^{235}\text{U}$ (اورانیم) که به نسبت $\frac{1}{140}$ در اورانیم طبیعی وجود دارد (${}^{235}\text{U}$ ۰/۷٪ + ${}^{238}\text{U}$ ۹۷/۳٪) به علت خاصیت شکستگی که از خود در موقع جذب نوترون نشان می‌دهد بسیار با اهمیت بوده و در بمب و واکنشگاههای اتمی به عنوان سوخت مصرف می‌شود. ایزوتوپهای غیر پرتوزا نیز مصارف متعدد دارند. مثلاً D_2O یا آب سنگین که هیدروژن آن دو تریم است با آب معمولی از نظر خواص شیمیایی کاملاً مشابه و اما از نظر خواص فیزیکی اختلاف دارد و در واکنشگاههای اتمی به عنوان ملایم کننده نوترون به کار می‌رود.

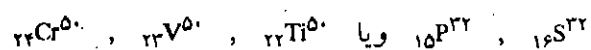
از ایزوتوپهای پایدار و یا ایزوتوپهای پرتوزا در شناخت مکانیسم واکنشها استفاده می‌شوند. مثلاً از مخلوط هیدروژن با دو تریم به غلظت بیشتر از فراوانی نسبی طبیعی آن در سنتز مواد آلی استفاده کرده و سپس محل دو تریم را در مولکول به کمک طیف‌نگار جرم تعیین می‌کنند و یا به همین ترتیب از ایزوتوپهای پایدار اکسیژن استفاده می‌شود. در جدول (۲-۱۴) ایزوتوپهای طبیعی عناصر سبک و فراوانی نسبی آنها داده شده است کاربرد ایزوتوپهای پرتوزا را در بحثی جداگانه مورد بررسی قرار می‌دهیم.

ایزویار: هسته‌هایی را گویند که عدد جرمی آنها مساوی ولی از نظر تعداد پروتون

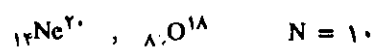
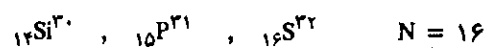
عدد اتمی Z	عنصر	عدد جرم A	فراوانی نسبی % en %
1	H	1	99,985
		2	0,015
		3	10^{-17}
2	He	3	0,000 13
		4	99,999 57
3	Li	6	7,42
		7	92,58
4	Be	9	100
5	B	10	19,6
		11	80,4
6	C	12	98,89
		13	1,11
		14	
7	N	14	99,63
		15	0,37
8	O	16	99,759
		17	00,037
		18	0,204
9	F	19	100
10	Ne	20	90,92
		21	0,257
		22	8,82
		31	100
15	P	31	100
16	S	32	95,0
		33	0,76
		34	4,22
		36	0,014
		35	75,53
17	Cl	35	75,53
		37	24,47

جدول (۲-۱۴) ایزوتوپهای عناصر سبک و فراوانی نسبی آنها در طبیعت

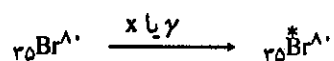
اختلاف دارند. مثلاً:



ایزوتون: هسته‌هایی هستند که مقدار نوترون آنها باهم مساوی است.



ایزومر: به هسته‌هایی گویند که در آنها Z و N و A برابر ولی از نظر انرژی درونی اختلاف بین آنها وجود دارد. معمولاً هسته‌ای که انرژی بیشتر دارد ناپایدارتر بوده و بعد از مدتی انرژی اضافی خود را به صورت پرتو X یا γ از دست می‌دهد و به حالت پایدار و یا حالتی دیگر از ناپایداری برمی‌گردد.

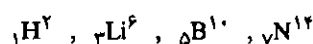


هسته‌ها یا نوکلئیدهای پایدار را می‌توان به چهار دسته تقسیم کرد:

۱. هسته‌هایی که در آنها Z و N عدد جفت باشد مانند: $^{12}_6C$.
۲. هسته‌هایی که در آنها Z و N عدد فرد باشد مثل: $^{14}_7N$.
۳. هسته‌هایی که در آنها Z جفت ولی N فرد می‌باشد نظیر: $^{17}_8O$.
۴. و بالاخره هسته‌هایی که Z فرد ولی N جفت است همانند: $^{17}_9F$.

$Z \backslash N$	جفت	فرد
جفت	۲۰۱	۶۹
فرد	۶۱	۴

مشاهده می‌شود که نصف بیشتر هسته‌های پایدار جفت، جفت یعنی تعداد پروتون و نوترون در آنها عدد جفت (۲۰۱ هسته) و بالاخره بیش از ۴ هسته که نوترون‌ها و پروتون‌های آنها عدد فرد باشد نمی‌شناسند که پایدار باشند.



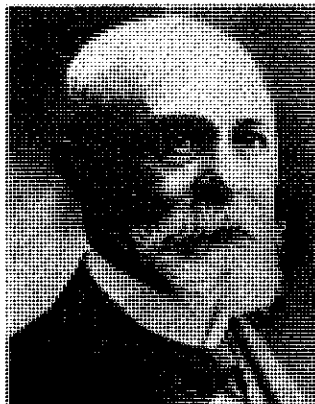
از جدول نتیجه می‌گیریم، هسته‌هایی که در آنها تعداد پروتون‌ها و نوترون‌ها جفت و جفت و یا حتی یک عدد جفت مثلاً تعداد پروتون و یا تعداد نوترون جفت باشد پایدارند ولی هسته‌هایی که تعداد Z و N در آنها فرد و فرد باشد خیلی نادر و یا اگر هم وجود دارند ناپایدار می‌باشند. در محاسبه نظری جرم هسته‌ها و یا محاسبه نظری انرژی پیوند نوکلئون‌ها، فرد یا زوج بودن تعداد پروتون‌ها و نوترون‌ها در نظر گرفته می‌شود. مثلاً انرژی پیوند ایزوباری که تعداد پروتون و نوترون آن عدد زوج است، به‌طور قابل ملاحظه بیشتر از انرژی پیوند ایزوباری است که تعداد پروتون و نوترون آن عدد فرد می‌باشد.

ب) پرتوزایی طبیعی Radioactivity

برخی از ایزوتوپهای عناصر و یا خود عناصر دائماً پرتوهایی از خود نشر می‌دهند. این چنین ایزوتوپهایی را ایزوتوپ پرتوزا و عمل مذکور را پرتوزایی گویند. در ابتدای کشف خاصیت پرتوزایی، به‌نظر می‌رسید که فقط بعضی عناصر سنگین دارای این خاصیت هستند، ولی در سال ۱۹۳۴ معلوم شد که عناصر سبک نیز می‌توانند ایزوتوپ پرتوزا داشته باشند و با توسعه و تکمیل ماشینهای سیکلوترون و واکنشگاههای اتمی، ساختن و تهیه ایزوتوپ رادیواکتیو برای تمام عناصر میسر و معمول گردید. تاکنون بیش از ۲۰۰۰ هسته (یا نوکلئید) شناخته شده‌اند که در حدود ۱۶۰۰ تای آنها ایزوتوپ پرتوزا Radioisotope یا عنصر پرتوزا Radioelement هستند.

هسته ایزوتوپهای پرتوزا ناپایدار بوده و در داخل آنها تحولاتی صورت می‌گیرد. به‌طور کلی یک هسته ناپایدار همیشه تمایل دارد با از دست دادن پرتوهایی خود را به حالت یک هسته پایدار درآورد، یعنی خود را از انرژی زیادی که سبب تحریک آن می‌باشد رها سازد. خاصیت پرتوزایی به شرایط خارجی از قبیل درجه حرارت، فشار جو، مقدار رطوبت، یا وضع شیمیایی بستگی نداشته و فقط تابع خواص درونی هسته می‌باشد، بنابراین ایزوتوپهای پرتوزای یک عنصر در ترکیبات شیمیایی مانند خود عنصر عمل می‌کنند و به همین دلیل از خواص آنها به آسانی می‌توان در آزمایشهای تجربی شیمی و بیولوژی استفاده کرد و مخصوصاً به‌طریق ردیابی traceur بسیاری از کارهای تجزیه و ترکیب و کیفیتهای تغذیه و جذب و یا فوتوستز را مطالعه نمود.

عناصری که عدد اتمی آنها برابر یا بیشتر از ۸۴ است همه پرتوزا بوده و رادیو عنصر نامیده می‌شوند.

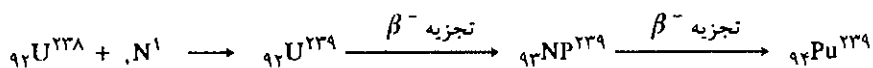


هانری بکرل (۱۸۵۲-۱۹۰۸)

پرتوزایی طبیعی در سال ۱۸۹۶ به‌طور تصادفی به وسیله هنری بکرل کشف شد. این فیزیکدان فرانسوی که پرتوهای X را مطالعه می‌کرد، تصادفاً متوجه شد که برخی از فیلمهای عکاسی که در نزدیکی سنگ معدن اورانیم قرار دارند نور دیده‌اند. تحقیق درباره‌ی این پدیده را به دانشجوی لهستانی خانم کوری سپرد که ایشان با کشف عنصر رادیوم دلیل انتشار پرتوها را از سنگ معدن دریافت و از آنجا نام این پدیده را پرتوزایی نهادند. بکرل در سال ۱۹۰۳ برنده‌ی جایزه نوبل شد.

مثلاً (^{87}Fr و ^{86}Rn و ^{85}At و ^{87}Po) عناصر پرتوزا می‌باشند. اکتینیدها به عدد اتمی ۹۰ تا آخرین عنصر این دسته یعنی عنصر ۱۰۳ (Lawrencium) (عنصر ۱۰۴) که در سال ۱۹۶۴ کشف شده، جزو دسته اکتینیدها نیست (همگی پرتوزا هستند و عناصر پرتوزا نامیده می‌شوند).

بعضی از این عناصر پرتوزا در طبیعت وجود ندارند و آنها را مصنوعاً تهیه می‌کنند. عنصر اورانیم در طبیعت وجود دارد ولی از اورانیم به بعد بقیه عناصر به علت نیمه عمر کوتاه‌تر از عمر زمین در طی دوران زمین از بین رفته‌اند. امروزه به کمک واکنشگاه هسته‌ای و یا شتابدهنده‌ها این عناصر را سنتز می‌نمایند. عنصر پلوتونیم که به عنوان سوخت در واکنشگاههای اتمی و یا بمب اتمی مصرف دارد به مقدار چندین تن در سال توسط کشور آمریکا و یا کشورهای اروپایی تهیه می‌شود. واکنش تهیه این عنصر به صورت زیر خلاصه می‌شود.



^{239}U ایزوتوپ پرتوزا عنصر اورانیم می‌باشد که نیمه عمری در حدود ۲۳ دقیقه دارد و با تجزیه β^- (تجزیه β^- در سطور آینده تفسیر خواهد شد) تبدیل به ایزوتوپ پرتوزای نپتونیم ^{239}Np می‌شود که این نیز پرتوزا می‌باشد و با نیمه عمری معادل ۲/۳ روز و تجزیه β^- تبدیل به ایزوتوپ پرتوزای پلوتونیم ^{239}Pu می‌شود که نیمه عمری معادل با ۲۴۳۶۰ سال دارد. این ایزوتوپ پرتوزا نظیر ایزوتوپ ^{235}U (اورانیم) با جذب یک نوترون شکست حاصل می‌نماید و در هر شکست ۲۰۰ میلیون الکترون ولت انرژی از هر اتم Pu آزاد می‌شود.

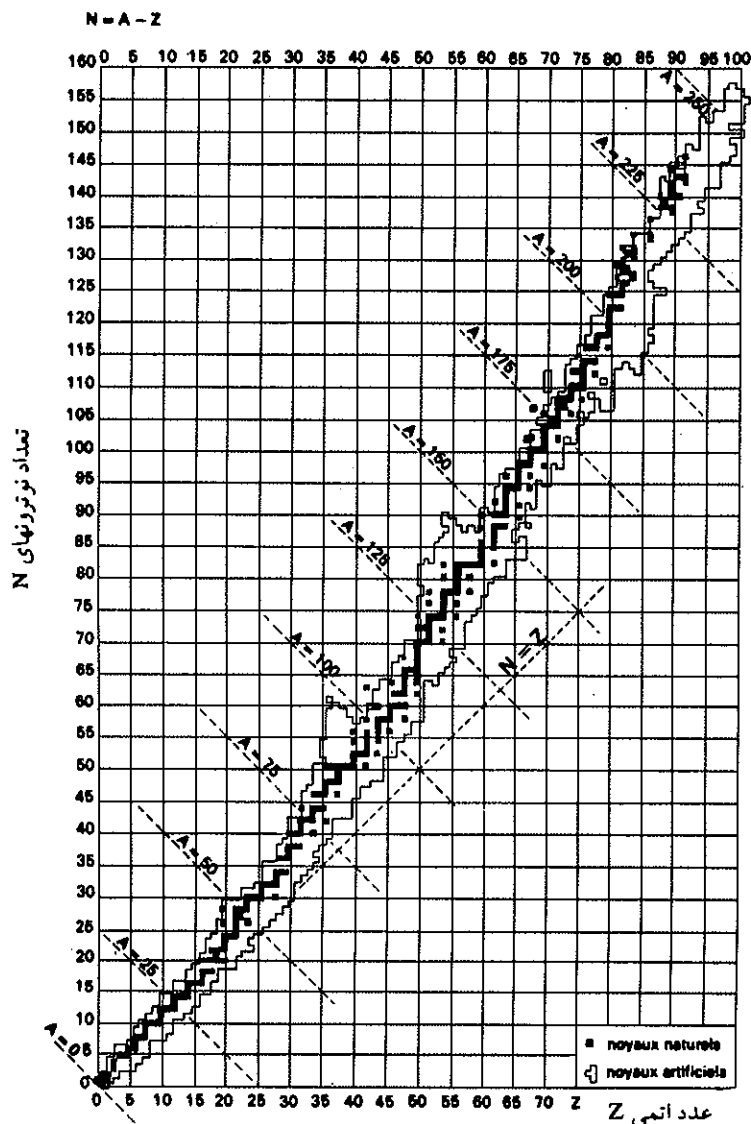
پایداری و ناپایداری هسته‌ها فراوانی نسبی ایزوتوپهای پایدار عناصر:

به کمک طیف سنجی جرمی و روشهای جدید جدا کردن ایزوتوپها، امروزه توانسته‌اند نسبت درصد ایزوتوپی کلیه عناصر پایدار را به دست آورند. برای ۸۳ عنصر پایدار موجود در طبیعت، ۲۸۴ ایزوتوپ پایدار شناخته‌اند (بعضی از عناصر تک ایزوتوپی هستند تعداد این عناصر ۲۰ می‌باشد به عنوان مثال: ^9Be , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{31}P , ^{197}Au , ^{209}Bi را می‌توان نام برد).

یکی از صفات اصلی ایزوتوپها، پایداری و یا ناپایداری آنهاست. همان‌طور که قبلاً گفته شد هر دستگاهی در طبیعت به طرف سکون یا انرژی کمتر کشیده می‌شود. این حالت سکون یا تعادل در اتم وقتی برقرار می‌شود که نسبت معینی بین شماره پروتونها و نوترونها برقرار شود. در اتمهای سبک وزن، این نسبت تقریباً یک به یک است ولی در اتمهای سنگین‌تر، تعداد نوترونها بیشتر از پروتونهاست شکل (۱-۱۴) تهیه شده به وسیله E. Segre که عبارتست از نسبت N به Z ، به وضوح نشان می‌دهد که تمام ایزوتوپهای پایدار در بالای نیمساز در محور مختصات قرار دارند. تعداد ایزوتوپهای پایدار هر عنصر به صورت $\blacklozenge$ بر روی محورهایی به موازات محور عرضها داده شده و حال آنکه ایزوتوپهای مصنوعی هر عنصر به صورت $\square$ و به موازات محور عرضها آورده شده است.

تعداد ایزوتوپهای پایدار یک عنصر از ده تجاوز نمی‌کند. قلع به عدد اتمی ۵۰ دارای ده

ایزوتوپ پایدار است، که عدد جرمی آنها ۱۱۲ تا ۱۲۴ می باشد. نسبت $\frac{A-Z}{Z}$ برای $^{208}_{82}\text{Pb}$ از همه عناصر پایدار بیشتر می باشد، عبارت از: $\frac{208-82}{82}$ است.

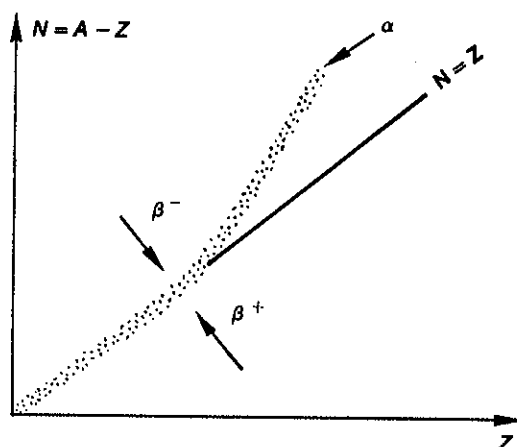


بیر و ماری کوری عناصر رادیوم و پلوتونیم را در سنگ معدن اورانیم کشف کردند. در سال ۱۹۰۳ همراه با بکرل به دریافت جایزه نوبل در فیزیک نایل آمدند. خانم کوری بعد از فوت همسرش کار تحقیق را ادامه داد و توانست رادیسم خالص را از سنگ معدن استخراج کند و جرم اتمی آنرا مشخص نمود. در سال ۱۹۱۱ برونه جایزه نوبل در شیمی شد.

شکل (۱-۱۴) نسبت نوترون به پروتون برای عناصر پایدار و ناپایدار و مصنوعی. ناحیه پایداری در بالای نیمساز قرار دارد.

پ) پرتوزایی Radioactivity

با توجه به اشکال (۱-۱۴) و (۲-۱۴) مشاهده می شود، ایزوتوپهایی که نوترون آنها بیشتر است در بالای ناحیه پایداری و ایزوتوپهایی که پروتون بیشتر دارند در زیر ناحیه پایداری قرار گرفته اند و به همین دلیل ناپایدار بوده و تجزیه می شوند. عناصر سنگین که عدد اتمی آنها از ۸۲ بیشتر است نیز ناپایدار می باشند ولی نوع دفع ناپایداری و تحول آنها متفاوت از دو نوع ذکر شده در فوق است.



شکل (۲-۱۴) نمودار روش تجزیه ایزوتوپهای پرتوزا است. ایزوتوپهایی که در بالای ناحیه پایداری واقع هستند با نشر پرتو β^- تجزیه می‌شوند و ایزوتوپهایی که در زیر این ناحیه قرار دارند با نشر پرتو β^+ تجزیه می‌شوند ایزوتوپهای بسیار سنگین با نشر پرتو α تجزیه می‌شوند.

به‌طور کلی تجزیه مواد پرتوزا را می‌توان به دو دسته تقسیم نمود:

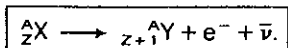
(۱) تبدیلات ایزوباریک که در طی آن عدد جرمی ثابت می‌ماند و فقط عدد اتمی است که تغییر می‌کند و بدین علت این تحولات را ایزوباریک گویند چون بعد از تحول ایزوباری از ایزوتوپ پرتوزای اولیه حاصل می‌گردد. این نوع تحولات خود به سه دسته تقسیم می‌شوند: رادیو اکتیویته β^- و β^+ و جذب الکترونی.

تحولات ایزوباریک غالباً توأم با تحولات دیگری به نام ایزومریک می‌باشند. در تحول اخیر مشخصات اصلی ایزوتوپ پرتوزا (عددجرمی، عدد اتمی و تعداد نوترونها) تغییر نکرده فقط انرژی ترازهای درونی هسته است که کاهش می‌یابد.

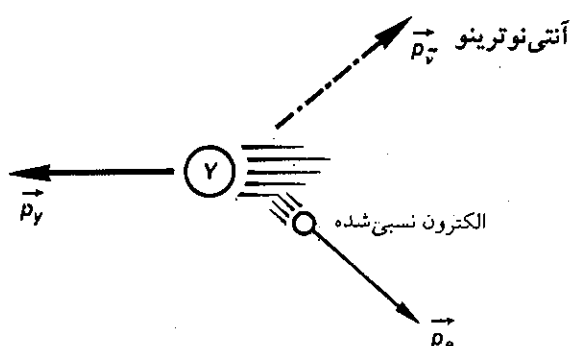
(۲) تحولات به‌وسیله تقسیم در طی این تحول هسته به دو قسمت تقسیم می‌شود: یا با انتشار پرتو α (هسته اتم هلیوم) و یا با شکست خود بخود.

تبدیلات ایزوباریک

(a) پرتوزایی β^- : این نوع تجزیه در سال ۱۸۹۶ به وسیله هنری بکرل در موقع مطالعه سنگ معدن اورانیم کشف شده و سپس رادرفورد (Rutherford) ذرات منفی را که از اتم نشر دهنده خارج می‌شود تشخیص داد و متوجه شد که این ذرات الکترون می‌باشند. ایزوتوپ پرتوزای نشر دهنده پس از این تحول مبدل به ایزوتوپ پایدار و یا ایزوتوپ پرتوزایی جدید با عدد اتمی $Z+1$ می‌شود. این تحول را می‌توان به صورت عمومی زیر مشخص نمود. ایزوتوپ پرتوزای X با عدد جرمی A و عدد اتمی Z مبدل به ایزوتوپ Y با عدد جرمی ثابت A و لی عدد اتمی $Z+1$ می‌شود.



مکانیسم واقعی این پدیده تا سال ۱۹۳۱ مجهول بود و در این سال ولف پاولی فرضیه وجود ذره خنثی یا آنتی نوترینو را در بیان واکنش فوق الزامی دانست و بیان داشت که واکنش فوق در واقع تبدیل یک نوترون درونی هسته به پروتون و الکترون منفی و آنتی نوترینو است: $n \rightarrow p + e + \bar{\nu}$ زیرا عملاً مشاهده شده بود که مقدار حرکت هسته باقی مانده γ دقیقاً در جهت مخالف الکترون به وجود آمده نیست و این ذره آنتی نوترینو است که سبب این اختلاف شده است شکل (۳-۱۴). در این گونه تحولات ایزوتوپ پرتوزای اولیه را پدر (فرانسوی زبانها) و یا مادر (انگلیسی زبانها) و فراورده واکنش را پسر (فرانسوی زبانها) و یا دختر (انگلیسی زبانها) گویند. در این فصل ما آنها را پدر و پسر خطاب می‌کنیم.



شکل (۳-۱۴) اگر آنتی نوترینو وجود نداشت می‌بایستی مقدار حرکت $\vec{p}_\gamma = \vec{p}_e$ و در 180° درجه باشد ولی به علت وجود آنتی نوترینو مقدار حرکت الکترون و هسته باقی مانده یکی نیست.

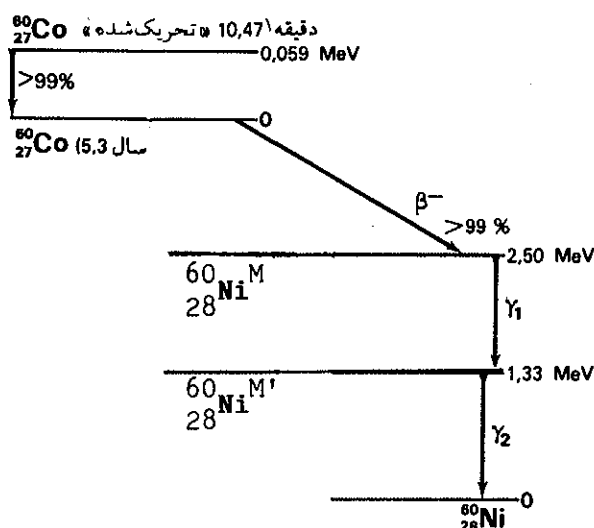
در این پدیده هسته به صورت L در جهت محورهای مختصات تحول پیدا می‌کند یعنی یک واحد از تعداد نوترونها کاسته شده و یکی بر تعداد پروتونها افزوده می‌شود. انرژی آزاد شده در این پدیده برابر است با:

$$\Delta E = (M_y + M_e - M_x) C^2 \quad (14-1)$$

اگر جرم الکترون و اتمها را بر حسب واحد جرم بیان کنیم کافی است در رابطه فوق بجای C^2 عدد $931/4$ را بگذاریم انرژی بر حسب Mev به دست می‌آید. انرژی آزاد شده به صورت انرژی جنبشی الکترون منتشر شده و آنتی نوترینو از هسته پرتوزا خارج می‌شود. این تحول ممکن است منجر به یک هسته پایدار و یا ایزومری از هسته شود که در حالت اخیر هسته باقی مانده حالت نیمه پایدار داشته و با انتشار پرتوهای X یا γ به حالت پایدار می‌رسد. در شکل (۴-۱۴) نمودار تجزیه کبالت پرتوزا $^{60}_{27}\text{Co}$ و راههای ممکن تبدیل آن به نیکل ($^{60}_{28}\text{Ni}$) پایدار داده شده است. در عمل برای محاسبه انرژی آزاد شده در این تحول، باید جرم اتمهای خنثی را در نظر گرفت. بنابراین، در بیان انرژی رابطه (۱۴-۱) جرم الکترون خودبخود در جرم فراورده واکنش یعنی γ به صورت اتم خنثی محاسبه می‌شود مثلاً در تجزیه $^{60}_{27}\text{Co}$ به $^{60}_{28}\text{Ni}$

$$\Delta E = (M_{\text{Ni}} - M_{\text{Co}}) 931/4$$

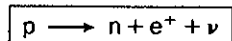
$$\Delta E = -5/0.59 \text{ Mev}$$



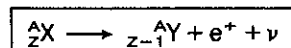
شکل (۴-۱۴) راههای ممکن تبدیل کبالت رادیواکتیو به نیکل پایدار

نبود الکترون در معادله فوق به علت این است که نیکل خنثی ۲۸ الکترون دارد و حال آنکه کبالت خنثی ۲۷ الکترون داشته است. در این تحول کبالت با انتشار پرتو β^- تبدیل به $^{60}_{28}\text{Ni}^M$ (نیکل نیمه پایدار) می‌شود و نیکل با انتشار یک پرتو γ به انرژی ۱/۱۷ MeV باز تبدیل به $^{60}_{28}\text{Ni}^{M'}$ در تراز انرژی ۱/۳۳ MeV می‌شود که این نیز به نوبه خود با انتشار پرتو $\gamma_2 = 1/33 \text{ MeV}$ تبدیل به نیکل پایدار می‌گردد. زمان دفع تحریک نیکل بسیار کوتاه است (چند میلیونیم ثانیه) این است که عملاً نیمه عمر کبالت که ۵/۳ سال است در نظر گرفته می‌شود. از کبالت پرتوزا در پزشکی برای بمباران سلولهای سرطانی استفاده می‌شود و دلیل آن داشتن همین دو پرتو γ_1 و γ_2 ترازهای تحریکی نیکل حاصل از آن است.

(b) پرتوزایی β^+ : هسته‌هایی که تعداد پروتون آنها از تعداد لازم برای ناحیه پایداری بیشتر است ناپایدار بوده و برای رسیدن به ناحیه پایداری الزاماً باید در درون هسته آنها یک پروتون تبدیل به نوترون شود.



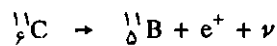
این واکنش در مورد پروتون آزاد غیرممکن می‌باشد زیرا جرم نوترون بیشتر از جرم پروتون است و واکنش گرماگیر خواهد بود ولی درون هسته ناپایدار به علت اختلاف انرژی پیوند پدر و پسر این واکنش ممکن است. در این تحول یک الکترون مثبت که پوزیترون نامیده می‌شود و یک ذره نوترینو به وجود می‌آید. نتیجه تحول عکس حالت قبل است زیرا یک پروتون از بین می‌رود در نتیجه عدد اتمی $Z-1$ خواهد شد و باز تحول به شکل عمومی به صورت زیر نمایش داده می‌شود.



محاسبه انرژی در این پدیده عبارتست از:

$$\Delta E = (M_Y + M_{e^+} - M_X) C^2$$

ولی در محاسبه باید جرم اتمهای خنثی را در نظر گرفت، مثلاً در مورد تجزیه کربن ^{11}C

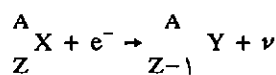


رابطه به صورت زیر است:

$$\Delta E = (M_B + 2M_e^+ - M_C) 931/4 = -1 \text{ Mev}$$

نیمه عمر کربن پرتوزا $20/4$ دقیقه می باشد و در طی آن با انتشار پرتو β^+ و نوترینو تبدیل به بُر می شود.

(c) جذب الکترون (K-Capture): این پدیده نظیر پرتوزایی β^+ است و نتیجه آن همراه با کم شدن یک عدد اتمی در فرآورده واکنش است. در این تحول یکی از پروتونهای هسته الکترون قشر K اتم را جذب می کند و مبدل به نوترون می شود.

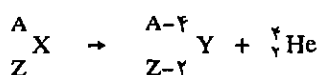


کمبود الکترون در قشر K سبب می شود که الکترونی از قشرهای بالاتر جانشین الکترون جذب شده در قشر K گردد و اختلاف انرژی آن با این الکترون به صورت پرتو X از اتم خارج می شود.

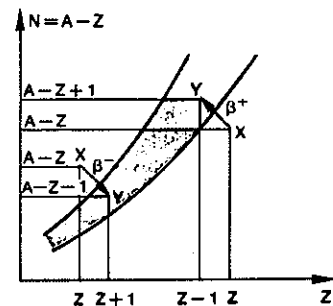
در هسته های سبک تجزیه یا به صورت β^+ و یا به صورت جذب الکترونی انجام می گیرد. در هسته های سنگین غالباً تحول با جذب الکترونی انجام می گیرد. پرتوزایی β^+ و جذب الکترونی در رادیوایزوتوپهای مصنوعی اتفاق می افتد و حال آنکه ایزوتوپهای پرتوزای طبیعی غالباً یا نشردهنده α و یا β^- هستند. برم پرتوزا که به صورت مصنوعی در واکنشگاه اتمی تهیه می شود به چهار روش مختلف تجزیه می شود. ابتدا تحول ایزومریک نموده و سپس با تجزیه β^- ، β^+ و جذب الکترونی تبدیل به کریپتون و یا سلنیم پایدار می شود.

(ت) تحولات به وسیله تقسیم

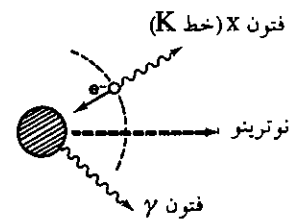
(a) پرتوزایی α : نشر پرتو α از مشخصات عناصری است که جرم اتمی بزرگتر از سرب دارند. ذرات α که هسته اتم هلیم می باشند بسیار پایدار و انرژی پیوند مجموع آنها ۲۸ میلیون الکترون ولت است. انرژی حاصل در موقع نشر یک ذره α از اتم منتشرکننده باید برابر با اختلاف انرژی پیوند ذره α و انرژی لازم برای کندن دو پروتون و دونوترون از هسته مربوطه باشد. انرژی پیوند ذره α بیشتر از انرژی لازم برای کندن عناصر متشکله ذره α در درون هسته های بسیار سنگین است و بدین علت منحصراً عناصر سنگین تر از سرب نشردهنده α هستند و این تحول برای آنها انرژی زا یا exothermic می باشد. در این تحول یکباره ۴ واحد از عدد جرمی و ۲ واحد از عدد اتمی عنصر نشر دهنده کاسته می شود.



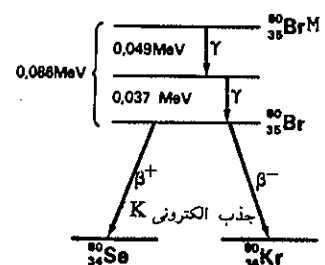
در این تحول ایزوتوپ پرتوزا با خطی به موازات نیمساز محورهای مختصات به سوی ناحیه پایداری میل می کند.



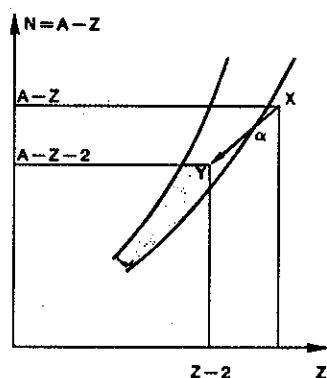
در تحول β^+ و β^- تغییرات به شکل L به سوی ناحیه پایداری است.



پدیده جذب الکترونی. هسته ناپایدار یک الکترون از قشر الکترونی اتم جذب می کند.

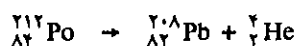


تجزیه برم متااستایل به برم و سپس تجزیه آن به کریپتون



تحول ایزوتوپهای پرتوزای نشر دهنده پرتو α به سوی ناحیه پایداری.

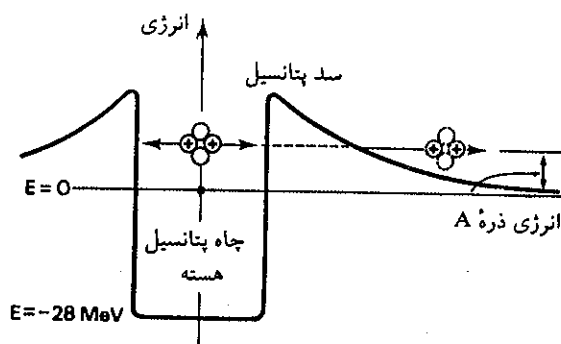
انرژی جنبشی ذرات α منتشره از ایزوتوپهای پرتوزای مختلف بین ۴ تا ۹ Mev می‌باشد. تنها به کمک مکانیک کوانتایی پدیده نشر پرتو α را می‌توان توجیه نمود. زیرا سه پتانسیل هسته‌های نشر دهنده بیشتر از ۳۰ میلیون الکترون ولت است. به عنوان مثال در تجزیه:



ارزش سه پتانسیل هسته $\int_R^\infty \frac{Z_1 Z_2}{R^2} dR$ که در آن Z_1 و Z_2 به ترتیب بار ذره α و بار هسته

سرب (عدد اتمی یا تعداد پروتونهاى هسته سرب) در فاصله R ارتفاع این سه معادل با ۳۳ میلیون الکترون ولت است. موقعی که هسته اتم پلونیوم Po شکسته و ذره α و هسته سرب تشکیل می‌شود، ذره α در درون چاه پتانسیل هسته قرار می‌گیرد و بنابر مکانیک نیوتونی خروج آن از چاه پتانسیل هسته غیر ممکن است. ولی ذره α که در درون این چاه انرژی معادل ۵ میلیون الکترون دارد طبق مکانیک موجی مقدار درصدی احتمال برای خروج از هسته داشته و با تصور اینکه ذره در درون چاه پتانسیل هسته نوساناتی مشابه برخورد مولکولهای گاز به جدار ظرف دارد، می‌توان مقدار $|\psi|^2$ احتمال خروج از چاه را برای آن در نظر گرفت. این نظریه تحت عنوان پدیده تونل زنی معرفی می‌شود و تعریف ساده آن این است که بگوییم مثل این است که ذره α تونلی در چاه پتانسیل هسته زده و از آن خارج می‌شود شکل (۴-۱۴). با این فرضیه می‌توان گفت هر قدر انرژی ذره α بیشتر باشد، احتمال خروج آن از چاه پتانسیل هسته بیشتر است و در نتیجه نیمه عمر ایزوتوپ پرتوزای نشر دهنده کوتاهتر خواهد بود.

ذرات α در حین عبور از ماده به سرعت انرژی خود را از دست می‌دهند و در طول مسیر کوتاه خود اتمهای ماده را یونیده می‌کنند اگر برای ایجاد هر زوج یون و الکترون در داخل ماده ۳۰ الکترون ولت انرژی لازم باشد. در طول مسیر ذره α ای به انرژی ۶ میلیون الکترون ولت

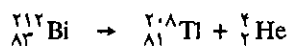


شکل (۴-۱۴) سه پتانسیل هسته در مقابل خروج یا دخول ذره α به درون هسته. $(\frac{6 \times 10^6}{2} = 3 \times 10^6)$ تعداد صد هزار الکترون و یون مثبت تولید می‌شود که به سهولت می‌توان آنها را در یک اتاق یونش تشخیص داد. حداکثر مسیر طی شده بوسیله ذرات α در هوا چند سانتیمتر و در جامدات چند میکرومتر است.

انرژی آزاد شده در یک تحول α به صورت عمومی به وسیله رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\Delta E = (M_Y + M_{He} - M_X) C^2$$

مثلاً برای تجزیه ایزوتوپ پرتوزای بیسموت:



$$\Delta E = (M_{\text{Tl}} + M_{\text{He}} - M_{\text{Bi}}) 931/4 \text{ Mev}$$

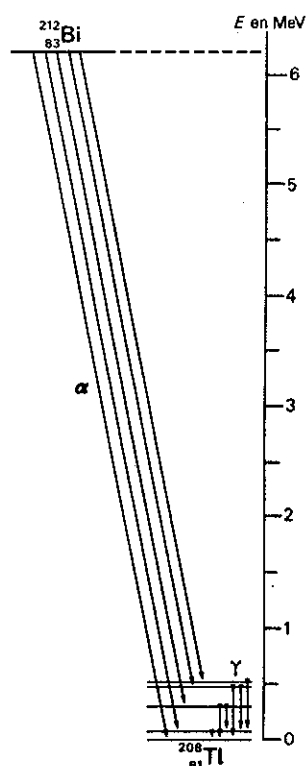
در موقع نشر پرتو α ، اتم باقیمانده عقب‌گردی می‌کند (درست مانند گلوله‌ای که از تفنگ شلیک می‌کنید قنداق تفنگ لگدی به شما می‌زند)

$$M_{\alpha}V_{\alpha} = M_rV_r \quad (\text{مقدار حرکت عقب‌گرد})$$

در این رابطه $M_{\alpha}V_{\alpha}$ مقدار حرکت ذره α و M_rV_r مقدار حرکت هسته باقیمانده از تجزیه است بنابراین مقدار انرژی جنبشی ذره α با توجه به رابطه فوق معادل با:

$$Ec_{(\alpha)} = \frac{\Delta E}{(1 + \frac{M_{\alpha}}{M_r})}$$

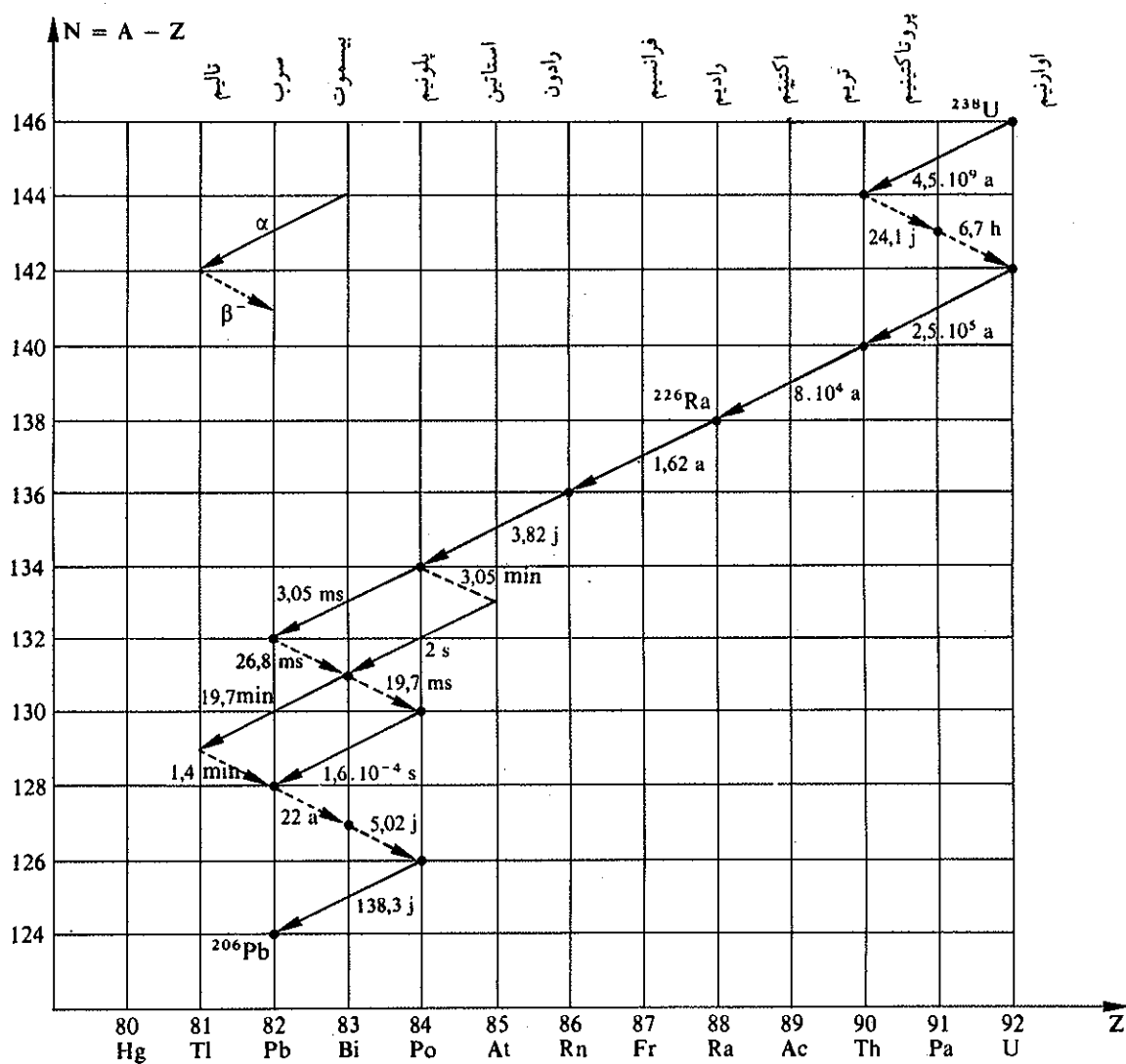
در مورد تجزیه بیسموت پرتوزا، ۵ نوع ذره α همراه با ۴ پرتو γ به صورت خطوطی بالانرژی کاملاً مشخص منتشر می‌شود که در شکل (۵-۱۴) نمایش داده شده است.



شکل (۵-۱۴) پرتوهای α و γ منتشره از بیسموت پرتوزا و تبدیل آن به تالیم پایدار.

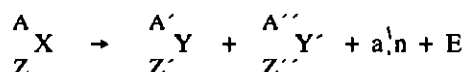
ایزوتوپهای پرتوزای طبیعی نشردهنده α به چهار خانواده تقسیم می‌شوند خانواده توریم ($4n$) که از ${}^{232}\text{Th}$ شروع و به ${}^{208}\text{Pb}$ پایدار ختم می‌شود. خانواده نپتونیم ($4n+1$) که از ${}^{237}\text{Np}$ شروع و به ${}^{209}\text{Bi}$ پایدار ختم می‌شود. خانواده اورانیم ($4n+2$) که از ${}^{238}\text{U}$ شروع و به ${}^{206}\text{Pb}$ پایدار ختم می‌شود. خانواده اورانیم ($4n+3$) که از ${}^{235}\text{U}$ شروع و به ${}^{207}\text{Pb}$ پایدار ختم می‌شود. برای نمونه تجزیه خانواده اورانیم ${}^{238}\text{U}$ را در شکل (۶-۱۴)

داده‌ایم در این شکل نیمه عمر پدر به پسر برحسب سال (a)، روز (J)، ساعت h ، دقیقه (min)، و یا برحسب ثانیه (s) داده شده است.



شکل (۶-۱۴) تسلسل خانوادگی در خانواده اورانیوم ۲۳۸ با نیمه عمری معادل با عمر زمین (۴/۵ میلیارد سال) و فرزندان آن و روش تجزیه هرکدام از آنها با نیمه عمر هریک برحسب (a) سال، (J) روز، (h) ساعت، (min) دقیقه و بالاخره (s) ثانیه. در سنگ معدن اورانیوم تمام این عناصر با یکدیگر در حال تعادل مادام‌العمری می‌باشند.

(b) شکست خودبخود: هسته‌های بسیار سنگین به علت جرم و بار بسیار زیاد و انرژی پیوند کم به‌طور خودبخود شکسته شده و دو هسته تقریباً مساوی و تعدادی نوترون تولید می‌کنند.



در این رابطه عمومی $A = A' + A'' + a$ و $Z = Z' + Z''$ محاسبه انرژی حاصل از شکست به صورت عمومی عبارتست از:

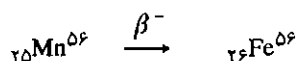
$$\Delta E = (M_Y + M_{Y'} + a_{Mn} - M_X) 931/4$$

عناصر بعد از اورانیم غالباً به طور خود بخود شکسته می شوند و در این شکست حدود ۲۰۰ میلیون الکترون ولت انرژی آزاد می گردد. در موقع مطالعه واکنشهای اتمی بیشتر در این مورد صحبت خواهیم کرد.

ث) سرعت تحولات مواد پرتوزا

Cinétiques of decay the Radioactivity

خاصیت پرتوزایی ایزوتوپهای پرتوزا به طور دائم در طی زمان کاهش پیدا می کند. قبلاً گفته شد که عناصر ناپایدار میل دارند خود را به حال سکون و آرامش سوق دهند، لذا تعداد اتمهای ناپایدار با مرور زمان کاهش می یابند. مثلاً اگر یک نمونه منگنز ${}^{56}_{25}\text{Mn}$ را که به تازگی درست شده، نزدیک شمارشگر قرار دهیم، ابتدا صداهای شمارشگر خیلی سریع و پشت سرهم شنیده می شود و پس از چند ساعت صداهای کم و به تدریج آهسته و بالاخره بعد از ۲۴ ساعت تقریباً از بین می رود. نیمه عمر منگنز ${}^{56}_{25}\text{Mn}$ برابر با ۲/۵۸ ساعت است، لذا بعد از این مدت مقدار پرتوزایی آن نصف و بعد از ۶ ساعت یک چهارم و بعد از ۲۵/۸ ساعت مقدار آن یکهزارم می گردد. و ${}^{56}_{25}\text{Mn}$ با نشر پرتوهای β^- طبق واکنش زیر تبدیل به آهن ${}^{56}_{26}\text{Fe}$ می شود.



(a) قوانین تجزیه ایزوتوپهای پرتوزا Decay Laws

در هر لحظه تعداد اتمهایی که تجزیه می شوند متناسب با تعداد اتمهای پرتوزا موجود است.

اگر N تعداد اتمهای پرتوزا در زمان t باشد، تعداد اتمهایی که در زمان dt تجزیه می شوند به حسب تعریف عبارتند از:

$$-dN = \lambda N dt \quad (1)$$

λ عددی است ثابت و ثابت پرتوزایی نامیده می شود و نیز مشخص کننده احتمال تجزیه یک هسته در واحد زمان است. به طور کلی λ مستقل از کلیه عوامل فیزیکی و شیمیایی و

۱. شمارشگر به طور عمومی به دستگاههای آشکارساز مواد پرتوزا گفته می شود. در این آزمایش منظور شمارشگر گبگر مولر است که به ازای ورود پرتوهای β^+ و β^- یا γ در آن یونش ایجاد شده و یونهای به وجود آمده به کمک سیستمهای الکترونیکی تقویت شده و سپس تبدیل به صوت در یک بلندگو می شوند، در نتیجه به ازای ورود هر ذره یک صدا از بلندگوی شمارشگر شنیده می شود. این نوع شمارشگرها را برای تشخیص مواد رادیواکتیو در معادن به کار می برند. درباره سایر دستگاههای آشکارساز بعداً صحبت خواهیم کرد...

محیط است.

رابطه (۱) را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\text{سرعت تجزیه} = -\frac{dN}{dt} = \lambda N$$

حاصلضرب λ در N یعنی λN را فعالیت گویند، در واقع عبارت است از تعداد تجزیه در واحد زمان. می‌توان مقدار λN را به کمک وسایل اندازه‌گیری (شمارشگرهای یونشی و یا بلورهای سوسوزن و غیره) مشخص کرد. سپس می‌توان با مشخص نمودن راندمان دستگاه اندازه‌گیری و به دست آوردن λ از جدولهای مخصوص ایزوتوپهای پرتوزا تعداد اتمهای ناپایدار که در زمانهای آینده تجزیه خواهند شد محاسبه نمود. اگر رابطه (۱) را به صورت

$$\frac{dN}{N} = -\lambda dt$$

بنویسیم و از آن انتگرال بگیریم، خواهیم داشت:

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\lambda t + \text{Constant}$$

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2)$$

بدین ترتیب قانون نزولی پرتوزایی به دست می‌آید، که در آن N تعداد اتمهای پرتوزا در زمان $t=0$ و N تعداد اتمها در زمان t است: اگر طرفین رابطه (۲) را در λ ضرب کنیم خواهیم داشت:

$$\lambda N = \lambda N_0 e^{-\lambda t}$$

قبلاً گفته شد که λN فعالیت ایزوتوپ پرتوزا بوده، لذا می‌توان نوشت:

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \quad (3)$$

در این رابطه A_0 فعالیت ایزوتوپ پرتوزا در زمان $t=0$ و A فعالیت در زمان t است.

(b) نیمه عمر Periode

به حسب تعریف نیمه عمر عبارتست از زمان لازم برای اینکه نیمی از اتمهای یک ایزوتوپ پرتوزا تجزیه شود و آن را به $T_{1/2}$ نشان می‌دهند. اگر رابطه (۲) را به صورت زیر بنویسیم:

$$\frac{N}{N_0} = e^{-\lambda t} \quad (4)$$

به حسب تعریف در زمان $T_{1/2}$ ، $\frac{N}{N_0} = \frac{1}{2}$ است.

بنابراین با قرار دادن مقدار $\frac{N}{N_0}$ در رابطه (۴):

$$\frac{1}{2} = e^{-\lambda t}$$

$$\ln 2 = \lambda T_{1/2}$$

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{2/3 \times \log 2}{\lambda}$$

$$T_{1/2} = \frac{0.693}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{0.693}{T_{1/2}}$$

اگر به جای λ مقدارش را در روابط (۲) و (۳) قرار دهیم،

$$N = N_0 e^{-\frac{0.693}{T_{1/2}} t}$$

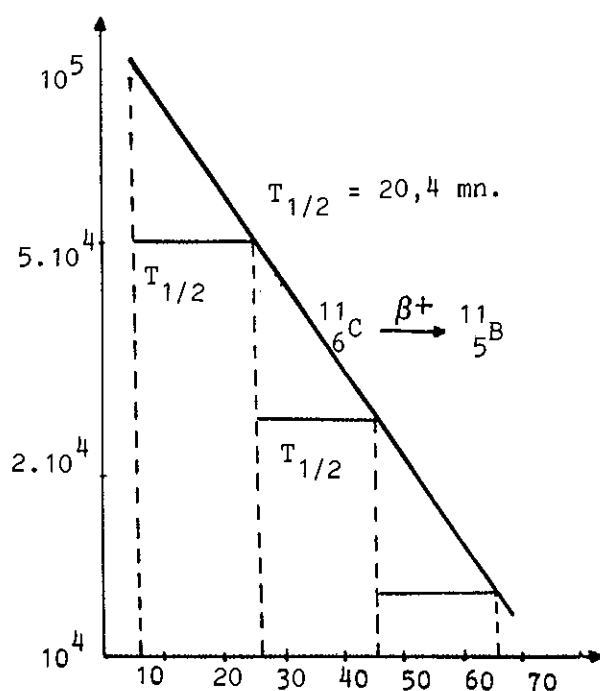
$$A = A_0 e^{-\frac{0.693}{T_{1/2}} t}$$

(۱) طریقه پیدا کردن T به نحو ترسیم هندسی از راه عملی
برای تعیین نیمه عمر یک ایزوتوپ پرتوزا به طریق ترسیمی، باید به وسیله دستگاههای اندازه گیری، فعالیت ایزوتوپ پرتوزا را در لحظات مختلف به دست آورده و بر روی کاغذهای نیمه لگاریتمی، اندازه های به دست آمده را در محور عرضها که تقسیم بندی آن به صورت لگاریتمی است برده و زمانهای مناسب با هر اندازه گیری را در روی محور طولها که تقسیم بندی معمولی (سانتیمتری) دارد برد، خطی مستقیم حاصل می شود که شیب آن از رابطه زیر محاسبه می گردد.

$$A = A_0 e^{-\lambda t}$$

$$\ln A = \ln A_0 - \frac{\ln 2}{T} t$$

شیب این خط مستقیم معادل با $\lambda = -\frac{\ln 2}{T}$ می باشد.
شکل (۷-۱۴) نزول فعالیت ایزوتوپ کربن ^{11}C را که نیمه عمری معادل با ۲۰/۴ دقیقه دارد نمایش می دهد.



شکل (۷-۱۴) نزول فعالیت ایزوتوپ ^{11}C و محاسبه ترسیمی نیمه عمر آن.

۲) روش وزنی تعیین نیمه عمر

با روش قبلی می‌توان به سهولت و با دقت کامل نیمه عمر ایزوتوپهای پرتوزایی را که نیمه عمر متوسط دارند اندازه گرفت. موقعی که نیمه عمر یک ایزوتوپ پرتوزا بسیار طویل است، به نحوی که نتوان تفاوت فعالیت را در زمانهای مختلف تشخیص داد (نظیر ^{14}C نیمه عمر آن ۵۶۰۰ سال و یا ^{226}Ra نیمه عمر آن ۱۶۲۰ سال و بالاخره ^{235}U نیمه عمر آن 4.5×10^8 سال است). اغلب اوقات از روش غیر مستقیم استفاده می‌کنند. در این حالت اگر وزن نمونه پرتوزا به اندازه کافی باشد که بتوان با روشهای شیمیایی با دقت کافی وزن آن را مشخص نمود و بخصوص اگر وزن اتمی ماده مورد نظر در دست باشد، می‌توان تعداد

هسته‌های موجود در نمونه را اندازه گرفت یعنی: $N = \frac{PN}{M}$

N عبارتست از تعداد اتمهای موجود در نمونه، N عدد آووگادرو، P وزن نمونه و بالاخره M جرم اتمی ایزوتوپ پرتوزا می‌باشد. از طرف دیگر به کمک یک دستگاه آشکار ساز (شمارشگر یونشی) می‌توان تعداد هسته‌هایی که در واحد زمان تجزیه می‌شوند اندازه گرفت یعنی حاصلضرب $\lambda N = A$ را به دست آورد. بنابراین با به دست آوردن A و قرار دادن مقدار N در رابطه فوق مقدار λ به دست می‌آید.

$$A = \lambda N$$

$$\lambda = \frac{A}{N} = \frac{A.M}{P.N}$$

و یا نیمه عمر:

$$T_{1/2} = \frac{0.693}{\lambda}$$

$$T_{1/2} = \frac{0.693 \times P.N}{A.M}$$

این روش احتیاج به دستگاههای تشخیص بسیار حساس که قادر به محاسبه فعالیت مطلق ماده پرتوزا است دارد. به علاوه باید از خلوص ماده پرتوزا مطمئن بود.

$$P = \frac{T_{1/2} \cdot A \cdot M}{0.693 \times N} =$$

$$\frac{(5/2 \times 365 \times 24 \times 60 \times 60) (10^6) (60)}{0.693 \times 6/0.2 \times 10^{23}} = 2/36 \times 10^{-7} \text{ گرم}$$

(۲) هر تجزیه در ثانیه ۲/۵ میلیون الکترون ولت انرژی آزاد می‌کند و چون هر الکترون ولت معادل با 1.6×10^{-12} ارگ است لذا:

$$2/5 \times 10^6 \times 10^7 \times 1.6 \times 10^{-12} \times (60 \times 60) = 1/44 \times 10^5 \text{ erg / ساعت}$$

تمرین (۱-۱۴) - فعالیت مطلق کبالت پرتوزا ^{60}Co معادل با 10^7 تجزیه در ثانیه است. (۱) وزن کبالت پرتوزا را حساب کنید. (۲) با توجه به اینکه انرژی دو پرتو γ و γ کبالت $2/5 \text{ Mev}$ می‌باشد مقدار انرژی منتشره از این کبالت پرتوزا را در هر ساعت حساب کنید. می‌دانیم نیمه عمر کبالت پرتوزا ۵/۲ سال است.

حل: (۱) N عدد آووگادرو $6/02 \times 10^{23}$ فعالیت 10^7 تجزیه در ثانیه M جرم کبالت که همان عدد جرمی ۶۰ را در رابطه قرار می‌دهیم و $T_{1/2}$ همان نیمه عمر است که باید برحسب ثانیه تبدیل کرد.

$$T_{1/2} = \frac{0.693 \times P.N}{A.M}$$

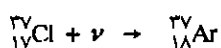
ج) تشخیص پرتوها

در روشهای تجزیه مواد پرتوزا همان‌طور که ملاحظه شد علاوه بر پرتوهای β^- ، β^+ و α پرتوهای x پرتوهای نوترینو و آنتی نوترینو و پرتوهای γ تولید می‌شوند. پرتوهای x مربوط به انتقال در ترازهای الکترونی اتمها است که در فصل دوم با آن آشنا شدید و حال آنکه

پرتوهای دیگر مربوط به انتقالات در درون هسته‌ها می‌باشند.

پرتوهای نوترینو و آنتی‌نوترینو شبیه پرتوهای γ بدون جرم و بار می‌باشند ولی برخلاف اثری بر روی ماده ندارند و به سادگی از مواد عبور می‌کنند. در واکنش هسته‌ای پیوسته اتمها در درون خورشید در هر ثانیه میلیاردها میلیارد پرتونوترینو و آنتی‌نوترینو تولید می‌شوند. موقعی که به خورشید نگاه می‌کنیم در هر ثانیه یک میلیارد نوترینو به چشم ما اصابت می‌کند و از آن رد می‌شوند. باز عجیب‌تر آنکه در شب اگر به جلو پای خود در مسیری که خورشید قسمت دیگر زمین را روشن می‌کند نگاه کنیم، (مثلاً شب در تهران که در همان لحظه در واشنگتن روز است) همان یک میلیارد نوترینو در ثانیه از قطر زمین عبور کرده و به حفره بینایی ما اصابت کرده و رد می‌شود و راه خود را در فضای لایتناهی ادامه می‌دهند.

در سال ۱۹۵۷ اولین مشاهده تجربی در مورد اثبات وجود آنتی‌نوترینوها به وسیله دو فیزیکدان به نامهای Cowen و Reins به کمک واکنش $\bar{\nu} + p \rightarrow e^+ + n$ انجام گرفت. نوترینوهای منتشره از خورشید می‌توانند بر روی هزاران تن سدیم کلرید اثر گذاشته و فقط چند اتم کلر را تبدیل به ارجون کنند.



(۸) پرتوهای γ

پرتوهای γ برعکس نوترینوها با ماده واکنشهای متعددی دارند و برحسب انرژی‌شان به سه طریق مختلف بر روی ماده اثر می‌گذارند:

(۱) اگر انرژی پرتو γ کمتر از ۱۰۰ کیلو الکترون ولت باشد این پرتوها می‌توانند مثلاً در حین عبور از بلور سدیم یدید الکترون قشر K اتم ید را از آن جدا نماید و تمام انرژی به صورت انرژی جنبشی الکترون کنده شده در می‌آید. این پدیده را عمل فوتو الکترونیک گویند که در طی آن اتم ضربه خورده یک الکترون در قشر K کم دارد و یکی از الکترونهای قشر L جانشین آن می‌شود. در اثر این انتقال، اتم یک پرتو X از خود منتشر می‌کند. پرتو X حاصل، در بعضی از اوقات قادر است الکترونی از قشرهای بالاتر جدا کند به الکترون اخیر الکترون اوژه Auger گویند.

(۲) اگر انرژی پرتو γ بیش از ۱۰۰ کیلو الکترون ولت باشد پرتو γ در حین عبور از ماده به الکترونهای مختلف اصابت کرده و آنها را از اتم جدا می‌نماید. در هر اصابت بخشی از انرژی γ به الکترون ضربه خورده منتقل می‌شود تا اینکه انرژی کمتر از ۱۰۰ keV شود، در این حال با کندن الکترون قشر K اتمهای بلور پرتو γ از بین می‌رود و مابقی انرژی به صورت انرژی جنبشی الکترون کنده شده در می‌آید. این تحول را پدیده کامپتون گویند.

(۳) اگر انرژی پرتو γ بیش از $1/02 \text{ MeV}$ باشد پرتو γ خود بخود تبدیل به ماده می‌شود و دو الکترون از آن به وجود می‌آید. $e^- + e^+ \rightarrow \gamma$ الکترونها در جهت مخالف هم حرکت می‌کنند و انرژی جنبشی آنها عبارتست از:

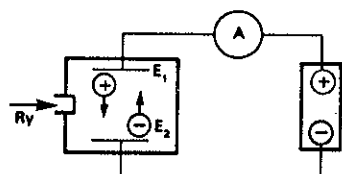
$$E_{e^-} = E_{e^+} = \frac{E_{\gamma} - 2me.C^2}{2}$$

($2me.C^2$) جرم دو الکترون به وجود آمده است که معادل با $1/02 \text{ MeV}$ است. الکترونها در حین عبور از ماده انرژی خود را با یونش اتمهای ماده از دست می‌دهند و موقعی که انرژی جنبشی پوزیترون (e^+) برابر با صفر شد با یک الکترون (e^-) ماده ترکیب شده و مبدل به دو

پرتو γ که هریک در جهت مخالف دیگری حرکت می‌کنند می‌شوند. انرژی هر یک از پرتوهای γ معادل با ۵۱۱ کیلو الکترون ولت است.

$$E_\gamma = 511 \text{ kev} \quad e^+ + e^- \rightarrow 2\gamma$$

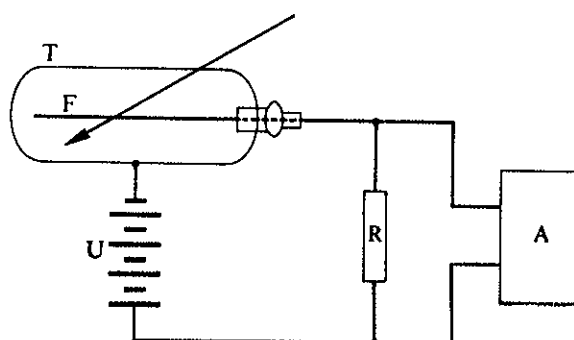
پرتوهای اخیر نیز در ماده ابتدا به صورت پدیده کامپتون عمل کرده و نهایتاً با تولید الکترون فوتو الکتریک از بین می‌روند.



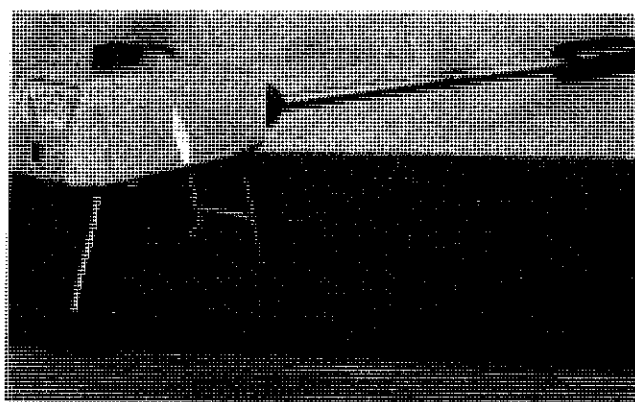
نموداری از یک اتاق یونش. A دستگاه اندازه‌گیری جریان به وجود آمده در اثر یونش E_1 آند، E_2 کاتد، R_y چشمه پرتوزا.

(b) آشکارسازهای پرتوها

پرتوهای β^- و β^+ و α به سهولت به وسیله قشر نازکی از ماده متوقف می‌شوند. برای تشخیص آنها می‌توان از شمارشگر گیگرمولر (Geiger) یا اتاق یونش استفاده کرد. شمارشگر گیگرمولر تشکیل شده از استوانه‌ای فلزی که در مرکز آن سیم بسیار باریکی به عنوان آند قرار دارد. کاتد بدنه استوانه می‌باشد. درجه این شمارشگر قشر بسیار نازکی از میکا است. درون شمارشگر مخلوطی از گاز هلیوم با آرگون در فشار یک جو وجود دارد. ذرات در موقع ورود به شمارشگر مناسب با انرژی خود گاز موجود در شمارشگر را یونیده می‌کنند. الکترونهای حاصله از یونش گاز به وسیله آند و یونهای مثبت به وسیله جدار استوانه یعنی کاتد جذب می‌شوند شکل (۸-۱۴).



شکل (۸-۱۴) نموداری از شمارشگر گیگرمولر (Geiger-Muller) A آمپلی فیکاتور. F سیمی که پتانسیل آن U است. T لوله شیشه‌ای با جدار بسیار نازک.



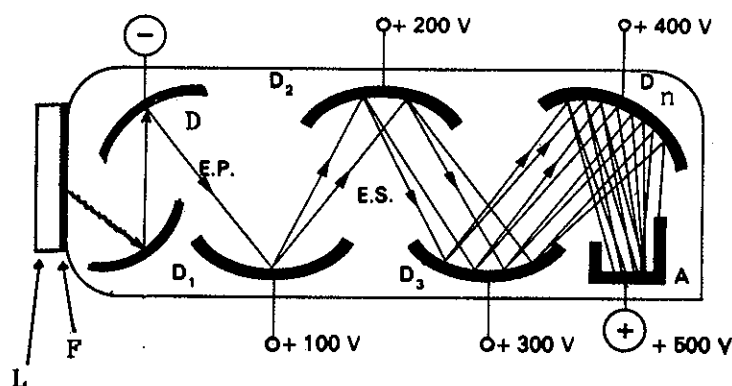
عکسی از یک نمونه شمارشگر گیگرمولر برای تشخیص مواد پرتوزا در معادن.

برای تشخیص پرتوهای γ در شمارشگرهای جامد متشکل از بلور سدیم یدید یا ترانزیستورهای تشکیل شده از سیلیسیم یا ژرمنیم - لیتیم استفاده می‌کنند. اصول کارکرد ترانزیستورها در فصل چهارم بیان شد. در اینجا اصول بلورهای سوسوزن (سنتیاتور) را به طور مختصر بیان می‌کنیم:

ورود پرتوهای γ به داخل یک بلور سدیم یدید و یا هر سوسوزن دیگر توأم با ایجاد الکترون به سه طریق گفته شده در سطور قبل است، یعنی پدیده فوتو الکتریک، پدیده کمپتون و پدیده ایجاد الکترونهاي مثبت و منفی. الکترونهاي حاصل از این سه پدیده اتمهای ید بلور را تحریک کرده و اتمهای تحریک شده در موقع دفع تحریک از خود فوتونهاي نوری تولید می‌کنند.

برخورد فوتونهاي نوری به یک فوتو کاتد منجر به ایجاد دسته‌ای از الکترون می‌گردد. الکترونهاي اخیر در دستگاه تکثیر کننده فوتون یا فوتومالتی پلایر (photomultiplier) تکثیر می‌شوند و دستگاه آشکارساز به ازاء ورود هر ذره γ دسته زیادی از الکترون را در فاصله زمانی بسیار کوتاه ثبت می‌کند.

فوتومالتی پلایر تشکیل شده از لوله شیشه‌ای مسدودی که در داخل آن تعداد زیادی (۱۰ تا ۲۰) الکتروده که اختلاف پتانسیل وصل شده به هر الکتروده کمی بیشتر از اختلاف پتانسیل الکترون ما قبل است $\Delta V = 100$ ولت. این الکترودها را دینودگویند و جنس آنها از سزیم آنتیمونید $SbCs_3$ است اولین الکتروده را فوتو کاتد گویند. فوتو کاتد به سطح تحتانی بلور سدیم یدید (NaI) و یا بلور ژرمنیم لیتیم Geli متصل می‌باشد. ورود یک پرتو γ به داخل بلور منجر به ایجاد دسته‌ای الکترون (10^6 تا 10^9) و در نتیجه باعث افزایش ارتفاع پتانسیل خروجی دستگاه می‌شود، در شکل (۹-۱۴) نموداری از یک لوله فوتومالتی پلایر مجهز به بلور سدیم یدید داده شده است.

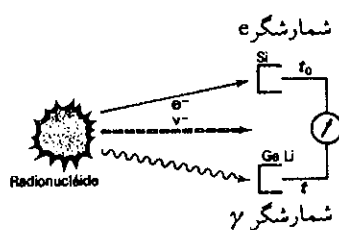
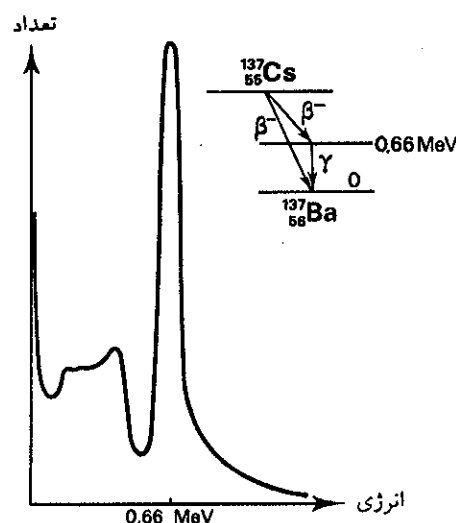


شکل (۹-۱۴) اصول یک دستگاه تشخیص پرتو γ . متشکل از یک بلور (L) سدیم یدید یا ژرمانیم. فوتو کاتد (F) و تعداد زیادی دینود D_1 تا D_n . الکترون ایجاد شده در F الکترونهاي از D_1 کنده و تعداد این الکترونها در دینودهای دیگر چند برابر می‌شود. دسته الکترونهاي ایجاد شده در یک طیف نگار γ تجزیه شده و متناسب با ارتفاع پتانسیل (امپرسیون) در کانالهای جداگانه خطوط طیفی ایجاد می‌کنند.

$E.P.$ = الکترون اولیه و $E.S.$ = الکترونهاي ثانوی و $A =$ آند

سزیم پرتوزا یکی از فراوانترین ایزوتوپهای پرتوزا حاصل از شکست اتم اورانیم است که

نیمه عمری در حدود ۳۰ سال دارد. نشر دهنده β^- و γ می‌باشد. تشخیص پرتو β^- آن به وسیله اطاق یونش و یا شمارشگر Si میسر است و تشخیص پرتو γ به وسیله شمارشگر Ge-Li متصل به فوتومالتی پلایر و بالاخره طیف نگار γ ممکن می‌باشد. بر روی صفحه طیف‌نگار γ که مشابه صفحه تلویزیون و متشکل از ۴ تا ۸ هزار کانال است طیفی متناسب با انرژی پرتو γ ظاهر می‌شود که در شکل (۱۰-۱۴) نمایش داده شده است.



شکل (۱۰-۱۴) طیف پرتو γ حاصل از سزیم پرتوزا بر روی یک طیف‌نگار γ . قسمتهای متوالی طیف مربوط به الکترونهاى کمپتون و طیف خطی مربوط به الکترون فوتو الکتریک است که مجموعاً انرژی پرتو γ را که ۰/۶۶ MeV است نشان می‌دهند.

تشخیص پرتو β^- (الکترون) و پرتو γ منتشره از سزیم پرتوزا و اختلاف زمان انتشار این دو پرتو، برای e^- و γ ،

اغلب ایزوتوپهای پرتوزای طبیعی و یا مصنوعی در ضمن انتشار پرتوهای β^- و β^+ و پرتوهای γ نیز منتشر می‌کنند به کمک طیف نگارهای γ با دقت بسیار زیاد می‌توان همه آنها را از یکدیگر بخوبی تشخیص داد.

ج) انرژی پیوند Bond Energies

همانطور که در فصل اول گفته شد با محاسبه دقیق جرم عناصر و یا ایزوتوپهای عناصر و کاربرد فرمول اینشتاین ($E = mc^2$) می‌توان انرژی پیوند را حساب کرد. انرژی پیوند عبارتست از مقدار انرژی حاصل شده در حین تشکیل یک هسته از عناصر متشکله‌اش، مثلاً اگر هسته ${}_Z^AX$ از ترکیب N نوترون و Z پروتون تشکیل شود یعنی:



رابطه فوق نشان می‌دهد که در حین تشکیل هسته ${}_Z^AX$ باید مقداری انرژی آزاد شود. این انرژی را انرژی پیوند هسته گویند.

به عنوان مثال اتم اکسیژن (${}^{16}_8O$) که متشکل از ۸ پروتون و ۸ نوترون و ۸ الکترون است، جرمش برابر با ۱۵/۹۹۴۱۹۴۹۴ واحد جرم اتمی است (مبدأ واحد جرم ${}^{12}_6C$ است). جرم نوترون برابر با ۱/۰۰۸۶۶۵۴۴ و جرم اتم هیدروژن (${}^1_1H$) یک پروتون و یک الکترون، برابر با ۱/۰۰۷۸۲۵۲۲ واحد جرم اتمی است، بنابراین جرم ۸ نوترون و ۸ پروتون و ۸

الکترون معادل با:

$$AM, N^1 + M, H^1$$

$$8 \times 1/0.00866544 + 8 \times 1/0.00782522 = 16/13192528 \text{ A.M.U.}$$

می باشد. حال اگر اختلاف جرم عناصر متشکله را با جرم عنصر محاسبه کنیم.

$$16/13192528 - 15/99419494 = 0/1377304 \text{ A.M.U.}$$

این مقدار جرم را نقصان جرم گویند که در موقع تشکیل اکسیژن از جرم عناصر متشکله کم شده و تبدیل به انرژی گردیده است. بنابراین انرژی درونی هسته علامت منفی دارد. همانطور که قبلاً اشاره شد هر واحد اتمی بنابه رابطه اینشتاین برابر با $931/4$ میلیون الکترون ولت است، بنابراین انرژی آزاد شده در ضمن تشکیل اتم ^{16}O ، که انرژی پیوند نامیده می شود، عبارتست از:

$$E = -0/1377304 \times 931/4 = -128/282 \text{ Mev}$$

باید یادآور شد که در سنتز اتم ^{16}O تقریباً کلیه انرژی حاصل از تشکیل هسته اتم اکسیژن است. انرژی پیوند الکترونهاى اتم قابل صرف نظر است. در مورد اکسیژن انرژی پیوند ۸ الکترون حدود $0/1$ میلیون الکترون ولت می باشد.

معمولاً انرژی پیوند را نسبت به عدد جرمی یا تعداد نوکلئونهای موجود در هسته سنجیده و به نام انرژی پیوند به ازای هر نوکلئون یا به صورت $\frac{Eb}{A}$ نشان می دهند. در مورد اکسیژن انرژی پیوند به ازای هر نوکلئون برابر با:

$$\frac{-128/282}{16} = -8/01 \text{ Mev}$$

می باشد.

برای یک اتم به جرم M انرژی پیوند مجموع برحسب میلیون الکترون ولت عبارتست:

$$[(ZM_1H^1 + NMn) - M] 931/4 = Eb$$

همانطور که قبلاً گفته شد Z و N تعداد پروتونها و تعداد نوترونها و MH جرم اتم هیدروژن و Mn جرم یک نوترون می باشد.

خطا یا کمبود جرم

اگر جرم اتمی M باشد رابطه $M - (Z+N)$ یا $M - A$ به نام خطا یا کمبود جرم نامیده می شود. در مورد اکسیژن خطای جرم عبارتست از:

$$15/99419494 - 16 = -0/00508506 \text{ A.M.U.}$$

واحد انتخاب شده جرم کربن ۱۲ است که برای آن خطای جرم برابر صفر است زیرا: $12 - 12 = 0$ مقدار $\frac{M-A}{A}$ را به نام کسر فشردگی Packing fraction می نامند، که اصطلاحی عملی برای به دست آوردن اطلاعاتی راجع به انرژی متوسط پیوند بین نوکلیدهاست. اگر ارزش این کسر زیاد باشد نمونه سست بودن پیوندهاست.

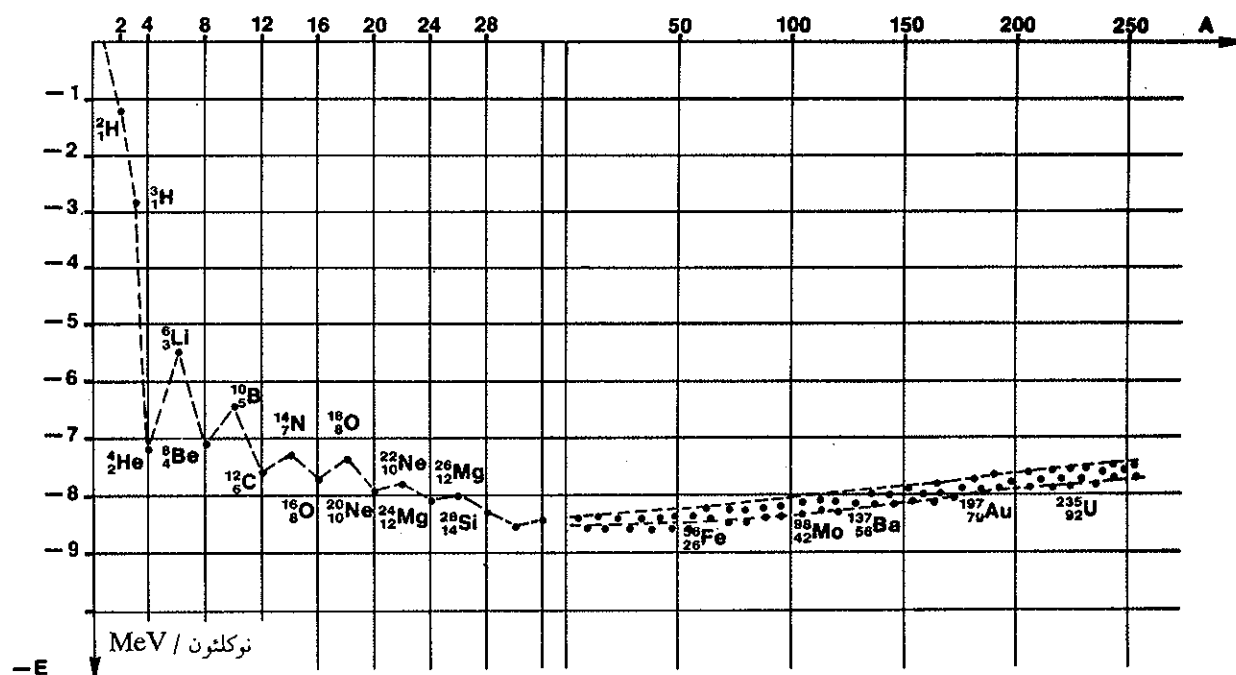
انرژی پیوند به ازای هر نوکلئون $\frac{Eb}{A}$ به نحوی جالب بر حسب عدد جرمی A تغییر می نماید. شکل (۱۱-۱۴) و جدول (۳-۱۴) نمودار تغییرات انرژی پیوند هر نوکلئون $\frac{Eb}{A}$

هسته	$\frac{E_b}{A}$ Mev
${}^1_1\text{H}^2$ دوتریم	-۱/۰۹
${}^2_1\text{H}^3$ تریسیم	-۲/۸
${}^3_2\text{He}^3$ هلیم سبک	-۲/۵
${}^4_2\text{He}^4$ هلیم نرمال	-۷
${}^{12}_6\text{C}^{12}$ کربن	-۷/۹۵
${}^{16}_8\text{O}^{16}$ اکسیژن	-۸/۰۱
$A=40$ تا $A=120$	تقریباً -۸/۶
${}^{196}_{78}\text{Pt}^{196}$ پلاتین	-۸
${}^{238}_{92}\text{U}^{238}$ اورانیم	-۷/۵

جدول (۳-۱۴) مقدار انرژی پیوند به ازای هر نوکلئون ($\frac{E_b}{A}$) برای چند هسته

برحسب A برای کلیه عناصر پایدار است. از هیدروژن سبک تا کربن ۱۲ مقدار انرژی پیوند به ازای هر نوکلئون به سرعت از صفر به ۸ میلیون الکترون ولت تنزل می‌کند، از کربن ۱۲ به عنصری که عدد جرمی آن حدود ۶۰ است، مقدار این انرژی با تأنی از ۸- به ۸/۵- میلیون الکترون ولت می‌رسد، بالاخره موقعی که به عنصر اورانیم می‌رسیم، مقدار انرژی فوق از ۸/۵- به ۷/۵- ترقی نموده است. در منحنی (۱۱-۱۴) ماکزیممهایی وجود دارد که مشخص کننده پایداری نسبی عناصر مربوطه می‌باشد. در نواحی ابتدایی منحنی مینیممهایی برای هسته‌های ${}^4_2\text{He}$ و ${}^8_4\text{Be}$ و ${}^{12}_6\text{C}$ و ${}^{16}_8\text{O}$ و ${}^{20}_{10}\text{Ne}$ وجود دارد، و نیز برای هسته‌هایی به عدد اتمی، یا عدد جرمی و یا تعداد نوترونها معادل با ۲۸ و ۵۰ و ۸۲ و ۱۲۶ ماکزیممهایی دیده می‌شود. این هسته‌ها پایدارتر از هسته‌های مجاور به خود می‌باشند (مثلاً قلع با عدد اتمی ۵۰ ده ایزوتوپ پایدار دارد). این خود دلیلی بر وجود قشرهای کامل هسته‌ای شبیه قشرهای الکترونی اتم می‌باشد. اعداد ۲ و ۸ و ۲۰ و ۲۸ و ۵۰ و ۸۲ و ۱۲۶ را اعداد جادویی Magic گویند.

با توجه به منحنی شکل (۱۱-۱۴) می‌توان گفت که از اتحاد عناصر سبک با هم عناصر سنگینتر با انرژی پیوند بیشتر، یعنی عنصر پایدارتر حاصل می‌شود و نیز در مورد عناصر سنگین می‌توان تصور نمود که از شکسته شدن آنها عناصر سبکتر با انرژی پیوند بیشتر، یعنی عنصر پایدارتر حاصل می‌شود. دو واکنش فوق که از نقطه نظر تولید انرژی اهمیت بسیاری دارند، لذا آنها را در دو قسمت جداگانه بررسی می‌نماییم.



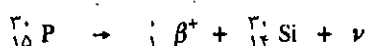
شکل (۱۱-۱۴) نمودار تغییرات انرژی پیوند به ازاء هر نوکلئون. همان‌طور که ملاحظه می‌شود انرژی پیوند ارزش منفی دارد و هرچه قدر مطلق انرژی پیوند بزرگتر باشد عنصر پایدارتر است. خانواده آهن در قسمت میانی این منحنی قرار دارند. بنابراین پایدارترین عناصر موجود در طبیعت می‌باشند.

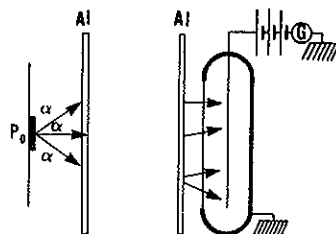
ح) پرتوزایی مصنوعی

فردریک وایرن ژولیوکوری، داماد و دختر پیر و ماری کوری، در ضمن مطالعه اثر پرتوهای α بر روی ماده مثلاً قرار دادن یک صفحه آلومینیومی در مقابل مسیر ذرات α مشاهده کردند که این صفحه خاصیت پرتوزایی پیدا می‌کند و بدین ترتیب متوجه شدند که خاصیت پرتوزایی به‌طور مصنوعی در اتمهای آلومینیوم ایجاد شده است و نیز متوجه شدند که نیمه عمر ایزوتوپ پرتوزای حاصل سه دقیقه می‌باشد و با قرار دادن صفحه آلومینیومی در مقابل یک شمارشگر گیکر خاصیت پرتوزایی و از آنجا نیمه عمر آنرا حساب نمودند. برای شناخت مکانیسم واکنش و تشخیص ایزوتوپ پرتوزای به وجود آمده، ژولیوکوری صفحه آلومینیوم را در هیدروکلریک اسید حل نموده و گاز حاصل را که قاعداً باید هیدروژن خالص باشد در زیر لوله آزمایشی جمع نمودند تجزیه دقیق این گاز وجود هیدروژن فسفید H_3P را در مخلوط گازی نشان داد. شکل (۱۲-۱۴) چگونگی این آزمایش را مشخص می‌نماید. بنابراین بمباران صفحه آلومینیومی به وسیله ذرات α منجر به واکنش هسته‌ای به‌صورت زیر گردیده است.

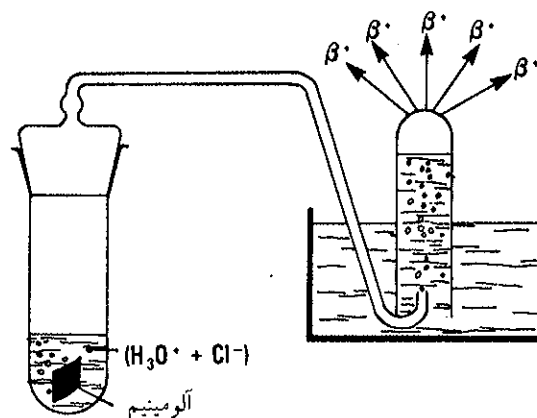


فسفر به‌وجود آمده پرتوزا بوده و با انتشار پرتو β^+ مبدل به سیلیسیم پایدار می‌گردد:



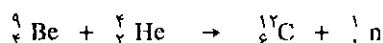


بمباران صفحه آلومینیومی به وسیله پرتوهای α و سپس تشخیص پرتوهای آن به کمک شمارشگر گیکر مولر.



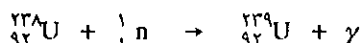
شکل (۱۲-۱۴) چگونگی تشخیص ایزوتوپ پرتوزای ایجاد شده در صفحه آلومینیوم.

به دلیل این کشف مهم در سال ۱۹۳۵ ایرن و فردریک ژولیو کوری برنده جایزه نوبل در شیمی شدند و همین واکنش سبب شناخت ذره نوترون به وسیله چادویک Chadwick شد. قبلاً گفته شد که مخلوط برلیم و رادیم (رادیم نشر دهنده پرتو α) تولید دسته‌ای از نوترون می‌کند.

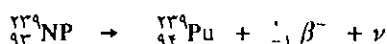
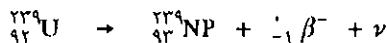


مخلوط ۰/۰۱ گرم رادیوم با چندین گرم برلیم در حدود یکصد هزار دره نوترون در ثانیه تولید می‌نماید. نوترونهای به وجود آمده اگر بر روی هدفی از اورانیم طبیعی تابیده شوند دو واکنش شگفت‌انگیز ایجاد می‌کنند که امروزه قسمت مهمی از انرژی الکتریکی کشورهای صنعتی از برکت آنها حاصل می‌شود، این دو واکنش عبارتند از: سنتز پلوتونیم و شکست اتم اورانیم.

(a) سنتز پلوتونیم: نوترونهای حاصله از واکنش فوق به وسیله اتمهای اورانیم ۲۳۸ جذب می‌شوند.



اورانیم ۲۳۹ حاصل ناپایدار و با انتشار دو پرتو β⁻ پی در پی تجزیه شده ابتدا با نیمه عمری معادل ۲/۳ دقیقه مبدل به نپتونیم ۲۳۹ و ایزوتوپ پرتوزای اخیر نیز با نیمه عمری معادل ۲/۳ روز مبدل به پلوتونیم ۲۳۹ می‌شود.

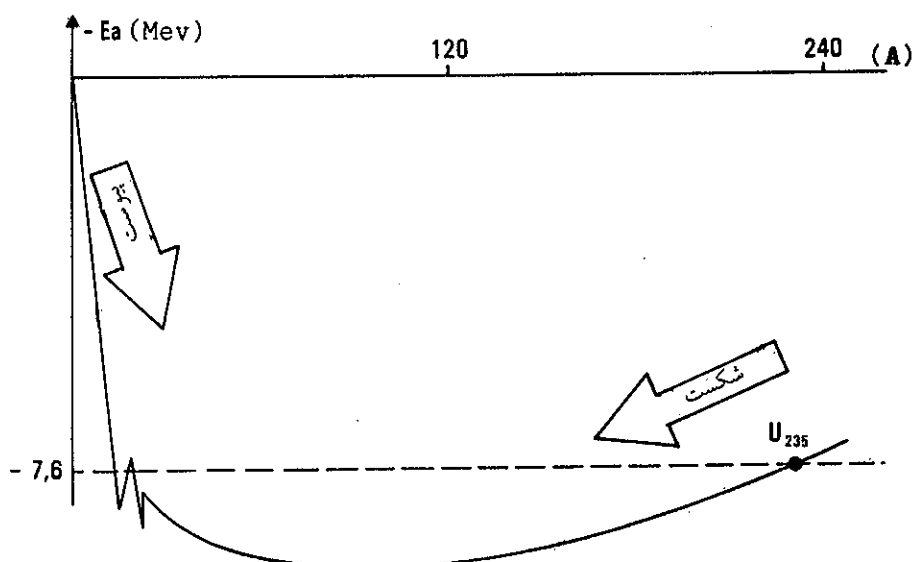


ایرن و فردریک ژولیو کوری فیزیک و شیمی دانان فرانسوی و بنیان‌گذاران اشیمی و فیزیک اتمی. برنده جایزه نوبل شیمی در سال ۱۹۳۵.

نیروگاه اتمی به قدرت هزار مگاوات سالانه ۳۵۰ کیلوگرم پلوتونیم به وسیله واکنش فوق تولید می‌کند که ۲۰۰ کیلوگرم آن در داخل واکنشگاه با واکنش شکست از بین رفته و ۱۵۰ کیلوگرم آن باقی می‌ماند با این ۱۵۰ کیلوگرم پلوتونیم می‌توان ۱۰ بمب اتمی نظیر بمبی که آمریکایی‌ها بر روی شهر هیروشیما در سال ۱۹۴۵ انداختند، انفجار بمب مذکور در کمتر از چند ثانیه بیش از یکصد هزار نفر از ساکنان شهر چهارصد هزار نفری هیروشیما را کشت و بقیه را مبتلا به انواع سرطانهای مختلف نمود.

(b) شکست Fission

با توجه به منحنی شکل (۱۱-۱۴) بخوبی دلیل شکست و یا پیوست عناصر برای ما آشکار می‌شود. این منحنی معرف پایداری نسبی عناصر نسبت به یکدیگر می‌باشد. قبلاً گفته شد که عناصر خانواده آهن در وسط منحنی پایداری ترین عناصر و برعکس عناصری که در دو حد نهایی چپ و راست منحنی قرار گرفته‌اند پایداری نسبی کمتری دارند. عناصر سنگین در سمت راست و عناصر بسیار سبک در سمت چپ منحنی قرار گرفته‌اند. بنا بر اصل کلی که از آغاز این کتاب تا کنون مطرح کرده‌ایم، گرایش به جرم و یا انرژی پایین‌تر در نهاد همه چیز نهفته شده است. عناصر سنگین میل دارند با شکسته شدن به عناصر واقع در وسط منحنی برسند و برعکس عناصر سبک با بهم پیوستن به این ناحیه می‌رسند. این دو تمایل را در شکل (۱۳-۱۴) با پدیده شکست (Fission) و پدیده پیوست Fusion نمایش داده‌ایم.



شکل (۱۳-۱۴) نمودار انرژی پیوند به ازاء هر نوکلئون بر حسب عدد جرمی و نمایش تمایل طبیعی عناصر به شکستن (Fission) و پیوستن (Fusion) و رسیدن به انرژی مینیمم.

هسته اورانیم خود به خود به سهولت شکسته نمی‌شود و نیز هسته‌های هلیوم یا دو تریوم خود بخود به هم پیوست حاصل نمی‌کنند. شکستن و یا پیوستن آنها با وجود آنکه گرمازا است ولی برای شروع واکنش همانطور که در فصل قبل دیدیم مقدار حداقل انرژی فعالسازی لازم است.

برای شکستن اتمهای اورانیم ^{235}U ورود یک نوترون بسیار کم انرژی ($E_{c(n)} = \frac{1}{4.0} \text{ ev}$) به داخل هسته کافی است و حال آنکه برای شکستن ^{238}U انرژی نوترون باید بیشتر از ۲ میلیون الکترون ولت باشد.

برای پیوستن اتمهای سبک باید دما بسیار بالا باشد تا هسته‌ها انرژی جنبشی کافی برای برخورد با هم و نفوذ نمودن یکی در دیگری کسب کنند. بعداً در این باره صحبت می‌کنیم.

ورود یک نوترون کم انرژی ($\frac{1}{2} \text{ eV}$) در هسته اورانیم ۲۳۵ باعث تغییر شکل آن شده و هسته شکل کروی خود را از دست می‌دهد. دقیقاً مشابه تحولاتی که یک قطره آب در موقع جدا شدن از منبع تحمل می‌کند.



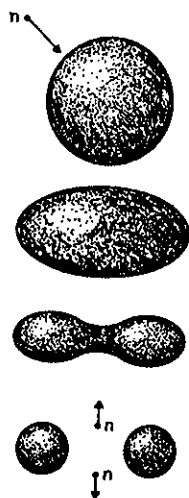
هسته‌های X_1 و X_2 را فراورده شکست گویند، در رابطه فوق:

$$A_1 + A_2 + \kappa = 236$$

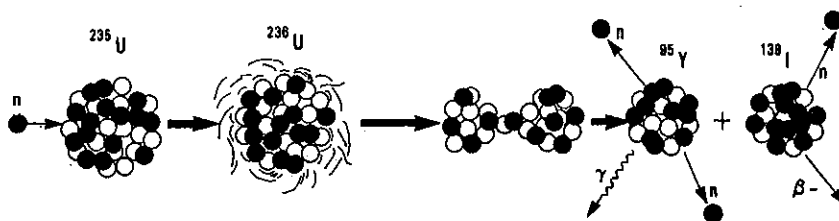
$$Z_1 + Z_2 = 92$$

است.

نمونه‌ای از واکنش شکست عبارتست از:



ورود یک نوترون به داخل هسته اورانیم باعث تغییر شکل آن شده و هسته بعد از نوساناتی از هم گسیخته می‌شود.



به دو طریق می‌توان انرژی حاصله از شکست را حساب کرد: یا از اختلاف جرم فراورده و ماده اولیه:

$$\Delta E = (M_Y + M_I + 2M_n - M_U) \cdot 931/4 \approx -200 \text{ Mev}$$

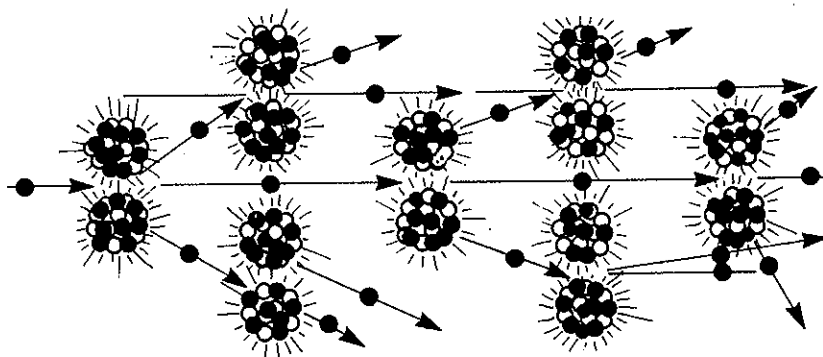
و یا از اختلاف انرژی پیوند فراورده و ماده اولیه. با توجه به منحنی شکل (۱۳-۱۴) انرژی پیوند اورانیم $-7/6 \text{ Mev}$ و حال آنکه انرژی پیوند فراورده‌ها Y و I در حدود $-8/45 \text{ Mev}$ است. بنابراین به ازاء هر نوکلئون $-0/85 \text{ Mev}$ انرژی درونی سیستم نزول می‌نماید.

$$235 \times (-0/85) \approx -200 \text{ Mev}$$

یعنی فراورده‌ها به اندازه ۲۰۰ میلیون الکترون ولت انرژی از دست می‌دهند. شکست یک گرم اورانیم $8/5 \times 10^9$ ژول یا معادل با سوختن ۸/۵ تن زغال سنگ انرژی آزاد می‌سازد.

c) امکان واکنش زنجیره‌ای و کنترل آن

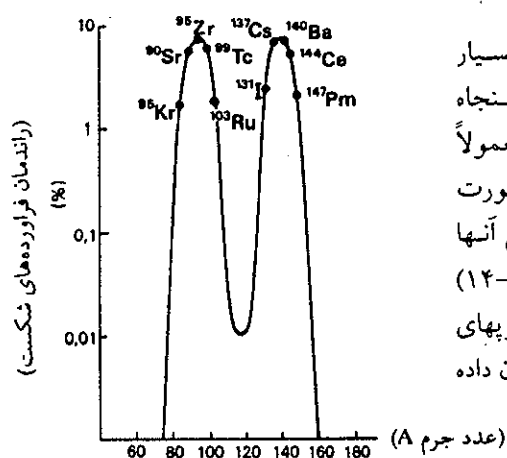
شکست هسته‌های اورانیم به‌طور متوسط $k=2/5$ نوترون آزاد می‌سازد. اگر نوترونهای آزاد شده جذب مواد ساختمانی واکنشگاه نشوند، تعداد آنها در هر ثانیه چند صد میلیون بار اضافه خواهد شد و توده اورانیم حالت بمب اتمی را پیدا می‌کند و منفجر خواهد شد شکل (۱۴-۱۴). ولی مواد ساختمانی واکنشگاه و بخصوص اورانیم ۲۳۸ جاذب نوترون هستند بنابراین تعداد نوترونهای مؤثر حاصله از شکست از K کوچکتر خواهد بود. اگر تعداد نوترونهای جذب شده به وسیله مواد مختلف ساختمانی درونی واکنشگاه



شکل (۱۴-۱۴) واکنش زنجیره‌ای در داخل توده اورانیم.

هسته‌ای K و نیز اگر تعداد نوترونهای مؤثر را $k - k' = K_{ef}$ بنامیم، سه حالت پیش خواهد آمد: اگر $k_{ef} < 1$ باشد واکنشگاه متوقف خواهد شد. اگر $k_{ef} = 1$ باشد واکنش هسته‌ای در داخل واکنشگاه به طور ثابت ادامه می‌کند و تعداد شکست اتمها در هر ثانیه مقدار ثابتی خواهد بود. اگر $k_{ef} > 1$ باشد تعداد نوترونهای مؤثر بیشتر و در نتیجه تعداد شکست اتمها در هر ثانیه به صورت تابع نمایی افزایش خواهد یافت و واکنش زنجیره‌ای در چند ثانیه حالت انفجاری پیدا کرده و حالت یک بمب اتمی پیش خواهد آمد، مانند انفجار نیروگاه اتمی روسها چرنوبیل در سال ۱۹۸۶.

برای اینکه k_{ef} برابر با یک و یا بزرگتر از یک باشد باید توده اورانیم حجم یا جرم حداقلی داشته باشد که آنرا جرم بحرانی گویند. جرم بحرانی در مورد اورانیم ۱۵ کیلوگرم و در مورد پلوتونیم ۵ کیلوگرم است.



واکنش شکست اورانیم معمولاً بسیار متنوع و از شکست آن در حدود پنجاه عنصر مختلف حاصل می‌شود. معمولاً فراورده‌های حاصل از شکست را به صورت منحنی راندمان بر حسب عدد جرمی آنها رسم می‌نمایند. در شکل (۱۴-۱۵) نموداری از راندمان عناصر و یا ایزوتوپهای پرتوزای آنها بر حسب عدد جرمی شان داده شده است.

شکل (۱۴-۱۵) نمودار راندمان فراورده‌های حاصل از شکست اورانیم ۲۳۵.

خ) نیروگاه اتمی

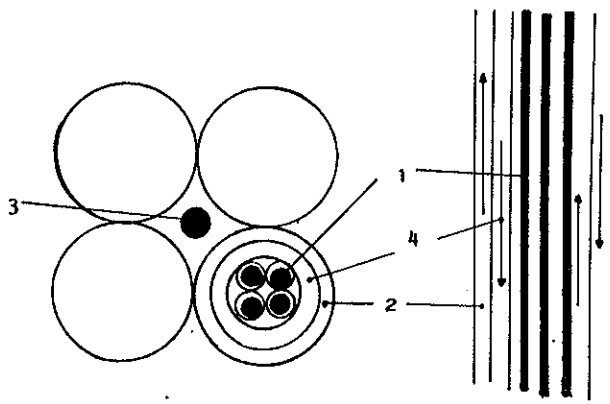
یک نیروگاه اتمی در واقع بمب اتمی است که به کمک میله‌های مهارکننده و خروج دمای درونی تحت کنترل در آمده است. اگر روزی این میله‌ها و یا پمپهای انتقال دهنده مواد خنک کننده وظیفه خود را درست انجام ندهند سوانح متعددی به وجود می‌آید و حتی ممکن است نیروگاه نیز منفجر شود. یک نیروگاه اتمی متشکل از مواد مختلفی است که همه آنها نقش اساسی و مهم در تعادل و ادامه کار آن را دارند. این مواد عبارتند از:

(۱) ماده سوخت متشکل از اورانیوم طبیعی - اورانیوم غنی شده از ^{235}U و یا بالاخره پلوتونیم ^{239}Pu که خود از واکنش سنتز در داخل واکنشگاهها به وجود می‌آید.

(۲) نرم کننده یا (moderate) موادی هستند که برخورد نوترونهای حاصل از شکست آنها الزامی است و برای کم کردن انرژی این نوترونها به کار برده می‌شوند زیرا احتمال واکنش شکست زنجیره‌ای به‌ازاء نوترونهای کم انرژی بیشتر می‌شود. آب معمولی، آب سنگین (D_2O) یا ذغال سنگ (گرافیت) به عنوان نرم کننده نوترون به کار برده می‌شوند.

(۳) میله‌های مهارکننده. این میله‌ها از مواد جاذب نوترون درست شده‌اند و وجود آنها در داخل واکنشگاه اتمی الزامی است و مانع از افزایش ناگهانی تعداد نوترونها در قلب واکنشگاهها می‌شود. معمولاً در داخل واکنشگاهها $\text{kef} = 1/0.001$ عدد 0.0001 فعالیت داخلی واکنشگاه را تأمین می‌کند اگر این عدد مثلاً 0.00012 شود رژیم واکنشگاه فوق بحرانی شده و حالت دیورژانس پیش می‌آید میله‌های مهارکننده به طور خودکار در قلب واکنشگاه فرو رفته و نوترونهای اضافی را جذب می‌کنند. در واکنشگاه چرنوبیل در اثر کار افتادن پمپهای خنک کننده دمای درونی واکنشگاه بالا رفته بود و تعدادی از این میله‌ها در اثر دمای زیاد خم شده بودند و به سهولت به داخل قلب واکنشگاه نفوذ نکردند و از آنجا فاجعه چرنوبیل پیش آمد. معمولاً جنس این میله‌ها از فلز کادمیم و یا بور می‌باشد.

(۴) مواد خنک کننده یا انتقال دهنده انرژی حرارتی. این مواد انرژی حاصل از شکست اورانیوم را به خارج از واکنشگاه انتقال داده و توربینهای مولد برق را به حرکت در می‌آورند و پس از خنک شدن مجدداً به داخل واکنشگاه برمی‌گردند. باید یادآور شد که این مواد در مدار بسته و محدودی عمل می‌کنند و با خارج از محیط واکنشگاه تماسی ندارند. این مواد می‌توانند گاز (CO_2)، آب، آب سنگین، هلیوم گازی و یا سدیم مذاب باشند. شکل (۱۶-۱۴)

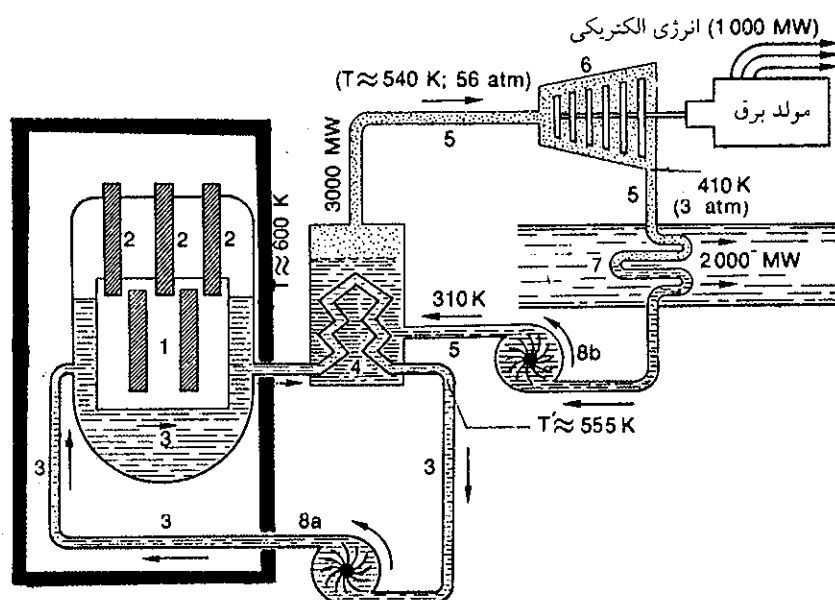


شکل (۱۶-۱۴) نموداری از برش طولی یک سلول واکنشگاه در (a) و نموداری از برش قطری چهار سلول و محل قرار گرفتن میله مهارکننده در بین آنها در (b). (۱) ماده سوخت (۲) نرم کننده (۳) میله مهارکننده (۴) مواد خنک کننده.

نمودار یکی از هزاران سلول واکنشگاه را نمایش می دهد.

در داخل یک واکنشگاه اتمی باید پمپهای بسیار قوی برای انتقال مواد خنک کننده و مواد نرم کننده وجود داشته باشد، علاوه بر پمپهای اصلی باید پمپهای فرعی نیز در مدار وجود داشته باشند و بخصوص این پمپها باید به منابع مختلف انرژی متصل باشند. مثلاً اگر پمپهای اصلی از برق تولیدی نیروگاه استفاده می کنند، پمپهای فرعی باید مثلاً از موتور دیزل و یا الترناتور دیگری تغذیه شوند. فاجعه چرنوبیل و تری میل آیلند در پنسیلوانیای آمریکا به علت نقص فنی در پمپها اتفاق افتاد.

در شکل (۱۷-۱۴) به طور شماتیک نموداری از یک نیروگاه اتمی که خنک کننده و نرم کننده آن آب معمولی در فشار ۱۵۵ اتمسفر و ۶۰۰ درجه مطلق کار می کند داده شده است. قدرت این نیروگاه سه هزار مگاوات حرارتی است که راندمان تبدیل حرارتی به الکتریکی $\frac{1}{3}$ یعنی هزار مگاوات است.



شکل (۱۷-۱۴) نموداری از یک نیروگاه اتمی به قدرت ۳ هزار مگاوات حرارتی. (۱) قلب واکنشگاه متشکل از میله های اورانیوم اکسید غنی شده. (۲) میله های مهار کننده متشکل از کادمیم. (۳) مدار اول خنک کننده و نرم کننده در فشار ۱۵۵ جو. (۴) تعویض کننده حرارت و ایجاد بخار آب ۵۴۰ درجه مطلق تحت فشار ۵۶ جو. (۵) مدار ثانوی. (۶) توربین که آلترناتور را به حرکت می اندازد. (۷) جریان آب جاری که مدار ثانوی را خنک می کند و فشار آنرا پایین می آورد. (۸) پمپ اول با جریان ۱۳ تن در ثانیه (8a) و پمپ ثانوی با جریان ۴ تن در ثانیه (8b). جدار خارجی واکنشگاه از فولاد به قطر ۲۰ سانتیمتر درست شده است.

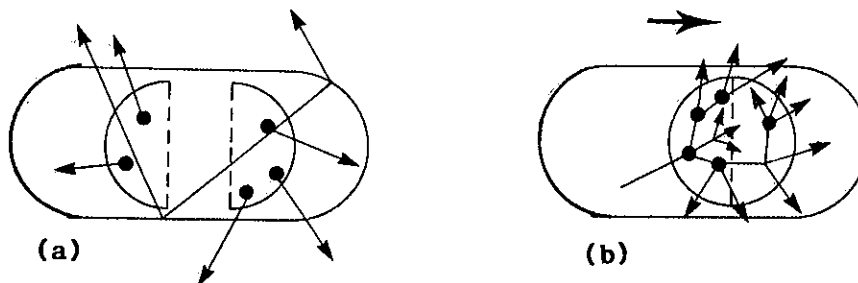
۱۱) بمب اتمی A

بمب اتمی معمولاً متشکل از چند تکه اورانیوم ۲۳۵ غنی شده و یا پلوتونیوم ۲۳۹، به جرمهای کمتر از جرم بحرانی است. اگر در داخل این تکه ها واکنش شکست هم اتفاق افتد به علت کوچک بودن kef انفجار در آنها رخ نمی دهد، شکل (۱۸-۱۴) a. اگر به طور ناگهانی تکه ها به هم نزدیک شوند و جرم مجموع آنها از جرم بحرانی بیشتر گردد و بخصوص اگر

منبع تولید کننده نوترون نیز در بین توده‌ها وجود داشته باشد (مثلاً رادیم و برلیم هم زمان باهم نزدیک شدن توده‌ها با یکدیگر مخلوط شوند) واکنش زنجیره‌ای شروع می‌شود و در کمتر از چند میکرو ثانیه یک میلیونیم جرم توده اورانیم یا پلوتونیم طبق رابطه اینشتاین $E = mc^2$ تبدیل به انرژی می‌شود شکل (۱۸-۱۴) b.



بمب اتمی بعد از انفجار

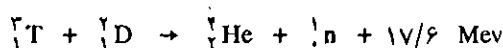


شکل (۱۸-۱۴) شکل فرضی از بمب اتمی (a) قبل از انفجار (b) تکه‌ها به هم پیوسته و واکنش زنجیره‌ای شروع می‌شود.

غالباً انرژی آزاد شده را بر حسب تن TNT بیان می‌کنند. انرژی آزاد شده از بمب هیروشیما Hiroshima در ۶ اوت سال ۱۹۴۵ معادل با ۲۰ تن T.N.T بود که باعث مرگ یکصد هزار نفر از ساکنان این شهر شد.

(b) پیوست Fusion

با توجه به شکل (۱۴-۱۴) متوجه می‌شویم که انرژی پیوند عناصر سبک نظیر هیدروژن، دوتریم، تریتیم و لیتیم از انرژی پیوند سایر عناصر کمتر است بنابراین اتحاد آنها با همدیگر انرژی‌زا می‌باشد. مثلاً پیوست تریتیم با دوتریم منجر به تولید هلیوم و آزاد شدن $17/6$ میلیون الکترون ولت در مقیاس اتمی می‌شود.



انرژی پیوند در دوتریم و تریتیم به مراتب کمتر از انرژی پیوند در هلیوم است: در ${}^2_1\text{D}$ انرژی پیوست به ازاء هر نوکلئون $1/11 \text{ Mev}$ و در ${}^2_1\text{T}$ $2/73 \text{ Mev}$ است و حال آنکه در هلیوم 7 Mev می‌باشد. اگر اختلاف انرژی پیوند فراورده و مواد اولیه را بنویسیم خواهیم داشت:

$$\Delta E = E_{b(\text{فراورده})} - E_{b(\text{مواد اولیه})}$$

$$\Delta E = -4 \times 7 - (-3 \times 2/73 - 2 \times 1/11)$$

$$\Delta E = -17/6 \text{ Mev}$$

محاسبه به کمک اختلاف جرم فراورده و مواد اولیه همین مقدار را به دست می‌دهد.

$$\Delta E = [M_{\text{He}} + M_{\text{n}} - (M_{\text{T}} + M_{\text{D}})] \quad 931/4 \text{ Mev}$$

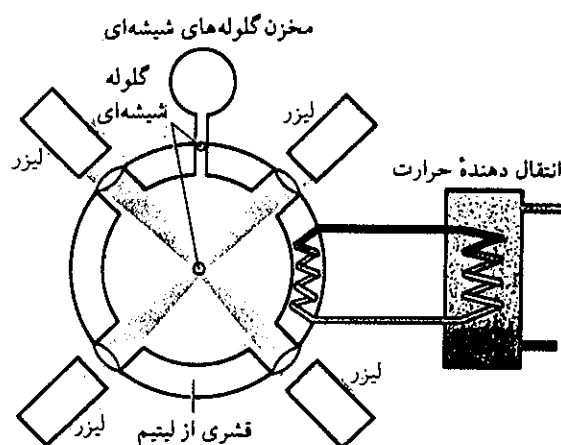
واکنش پیوست اتمهای سبک موقعی انجام می‌گیرد که اتمهای شرکت کننده در واکنش

انرژی جنبشی بسیار زیادی داشته باشند در واقع انرژی فعال کننده در مورد آنها در دمای بیش از ده میلیون درجه سانتیگراد تأمین می شود. در داخل خورشید و ستارگان در اثر جرم بسیار زیاد و در نتیجه نیروی گرانش بی نهایت زیاد حاصل از آن، اتمهایی را که در مرکز واقع شده اند آنقدر به هم فشرده و نزدیک می کنند که دمای حاصله از دافعه کولنی هسته ها از ده میلیون درجه تجاوز خواهد کرد و واکنش پیوست درون ستاره شروع می شود.

متأسفانه هنوز بشر قادر به کنترل واکنش پیوست نشده است. در مقیاس آزمایشگاهی و به کمک پرتوهای لیزر و یا در درون پلاسمایی با دمای صد میلیون درجه مطلق توانسته اند واکنش پیوست را انجام دهند. واکنش به کار برده شده در روش لیزر همان پیوست در دوتریم با تریتیم است



اصول روش مبتنی بر تابش هم آهنگ پرتوهای لیزر بر روی گلوله های شیشه ای بسیار کوچک به قطر ۱۰۰ میکرومتر است در مرکز این گلوله مخلوط فشرده D+T نهاده شده است. انرژی پرتوهای لیزر گلوله را متفجر کرده قسمتی از موج فشار مکانیکی شکست گلوله به سوی خارج بوده و از بین می رود، بخشی از فشار شکست به داخل نفوذ می نماید و باعث افزایش فشار درونی پلاسمای D+T می شود و در نتیجه واکنش پیوست در آن انجام می گیرد. در شکل (۱۹-۱۴) اصول جمع آوری حرارت ایجاد شده در حین انجام واکنش پیوست به وسیله لیزر داده شده است.



شکل (۱۹-۱۴) واکنشگاهی بر اساس پیوست اتمهای سبک به کمک لیزر. گلوله های متراکم از مخزنی به مرکز فرستاده می شوند که در آنجا در اثر تابش پرتوهای لیزر شکسته می شوند. موج انفجار سبب پیوست اتمهای سبک شده و نوترونهای حاصل از واکنش در قشری از لیتیم متوقف می شوند. انتقال حرارت به کمک لوله های مارپیچ به سوی خارج از واکنشگاه انجام می گیرد.

روش دیگر توکاماک (Tokamak) نامیده می شود و در پلاسمایی متشکل از هسته های یونیده لیتیم و دوتریم به دمایی معادل یکصد میلیون درجه که به وسیله میدان مغناطیسی بسیار زیادی در مرکز و بدون تماس با قشر خارجی نگه داشته شده است، واکنش پیوست انجام می گیرد.

با توجه به اینکه واکنش شکست اورانیم پرخطر و غالباً توأم با حوادثی از قبیل چرنوبیل و تری میل ایلند است و بخصوص نگهداری و انباشته شدن فراورده‌های حاصل از شکست که غالباً ایزوتوپهای پرتوزای خطرناک نظیر سزیم ^{137} و استرانسیم ^{90} با نیمه عمرهایی در حدود سی سال است و کره زمین را آلوده می‌کنند. به نظر می‌رسد که واکنش پیوست کم خطر و به مراتب بهتر و تمیزتر باشد و امید می‌رود که بزودی جانشین نیروگاههای اتمی کنونی شود. در پدیده پیوست ایزوتوپهای پرتوزای خطرناک به وجود نمی‌آید و انرژی حاصل در وزن مساوی بیشتر از انرژی حاصل از شکست اورانیم است.

د) اثر پرتوها بر روی موجودات زنده

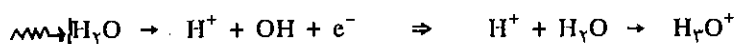
فراورده‌های حاصل از شکست اورانیم غالباً نشر دهنده پرتوهای β^- و γ هستند. ایزوتوپ پرتوزای طبیعی بخصوص سنگ معدن اورانیم نشر دهنده پرتوهای α با انرژی زیاد و پرتوهای β^- می‌باشند. پرتوهای β^- ، β^+ ، α و γ مولکولهای موجود در سلولهای زنده را یونیده می‌کنند. عمل یونش عبارتست از کندن الکترون از مولکولی و باقی گذاشتن بار مثبت بر روی بقیه مولکول است. اثر پرتوهای فوق بر روی مولکول آب به صورت زیر خلاصه می‌شود.



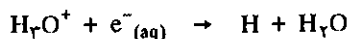
این عمل را یونش مولکول آب گویند که در نتیجه آن مولکول تبدیل به یون مثبت و الکترون می‌گردد و الکترون حاصل غالب اوقات مولکولهای دیگر را یونیده می‌کند. این است که در اثر ورود یک پرتو فراخور انرژی آن، چندین هزار مولکول آب یونیده می‌شوند. مولکولهای آب نمی‌توانند این یونش را تحمل کنند لذا تجزیه می‌شوند.



جمع جبری واکنش (۱) و (۲) در محیط خنثی عبارتست از:



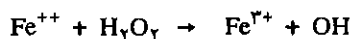
اگر انرژی الکترون کافی باشد می‌تواند باز مولکولهای دیگر را یونیده کند و گرنه در محیط اسیدی با یون هیدرونیوم ترکیب شده و رادیکال آزاد H تولید می‌کند.

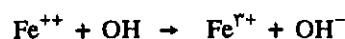


بنابراین در محیط خنثی رادیکالهای OH و در محیط اسید رادیکالهای OH و H به وجود می‌آیند. در سال ۱۹۵۴ در ضمن رادیولیز محلولهای آبی مشاهده کردند که علاوه بر رادیکالهای آزاد فراورده‌های مولکولی H_2 و H_2O_2 نیز تولید می‌شوند و غلظت آنها مستقل از غلظت جسم حل شده است.

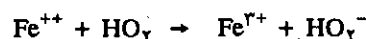
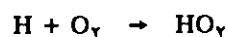


اگر در محلول آبی املاحی از قبیل Fe^{++} یا اکسیژن به صورت محلول وجود داشته باشد واکنشهای متعددی بر روی آنها انجام می‌گیرد منجمله:

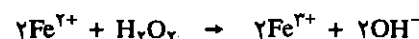




یعنی در واقع یک مولکول آب اکسیژنه مستقیماً دو یون آهن (II) را اکسید می‌کند ولی H_2 اثری ندارد. و نیز چون اکسیژن به صورت محلول وجود دارد رادیکالهای H که در محیط اسیدی تولید شده‌اند بر روی اکسیژن اثر گذاشته:



و چون محلول اسیدی است لذا:



بنابراین رادیکال H نیز سه یون آهن (II) را اکسید می‌کنند. رادیکالهای H و OH بسیار آکسنده هستند و اغلب مواد معدنی و یا آلی را اکسید می‌کنند.

قسمت اعظم سلولهای بدن ما در محیط آب زندگی می‌کنند. رادیکالهای OH ، H و یا مولکول H_2O_2 در داخل سلولها تغییرات فراوانی به وجود می‌آورند. سیستم تنفسی ما به کمک درشت مولکولهای هموگلوبین (Hémoglobine) عمل انتقال اکسیژن را انجام می‌دهند. در موقع جذب اکسیژن هوا، یون آهن که به صورت (Fe^{2+}) در درون مولکول وجود دارد مبدل به یون (Fe^{3+}) می‌شود و در این حال مولکول را اکسی هموگلوبین گویند. بنابراین اثر پرتوها کارسیستم گردش خون را مختل می‌سازد. بخصوص گلوبولهای سفید یعنی مدافعان بدن را از بین می‌برند. تغییرات فراوانی بر روی DNA و آنزیمها و پروتئینها ایجاد می‌کنند. H_2O_2 پیوند هیدروژن را در مولکولهای آلی و بخصوص در مولکول DNA از بین برده و خاصیت مشابه سازی آنرا از بین می‌برد. مولکولهای قند را از مولکولهای فسفات موجود در DNA جدا کرده و در نتیجه مانع فرامین DNA در درون سلولها و در نتیجه مانع تقسیم سلولی آن می‌شود. انواع و اقسام تغییرات ایجاد شده بینهایت زیاد و از حوصله این کتاب خارج است. تعداد زوج یون مثبت و الکترون ایجاد شده در اثر پرتوهای مختلف را در جدول (۴-۱۴) داده‌ایم.

تعداد یونهای ایجاد شده بر روی سلولهای زنده در هر سانتیمتر مکعب بر اثر ورود یکی از ذرات زیر	
شکست یک هسته اورانیم	۱۵۰۰۰۰
یک ذره حاصل از تجزیه سنگ معدن اورانیم	۴۰۰۰
یک نوترون سریع حاصل از شکست اورانیم	۱۰۰۰
پرتوهای γ و α بسیار قوی	۸۰
پرتوهای γ و β حاصل از فرآورده های شکست	۱۰

جدول (۴-۱۴) اثر ذرات و پرتوها بر روی سلولهای زنده

(a) مقدار سنجی یا دوزیمتری Dosimetri

واحدهای مختلفی برای تعیین مقدار انرژی جذب شده و یا منتشر شده در ماده وجود دارد که مهمترین آنها عبارتند از:

راد (Rad) عبارتست از ۱۰۰ ارگ انرژی منتشر شده و یا جذب شده در یک گرم^۱ و چون هر الکترون ولت معادل با 1.6×10^{-12} ارگ است لذا یک راد معادل با:

$$\frac{100 \text{ erg}}{1.6 \times 10^{-12}} = 6.2 \times 10^{13} \text{ ev/g}$$

در مورد موجودات زنده این واحد برحسب یکصدم ژول انرژی جذب شده به وسیله هر کیلوگرم بافت زنده است و عملاً هر دو تعریف یکی است زیرا صد ارگ معادل با 10^{-5} ژول بر گرم و برای یک کیلوگرم همان یکصدم ژول می‌شود.

(ارزش برابری دوز = مقدار پرتو جذب شده $\times$ ضریب نوع پرتو)

ضریب نوع پرتو متناسب با تعداد زوج الکترون و یون مثبتی است که پرتو ایجاد می‌کند و با توجه به جدول (۴-۱۴) و در نظر گرفتن حداکثر مسافت طی شده به وسیله ذره، مشخص می‌شود. ضریب نوع پرتو برای پرتوهای γ ، X (قوی) و β معادل با یک و برای پرتوهای α معادل با ۲۰ است. واحدی که ارزش برابری دوز را مشخص می‌نماید غالباً با Rem تعریف می‌کنند. Rem برحسب زمان تأثیر پرتو بر روی بافت زنده بیان می‌شود که معمولاً آنرا زمان تابش دهی Irradiation می‌نامند. بنابراین Rem برحسب واحد زمان (ساعت) تعریف می‌شود. واحدهای کوچکتر آن یک هزارم یا mRem ساعت است. یک راد پرتو α برابر ۲۰ راد پرتو γ یا β که برابر با ۲۰ رم (Rem) است. صد برابر Rem را به عنوان sievert با علامت اختصاری S.V. در مواردی که مقدار پرتو زیاد است به کار می‌برند.

واحد مطلق پرتوزایی تعداد تجزیه $1/0.23$ گرم رادیوم در هر ثانیه می‌باشد که عبارتست از $3/7 \times 10^{11}$ تجزیه در ثانیه.

جدول (۵-۱۴) اثر مقدار پرتوها را برحسب S.V. بر روی بدن انسان مشخص می‌کند.

مقدار پرتو اصابت نموده به بدن	علائم ابتدایی مرض	علائم بیماری بعدی	احتمال مرگ
کمتر از ۱ SV	هیچ	هیچ	هیچ
۱ تا ۲ SV	استفراغ به مدت یک شبانه روز تعداد گلبولهای سفید کمتر از ۱۵۰۰ در هر سانتیمتر مکعب می‌رسد	امکان ایجاد سرطان در مدتی بعد	صدر صد زنده ولی اگر علائم سرطان ظاهر نشود بنابه‌امکان معالجه
۲ تا ۵ SV	استفراغ در طی سه چهار روز گلبولهای سفید به کمتر از ۱۰۰۰ در هر سانتیمتر مکعب می‌رسد	عفونت مغزاستخوان آسیب دیده	امکان مرگ زیاد معالجه غیرممکن
۵ تا ۹ SV	استفراغ بدون انقطاع گلبولهای سفید به کمتر از ۵۰۰ در هر سانتیمتر مکعب می‌رسد و عدم دفاع بدن در مقابل میکروبها	خونریزی دستگاه گوارشی (معدده و روده ها) کاملاً از بین رفته	امکان مرگ بسیار زیاد معالجه بدون فایده
بیشتر از ۹ SV	علائم علائم فوق اختلالات سیستم عصبی گلبولهای سفید به صفر رسیده	علاوه بر امراض فوق سیستم عصبی از بین رفته	احتمال مرگ صدر صد معالجه غیرممکن

جدول ۵-۱۴ اثر پرتوها بر روی بدن انسان.

۱. مثلاً در مورد کبالت ^{60}Co که دو پرتو γ و γ به انرژی مجموع ۲/۵ Mev دارد و اینکه $6.2 \times 10^{13} \text{ ev}$

در جدول (۶-۱۴) مقدار پرتوهای مختلفی که از منابع مختلف به بدن ما اصابت می‌کنند گنجانده شده است به کمک این جدول می‌توان مقدار پرتوهای را که در سال به بدن ما اصابت می‌کند حساب کرد.

منابع پرتوها	مقدار پرتوها		
پرتوهای کیهانی	$2.8 \frac{mRem}{سال}$	در کنار دریاها - باید $2mRem$ بر این مقدار در هر ۱۵۰ متر افزود	محل سکونت
پرتوهای حاصل از رادیو ایزوتوپهای طبیعی که در انواع مختلف مواد تشکیل دهنده زمینی که در آن خانه داریم وجود دارند	$3.0 \frac{mRem}{در سال}$ $5.0 \frac{mRem}{در سال}$ $12.0 \frac{mRem}{در سال}$	نواحی: کج‌دار رسوبی سنگ خاراایی	
پرتوهای حاصل از رادیو ایزوتوپهای طبیعی موجود در مواد ساختمانی منازل ما	$1.0 \frac{mRem}{در سال}$ $1.0 \frac{mRem}{در سال}$ $2.0 \frac{mRem}{در سال}$	نوع منزلی که در آن زندگی می‌کنیم: خانه های چوبی خانه های آجری خانه های سنگ خاراایی	
پرتوهای مربوط به کربن ^{14}C رادیواکتیو و پتاسیم ^{40}K رادیواکتیو	$2.0 \frac{mRem}{در سال}$	مواد معدنی، گوشت و سبزی ها	غذاهایی که مصرف می‌کنیم
پرتوهای کیهانی پرتوهای x و ماورای بنفش رادیو ایزوتوپ مصنوعی پرتوهای کیهانی پرتوهای x	ساعت/ $4mRem$ سال/ $2mRem$ سال/ $2mRem$ $1mRem$ سال/ $35mRem$	هر مسافرت هوایی تلویزیون ساعت مچی یا عقربه های فلورسانت ورزش زمستانی یک هفته در سال در ۲۰۰۰ متری یک آزمایش رادیولوژی	نوع زندگی
مواد زائد راکتورها یا فرآورده های شکست اورانیم	سال/ $1mRem$ سال/ $0.1mRem$	در حاشیه در فاصله ۱۰ کیلومتری ^۱	سکونت در نزدیکی نیروگاه اتمی
مواد زائد حاصل از شکست که به طور تصادفی به خارج راکتور سرایت کرد	ساعت/ $10.0mRem$	حواشی نیروگاه اتمی حادثه دیده	مرکز اتمی نری میل آیلند
فرآورده های حاصل از شکست اورانیم بخصوص سزیم و استرانسیم و در ماههای اول حادثه، پد رادیواکتیو افراد زیادی را مبتلا به سرطان غدد تیروئیدی نمود.	بیش از هزاران Rem در شعاع ۱۸ کیلومتری نیروگاه زندگی غیرممکن و در نواحی دیگر بیشتر از $70Rem$	$2/5$ میلیون کیلومتر مربع آلوده به سزیم و $137Cs$ و $131I$ و 53 تا 3 میلیون نفر در نواحی بسر می‌بردند که رادیواکتیوینه آن بین ۵۰ تا ۴۰ کوری در کیلومتر مربع بوده است	در ۲۶ آوریل ۱۹۸۶ حادثه راکتور چرنوبیل بیش از ۵۰۰ هزار نفر آلوده، ۳۰۰ هزار نفر تحت معالجه، تعداد تلفات ۳۱ نفر. در سالهای آینده تلفات واقعی مشخص خواهد شد.

اگرهای آلوده به مواد رادیواکتیو تمام شمال اروپا را آلوده کرده بود و تا مدتها شیر و ماهیهای خود را مصرف نمی‌کردند.

معادل با ۶۲ میلیون Mev می‌باشد و با توجه به رابطه $\lambda N = A$ و نیمه عمر کبالت که $5/2$ سال است می‌توان گفت 1.6×10^6 پرتو 72 و 72 منتشره از $5/7 \times 10^{-7}$ گرم کبالت می‌تواند در هر ثانیه یک راد انرژی منتشر کند، مراجعه شود به تمرین (۱-۱۴).

مطالب شیمی و فیزیک هسته‌ای بسیار متنوع و تا حدی مشکل و از حوصله این کتاب خارج است. در این خلاصه مقدمه‌ای بسیار مختصر و بدون بسط روابط ریاضی بیان شد و برای فهم بیشتر مطالب عنوان شده، دو تمرین حل شد و چندین تمرین حل نشده در پایان داده می‌شود، اما قبل از بیان تمرینها لازم است خاطر نشان نمود که واحد پرتو زایی کوری است. یک کوری عبارتست از $3/7 \times 10^{10}$ تجزیه در ثانیه و در وضعیت ۴٪، این مقدار پرتو زایی متناسب با فعالیت ۱/۰۲۳ گرم رادیوم است. واحدهای کوچکتر عبارتند از میکروکوری و میلی کوری

$$\text{ثانیه} / \text{تجزیه} = 3/7 \times 10^7 \text{ ci} = 10^{-2} \text{ ci} = 1 \text{ mci} = \text{یک میلی کوری}$$

$$\text{ثانیه} / \text{تجزیه} = 3/7 \times 10^4 \text{ ci} = 10^{-6} \text{ ci} = \text{یک میکرو کوری}$$

تمرین (۲-۱۴) - یک نوع سنگ معدن اورانیم یک درصد وزنی ^{238}U دارد. وزن ^{226}Ra موجود در یک تن سنگ معدن چقدر است؟ فرض اینکه ^{226}Ra در حال تعادل با اورانیم می‌باشد (یعنی فعالیت یا سرعت تجزیه دو ایزوتوپ پرتوزا باهم برابر است $A_{\text{U}} = A_{\text{Ra}}$) نیمه عمر ^{238}U برابر با عمر زمین $4/51 \times 10^9$ سال و نیمه عمر رادیوم ۱۶۲۲ سال است.

حل:

$$\begin{cases} A(\text{Pu}^{239}) + A(\text{Pu}^{240}) = \frac{1/72 \times 10^4}{60} = 2/86 \times 10^6 \\ P(\text{Pu}^{239}) + P(\text{Pu}^{240}) = 1 \times 10^{-2} \text{ gr} \end{cases} \quad \text{ثانیه/تجزیه}$$

$$\begin{cases} \lambda(\text{Pu}^{239}) \cdot N(\text{Pu}^{239}) + \lambda(\text{Pu}^{240}) \cdot N(\text{Pu}^{240}) = 2/86 \times 10^6 \\ P(\text{Pu}^{239}) + P(\text{Pu}^{240}) = 10^{-2} \text{ gr} \end{cases} \quad \text{ثانیه/تجزیه}$$

دو معادله و دو مجهول وجود دارد لذا با نهادن مقادیر در دو معادله فوق وزن دو ایزوتوپ پرتوزا به دست می‌آید:

$$P(\text{Pu}^{239}) = 92/76 \times 10^{-5} \text{ gr}$$

$$P(\text{Pu}^{240}) = 7/84 \times 10^{-5} \text{ gr}$$

و از آنجا نسبت درصد ایزوتوپی آنها:

$$\text{Pu}^{239} \quad 92/76\%$$

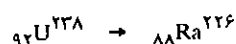
$$\text{Pu}^{240} \quad 7/84\%$$

تمرین (۴-۱۴) - فعالیت وزنه‌ای مختلفی از ایزوتوپهای زیر برابر با یک میکروکوری است. تعداد اتمهای پرتوزا و وزن هریک را برحسب میلی‌گرم تعیین کنید.

^{232}Po	^{22}Na	^{56}Mn
$T_{1/2} = 14/3 \text{ روز}$	$T_{1/2} = 15 \text{ ساعت}$	$T_{1/2} = 2/6 \text{ ساعت}$

تمرین (۲-۱۴) - یک نوع سنگ معدن اورانیم یک درصد وزنی ^{238}U دارد. وزن ^{226}Ra موجود در یک تن سنگ معدن چقدر است؟ فرض اینکه ^{226}Ra در حال تعادل با اورانیم می‌باشد (یعنی فعالیت یا سرعت تجزیه دو ایزوتوپ پرتوزا باهم برابر است $A_{\text{U}} = A_{\text{Ra}}$) نیمه عمر ^{238}U برابر با عمر زمین $4/51 \times 10^9$ سال و نیمه عمر رادیوم ۱۶۲۲ سال است.

حل:



$$\text{وزن } P(^{238}\text{U}) = 1000 \times \frac{1}{100} = 10 \text{ Kg} = 10^4 \text{ gram}$$

$$\begin{aligned} N(^{238}\text{U}) &= \frac{P \cdot N}{M} = \frac{10^4 \times 6/02 \times 10^{23}}{238} = \\ &= 2/53 \times 10^{25} \text{ اتم} \end{aligned}$$

چون رادیوم با اورانیم در حال تعادل است می‌توان نوشت:

$$A(^{238}\text{U}) = A(^{226}\text{Ra})$$

$$\lambda_{\text{U}} \cdot N_{\text{U}} = \lambda_{\text{Ra}} \cdot N_{\text{Ra}}$$

یا

$$N_{\text{Ra}}^{226} = \frac{N_{\text{U}}^{238} \cdot \lambda_{\text{U}}^{238}}{\lambda_{\text{Ra}}^{226}} = \frac{N_{\text{U}}^{238} \cdot T_{\text{Ra}}^{226}}{T_{\text{U}}^{238}}$$

$$N_{\text{Ra}}^{226} = 2/53 \times 10^{25} \times \frac{1622}{4/51 \times 10^9}$$

$$N_{\text{Ra}}^{226} = 9/099 \times 10^{18} \text{ اتم}$$

$$P_{\text{Ra}}^{226} = \frac{M \cdot N}{N} = \frac{226 \times 9/099 \times 10^{18}}{6/03 \times 10^{23}} = 3/3794 \times 10^{-2} \text{ gram}$$

یعنی هر تن سنگ معدن اورانیم محتوی ۳/۳۷۹ میلی گرم رادیوم است.

کربن حاصله از درختی تازه قطع شده و همونوع تابوت، ده تجزیه در دقیقه دارد.

$${}^{14}\text{C} \quad {}^{45}\text{Ca}$$

$$T_{1/2} = 5600 \text{ سال} \quad T_{1/2} = 160 \text{ روز}$$

تمرین (۹-۱۴) - انرژی پیوند مجموع ${}^{12}\text{C}$ را حساب کنید.

تمرین (۱۰-۱۴) - چقدر انرژی آزاد یا جذب می شود اگر دو اتم ${}^{16}\text{O}$ با یکدیگر مجتمع شوند و ${}^{32}\text{S}$ تولید نمایند؟ زیادت جرم گوگرد ۳۲ نسبت به کربن ۱۲ برابر با ۲۶/۰۱۱ - میلیون الکترون ولت و زیادت جرم اکسیژن ۱۶ نسبت به کربن ۱۲ برابر با ۴/۷۳۶ - میلیون الکترون ولت است.

تمرین (۱۱-۱۴) - انرژی لازم برای تجزیه یک اتم ${}^{12}\text{C}$ به سه اتم ${}^4\text{He}$ را حساب کنید.

تمرین (۱۲-۱۴) - ${}^{241}\text{Pu}$ مقدار ۵۲/۸۲۳ میلیون الکترون ولت اضافه بود جرم نسبت به کربن ۱۲ دارد. انرژی پیوند مجموع و انرژی پیوند هر نوکلئون آن را حساب کنید. جرم پلوتونیم چیست؟

تمرین (۱۳-۱۴) - آهن (${}^{56}\text{Fe}$) نسبت به کربن ۱۲ مقدار ۶/۰۱ - میلیون الکترون ولت نقصان جرم دارد. انرژی پیوند آن را حساب کنید. جرم دقیق ${}^{56}\text{Fe}$ چیست؟

تمرین (۵-۱۴) - در یک آزمایش هسته ای برای تهیه نوکلئید جدید، ماده به دست آمده ۱۰ تجزیه β^- در دقیقه دارد. وزن نوکلئید تهیه شده چقدر است؟ می دانیم نیمه عمر نوکلئید حاصل یک ساعت و عدد جرمی آن ۱۲۰ است.

تمرین (۶-۱۴) - اورانیم ${}^{239}\text{U}$ با نیمه عمری برابر با ۲۳/۵ دقیقه NP^{239} تولید می نماید و NP^{239} نیز با نیمه عمر ۲/۳۳ روز Pu^{239} تولید می نماید. نیمه عمر Pu^{239} معادل با $2/43 \times 10^4$ سال است. اگر یک نمونه خالص از ${}^{239}\text{U}$ ، ۱۰^{۱۰} تجزیه در دقیقه داشته باشد فعالیت و وزن پلوتونیم بعد از ۲۳/۳ روز چقدر است؟

تمرین (۷-۱۴) - ${}^{15}\text{P}^{32}$ با تجزیه β^- تبدیل به ${}^{32}\text{S}$ می شود. نیمه عمر سفر برابر با ۱۴/۳ روز است. یک کوری P^{32} بعد از یک روز چه وزنی ${}^{32}\text{S}$ تولید می نماید.

تمرین (۸-۱۴) - کربن حاصل شده از چوب تابوت یک مصری ۷/۲۶ تجزیه در دقیقه و به ازای هر گرم دارد عمر تابوت چیست؟ می دانیم

جدولهای ضمیمه ۱

جدول شماره ۱ اطلاعات ترمودینامیکی برخی از عناصر و ترکیبات در ۲۵°C

Substance	ΔH_f° (kJ/mol)	S° (J/mol K)	ΔG_f° (kJ/mol)
Aluminum			
Al(s)	0	28.3	0
Al ³⁺ (aq)	-524.7	—	-481.2
AlCl ₃ (s)	-704	110.7	-629
Al ₂ O ₃ (s)	-1676	51.0	-1577
Al ₂ (SO ₄) ₃ (s)	-3441	239	-3100
Arsenic			
As(s)	0	35.1	0
AsH ₃ (g)	+66.4	223	+68.9
As ₄ O ₆ (s)	-1314	214	-1153
As ₂ O ₅ (s)	-925	105	-782
H ₃ AsO ₃ (aq)	-742.2	—	—
H ₃ AsO ₄ (aq)	-902.5	—	—
Barium			
Ba(s)	0	66.9	0
Ba ²⁺ (aq)	-537.6	9.6	-560.8
BaCO ₃ (s)	-1219	112	-1139
BaCrO ₄ (s)	-1428.0	—	—
BaCl ₂ (s)	-860.2	125	-810.8

این جدولها از کتاب زیر اقتباس شده‌اند:

James. E. Brady, *General Chemistry*, John Wiley & Sons, 1990.

دنباله جدول شماره ۱

Substance	ΔH_f° (kJ/mol)	S° (J/mol K)	ΔG_f° (kJ/mol)
BaO(s)	-553.5	70.4	-525.1
Ba(OH) ₂ (s)	-998.22	95	-875.3
Ba(NO ₃) ₂ (s)	-992	214	-795
BaSO ₄ (s)	-1465	132	-1353
Beryllium			
Be(s)	0	9.50	0
BeCl ₂ (s)	-468.6	89.9	-426.3
BeO(s)	-611	14	-582
Bismuth			
Bi(s)	0	56.9	0
BiCl ₃ (s)	-379	177	-315
Bi ₂ O ₃ (s)	-576	151	-497
Boron			
B(s)	0	5.87	0
BCl ₃ (g)	-404	290	-389
B ₂ H ₆ (g)	+36	232	+87
B ₂ O ₃ (s)	-1273	53.8	-1194
B(OH) ₃ (s)	-1094	88.8	-969
Bromine			
Br ₂ (l)	0	152.2	0
Br ₂ (g)	+30.9	245.4	+3.11
HBr(g)	-36	198.5	-53.1
Br ⁻ (aq)	-121.55	82.4	-103.96
Cadmium			
Cd(s)	0	51.8	0
Cd ²⁺ (aq)	-75.90	-73.2	-77.61
CdCl ₂ (s)	-392	115	-344
CdO(s)	-258.2	54.8	-228.4
CdS(s)	-162	64.9	-156
CdSO ₄ (s)	-933.5	123	-822.6
Calcium			
Ca(s)	0	41.4	0
Ca ²⁺ (aq)	-542.83	-53.1	-553.58
CaCO ₃ (s)	-1207	92.9	-1128.8
CaF ₂ (s)	-741	80.3	-1166
CaCl ₂ (s)	-795.8	104.6	-748.1
CaBr ₂ (s)	-682.8	130	-663.6
CaI ₂ (s)	-535.9	143	—
CaO(s)	-635.5	39.8	-604.2
Ca(OH) ₂ (s)	-986.6	76.1	-896.6
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (s)	-4119	241	-3852
CaSO ₃ (s)	-1156	—	—
CaSO ₄ (s)	-1433	107	-1320.3
CaSO ₄ · ½H ₂ O(s)	-1573	131	-1435.2
CaSO ₄ · 2H ₂ O(s)	-2020	194.0	-1795.7
Carbon			
C(s, graphite)	0	5.69	0
C(s, diamond)	+1.88	2.4	+2.9
CCl ₄ (l)	-134	214.4	-65.3
CO(g)	-110	197.9	-137.3
CO ₂ (g)	-394	213.6	-395
CO ₂ (aq)	-413.8	117.5	-386.02

Substance	ΔH_f° (kJ/mol)	S° (J/mol K)	ΔG_f° (kJ/mol)
$H_2CO_3(aq)$	-699.65	187.4	-623.16
$HCO_3^-(aq)$	-691.99	91.2	-586.77
$CO_3^{2-}(aq)$	-677.14	-56.9	-527.81
$CS_2(l)$	+89.5	151.3	+65.3
$CS_2(g)$	+117	237.7	+67.2
$HCN(g)$	+135.1	201.8	+124.7
$CN^-(aq)$	+150.6	94.1	+172.4
$CH_4(g)$	-74.9	186.2	-50.6
$C_2H_2(g)$	+227	200.8	+209
$C_2H_4(g)$	+51.9	219.8	+68.2
$C_2H_6(g)$	-84.5	229.5	-32.9
$C_3H_8(g)$	-104	269.9	-23
$C_4H_{10}(g)$	-126	310.2	-17.0
$C_6H_6(l)$	+49.0	173.3	+124.3
$CH_3OH(l)$	-238	126.8	-166.2
$C_2H_5OH(l)$	-278	160.7	-174.8
$HCHO_2(g)$	-363	251	+335
(formic acid)			
$HC_2H_3O_2(l)$	-487.0	159.8	-392.5
(acetic acid)			
$CH_2O(g)$	-108.6	218.8	-102.5
(formaldehyde)			
$CH_3CHO(g)$	-167	250	-129
(acetaldehyde)			
$(CH_3)_2CO(l)$	-248.1	200.4	-155.4
(acetone)			
$C_6H_5CO_2H(s)$	-385.1	167.6	-245.3
(benzoic acid)			
$CO(NH_2)_2(s)$	-333.5	104.6	-197.2
(urea)			
$CO(NH_2)_2(aq)$	-319.2	173.8	-203.8
$CH_2(NH_2)CO_2H(s)$	-532.9	103.5	-373.4
(glycine)			
Chlorine			
$Cl_2(g)$	0	223.0	0
$Cl^-(aq)$	-167.2	56.5	-131.2
$HCl(g)$	-92.5	186.7	-95.4
$HCl(aq)$	-167.2	56.5	-131.2
$HClO(aq)$	-131.3	106.8	-80.21
Chromium			
$Cr(s)$	0	23.8	0
$Cr^{3+}(aq)$	-232	—	—
$CrCl_2(s)$	-326	115	-282
$CrCl_3(s)$	-563.2	126	-493.7
$Cr_2O_3(s)$	-1141	81.2	-1059
$CrO_3(s)$	-585.8	72.0	-506.2
$(NH_4)_2Cr_2O_7(s)$	-1807	—	—
$K_2Cr_2O_7(s)$	-2033.01	292.5	-1864
Cobalt			
$Co(s)$	0	30.0	0
$Co^{2+}(aq)$	-59.4	-110	-53.6
$CoCl_2(s)$	-325.5	106	-282.4
$Co(NO_3)_2(s)$	-422.2	192	-230.5

دنباله جدول شماره ١

Substance	ΔH_f° (kJ/mol)	S° (J/mol K)	ΔG_f° (kJ/mol)
CoO(s)	-237.9	53.0	-214.2
CoS(s)	-80.8	67.4	-82.8
Copper			
Cu(s)	0	33.15	0
Cu ²⁺ (aq)	+64.77	-99.6	+65.49
CuCl(s)	-137.2	86.2	-119.87
CuCl ₂ (s)	-172	119	-131
Cu ₂ O(s)	-168.6	93.1	-146.0
CuO(s)	-155	42.6	-127
Cu ₂ S(s)	-79.5	121	-86.2
CuS(s)	-53.1	66.5	-53.6
CuSO ₄ (s)	-771.4	109	-661.8
CuSO ₄ ·5H ₂ O(s)	-2279.7	300.4	-1879.7
Fluorine			
F ₂ (g)	0	202.7	0
F ⁻ (aq)	-332.6	-13.8	-278.8
HF(g)	-271	173.5	-273
Gold			
Au(s)	0	47.7	0
Au ₂ O ₃ (s)	+80.8	125	+163
AuCl ₃ (s)	-118	148	-48.5
Hydrogen			
H ₂ (g)	0	130.6	0
H ₂ O(l)	-286	69.96	-237.2
H ₂ O(g)	-242	188.7	-228
H ₂ O ₂ (l)	-187.8	109.6	-120.3
H ₂ Se(g)	+76	219	+62.3
H ₂ Te(g)	+154	234	+138
Iodine			
I ₂ (s)	0	116.1	0
I ₂ (g)	+62.4	260.7	+19.3
HI(g)	+26	206	+1.30
Iron			
Fe(s)	0	27.3	0
Fe ²⁺ (aq)	-89.1	-137.7	-78.9
Fe ³⁺ (aq)	-48.5	-315.9	-4.7
Fe ₂ O ₃ (s)	-822.2	87.4	-741.0
Fe ₃ O ₄ (s)	-1118.4	146.4	-1015.4
FeS(s)	-100.0	60.3	-100.4
FeS ₂ (s)	-178.2	52.9	-166.9
Lead			
Pb(s)	0	64.8	0
Pb ²⁺ (aq)	-1.7	10.5	-24.4
PbCl ₂ (s)	-359.4	136	-314.1
PbO(s)	-217.3	68.7	-187.9
PbO ₂ (s)	-277	68.6	-219
Pb(OH) ₂ (s)	-515.9	88	-420.9
PbS(s)	-100	91.2	-98.7
PbSO ₄ (s)	-920.1	149	-811.3
Lithium			
Li(s)	0	29.1	0
Li ⁺ (aq)	-278.6	10.3	—

دنبالہ جدول شماره ۱

Substance	ΔH_f° (kJ/mol)	S° (J/mol K)	ΔG_f° (kJ/mol)
LiF(s)	-611.7	35.7	-583.3
LiCl(s)	-408.8	59.33	-384.4
LiBr(s)	-350.3	66.9	-338.87
Li ₂ O(s)	-596.5	37.9	-560.5
Li ₃ N(s)	-199	37.7	-155.4
Magnesium			
Mg(s)	0	32.5	0
Mg ²⁺ (aq)	-466.9	-138.1	-454.8
MgCO ₃ (s)	-1113	65.7	-1029
MgF ₂ (s)	-1113	79.9	-1056
MgCl ₂ (s)	-641.8	89.5	-592.5
MgCl ₂ ·2H ₂ O(s)	-1280	180	-1118
Mg ₃ N ₂ (s)	-463.2	87.9	-411
MgO(s)	-601.7	26.9	-569.4
Mg(OH) ₂ (s)	-924.7	63.1	-833.9
Manganese			
Mn(s)	0	32.0	0
Mn ²⁺ (aq)	-223	-74.9	-228
MnO ₄ ⁻ (aq)	-542.7	191	-449.4
KMnO ₄ (s)	-813.4	171.71	-737.6
MnO(s)	-385	60.2	-363
Mn ₂ O ₃ (s)	-959.8	110	-882.0
MnO ₂ (s)	-520.9	53.1	-466.1
Mn ₃ O ₄ (s)	-1387	149	-1280
MnSO ₄ (s)	-1064	112	-956
Mercury			
Hg(l)	0	76.1	0
Hg(g)	+61.32	175	+31.8
Hg ₂ Cl ₂ (s)	-265.2	192.5	-210.8
HgCl ₂ (s)	-224.3	146.0	-178.6
HgO(s)	-90.83	70.3	-58.54
HgS(s,red)	-58.2	82.4	-50.6
Nickel			
Ni(s)	0	30	0
NiCl ₂ (s)	-305	97.5	-259
NiO(s)	-244	38	-216
NiO ₂ (s)	—	—	-199
NiSO ₄ (s)	-891.2	77.8	-773.6
NiCO ₃ (s)	-664.0	91.6	-615.0
Ni(CO) ₄ (g)	-220	399	-567.4
Nitrogen			
N ₂ (g)	0	191.5	0
NH ₃ (g)	-46.0	192.5	-16.7
NH ₄ ⁺ (aq)	-132.5	113	-79.37
N ₂ H ₄ (l)	+50.6	121.2	+149.4
NH ₄ Cl(s)	-314.4	94.6	-202.9
NO(g)	+90.4	210.6	+86.8
NO ₂ (g)	+34	240.5	+51.9
N ₂ O(g)	+81.5	220.0	+103.6
N ₂ O ₄ (g)	+9.16	304.3	+97.9
N ₂ O ₅ (g)	+11	356	+115
HNO ₃ (l)	-174.1	155.6	-79.9
NO ₃ ⁻ (aq)	-205.0	146.4	-108.74

دنباله جدول شماره ۱

Substance	ΔH_f° (kJ/mol)	S° (J/mol K)	ΔG_f° (kJ/mol)
Oxygen			
$O_2(g)$	0	205.0	0
$O_3(g)$	+143	238.8	+163
$OH^-(aq)$	-230.0	-10.75	-157.24
Phosphorus			
$P(s, white)$	0	41.09	0
$P_4(g)$	+314.6	163.2	+278.3
$PCl_3(g)$	-287.0	311.8	-267.8
$PCl_5(g)$	-374.9	364.6	-305.0
$PH_3(g)$	+5.4	210.2	+12.9
$P_4O_6(s)$	-1640	—	—
$P_4O_{10}(s)$	-2984	228.9	-2698
$H_3PO_4(s)$	-1279	110.5	-1119
Potassium			
$K(s)$	0	64.18	0
$K^+(aq)$	-252.4	102.5	-283.3
$KF(s)$	-567.3	66.6	-537.8
$KCl(s)$	-436.8	82.59	-409.1
$KBr(s)$	-393.8	95.9	-380.7
$KI(s)$	-327.9	106.3	-324.9
$KOH(s)$	-424.8	78.9	-379.1
$K_2O(s)$	-361	98.3	-322
$K_2SO_4(s)$	-1433.7	176	-1316.4
Silicon			
$Si(s)$	0	19	0
$SiH_4(g)$	+33	205	+52.3
$SiO_2(s, alpha)$	-910.0	41.8	-856
Silver			
$Ag(s)$	0	42.55	0
$Ag^+(aq)$	+105.58	72.68	+77.11
$AgCl(s)$	-127.1	96.2	-109.8
$AgBr(s)$	-100.4	107.1	-96.9
$AgNO_3(s)$	-124	141	-32
$Ag_2O(s)$	-31.1	121.3	-11.2
Sodium			
$Na(s)$	0	51.0	0
$Na^+(aq)$	-240.12	59.0	-261.91
$NaF(s)$	-571	51.5	-545
$NaCl(s)$	-413	72.8	-384.0
$NaBr(s)$	-360	83.7	-349
$NaI(s)$	-288	91.2	-286
$NaHCO_3(s)$	-947.7	155	-851.9
$Na_2CO_3(s)$	-1131	136	-1048
$Na_2O_2(s)$	-504.6	94.6	-447.7
$Na_2O(s)$	-510	72.8	-376
$NaOH(s)$	-426.8	64.5	-379.5
$Na_2SO_4(s)$	-1384.49	149.6	-1270.2
Sulfur			
$S(s, rhombic)$	0	31.8	0
$SO_2(g)$	-297	248	-300
$SO_3(g)$	-396	256	-370
$H_2S(g)$	-20.6	206	-33.6

دنباله جدول شماره ۱

Substance	ΔH_f° (kJ/mol)	S° (J/mol K)	ΔG_f° (kJ/mol)
$H_2SO_4(l)$	-813.8	157	-689.9
$H_2SO_4(aq)$	-909.3	20.1	-744.5
$SF_6(g)$	-1209	292	-1105
Tin			
$Sn(s, white)$	0	51.6	0
$Sn^{2+}(aq)$	-8.8	-17	-27.2
$SnCl_4(l)$	-511.3	258.6	-440.2
$SnO(s)$	-285.8	56.5	-256.9
$SnO_2(s)$	-580.7	52.3	-519.6
Zinc			
$Zn(s)$	0	41.8	0
$Zn^{2+}(aq)$	-153.9	-112.1	-147.06
$ZnCl_2(s)$	-415.1	111	-369.4
$ZnO(s)$	-348.3	43.5	-318.3
$ZnS(s)$	-205.6	57.7	-201.3
$ZnSO_4(s)$	-982.8	120	-874.5

جدول شماره ۲ دمای تشکیل اتمهای گازی از عناصر آنها در شرایط استاندارد

Element	ΔH_f° (kJ mol ⁻¹) ^a	Element	ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)
Group IA		Group IVA	
H	217.89	C	715
Li	161.5	Si	454
Na	108.2	Group VA	
K	89.62	N	472.68
Rb	82.0	P	332.2
Cs	78.2	Group VIA	
Group IIA		O	249.17
Be	327	S	276.98
Mg	146.4	Group VIIA	
Ca	178.2	F	79.14
Sr	163	Cl	121.47
Ba	177	Br	112.38
Group IIIA		I	107.48
B	555		
Al	329.7		

(a) تمام ارزش‌های داده شده در این جدول مثبت می‌باشند زیرا تشکیل اتمهای گازی از عناصرشان گرماگیر است.

جدول شماره ۳ انرژی پیوند متوسط

Bond	Bond Energy (kJ mol ⁻¹)	Bond	Bond Energy (kJ mol ⁻¹)
C—C	348	C—Br	276
C=C	607	C—I	238
C≡C	833	H—H	436

دنباله جدول شماره ۳

Bond	Bond Energy (kJ mol ⁻¹)	Bond	Bond Energy (kJ mol ⁻¹)
C—H	415	H—F	563
C—N	292	H—Cl	432
C=N	619	H—Br	366
C≡N	879	H—I	299
C—O	356	H—N	391
C=O	724	H—O	463
C—F	484	H—S	338
C—Cl	338	H—Si	376

جدول شماره ۴ فشار بخار آب بر حسب تابعی از دما

Temp. (°C)	Vapor Pressure (torr)	Temp. (°C)	Vapor Pressure (torr)	Temp. (°C)	Vapor Pressure (torr)	Temp. (°C)	Vapor Pressure (torr)
0	4.58	26	25.2	51	97.2	76	301.4
1	4.93	27	26.7	52	102.1	77	314.1
2	5.29	28	28.3	53	107.2	78	327.3
3	5.68	29	30.0	54	112.5	79	341.0
4	6.10	30	31.8	55	118.0	80	355.1
5	6.54	31	33.7	56	123.8	81	369.7
6	7.01	32	35.7	57	129.8	82	384.9
7	7.51	33	37.7	58	136.1	83	400.6
8	8.04	34	39.9	59	142.6	84	416.8
9	8.61	35	41.2	60	149.4	85	433.6
10	9.21	36	44.6	61	156.4	86	450.9
11	9.84	37	47.1	62	163.8	87	468.7
12	10.5	38	49.7	63	171.4	88	487.1
13	11.2	39	52.4	64	179.3	89	506.1
14	12.0	40	55.3	65	187.5	90	525.8
15	12.8	41	58.3	66	196.1	91	546.0
16	13.6	42	61.5	67	205.0	92	567.0
17	14.5	43	64.8	68	214.2	93	588.6
18	15.5	44	68.3	69	223.7	94	610.9
19	16.5	45	71.9	70	233.7	95	633.9
20	17.5	46	75.6	71	243.9	96	657.6
21	18.6	47	79.6	72	254.6	97	682.1
22	19.8	48	83.7	73	265.7	98	707.3
23	21.1	49	88.0	74	277.2	99	733.2
24	22.4	50	92.5	75	289.1	100	760.0
25	23.8					101	787.6

جدول شماره ۵ حاصلضرب انحلالی

نمک	واکنش تعادلی انحلال	K_{sp}
Fluorides		
MgF ₂	$MgF_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2F^{-}(aq)$	7.3×10^{-9}
CaF ₂	$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2F^{-}(aq)$	1.7×10^{-10}
SrF ₂	$SrF_2(s) \rightleftharpoons Sr^{2+}(aq) + 2F^{-}(aq)$	2.9×10^{-9}
BaF ₂	$BaF_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + 2F^{-}(aq)$	1.7×10^{-6}
LiF	$LiF(s) \rightleftharpoons Li^{+}(aq) + F^{-}(aq)$	1.7×10^{-3}
PbF ₂	$PbF_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2F^{-}(aq)$	3.2×10^{-8}
Chlorides		
CuCl	$CuCl(s) \rightleftharpoons Cu^{+}(aq) + Cl^{-}(aq)$	1.9×10^{-7}
AgCl	$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^{+}(aq) + Cl^{-}(aq)$	1.7×10^{-10}
Hg ₂ Cl ₂	$Hg_2Cl_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq) + 2Cl^{-}(aq)$	2×10^{-18}
TlCl	$TlCl(s) \rightleftharpoons Tl^{+}(aq) + Cl^{-}(aq)$	1.8×10^{-4}
PbCl ₂	$PbCl_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2Cl^{-}(aq)$	1.6×10^{-5}
AuCl ₃	$AuCl_3(s) \rightleftharpoons Au^{3+}(aq) + 3Cl^{-}(aq)$	3.2×10^{-25}
Bromides		
CuBr	$CuBr(s) \rightleftharpoons Cu^{+}(aq) + Br^{-}(aq)$	5×10^{-9}
AgBr	$AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^{+}(aq) + Br^{-}(aq)$	5.0×10^{-15}
Hg ₂ Br ₂	$Hg_2Br_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq) + 2Br^{-}(aq)$	5.6×10^{-23}
HgBr ₂	$HgBr_2(s) \rightleftharpoons Hg^{2+}(aq) + 2Br^{-}(aq)$	1.3×10^{-19}
PbBr ₂	$PbBr_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2Br^{-}(aq)$	2.1×10^{-6}
Iodides		
CuI	$CuI(s) \rightleftharpoons Cu^{+}(aq) + I^{-}(aq)$	1×10^{-12}
AgI	$AgI(s) \rightleftharpoons Ag^{+}(aq) + I^{-}(aq)$	8.5×10^{-17}
Hg ₂ I ₂	$Hg_2I_2(s) \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq) + 2I^{-}(aq)$	4.7×10^{-29}
HgI ₂	$HgI_2(s) \rightleftharpoons Hg^{2+}(aq) + 2I^{-}(aq)$	1.1×10^{-28}
PbI ₂	$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2I^{-}(aq)$	1.4×10^{-8}
Hydroxides		
Mg(OH) ₂	$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2OH^{-}(aq)$	7.1×10^{-12}
Ca(OH) ₂	$Ca(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2OH^{-}(aq)$	6.5×10^{-6}
Mn(OH) ₂	$Mn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 2OH^{-}(aq)$	1.2×10^{-11}
Fe(OH) ₂	$Fe(OH)_2(s) \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) + 2OH^{-}(aq)$	2×10^{-15}
Fe(OH) ₃	$Fe(OH)_3(s) \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + 3OH^{-}(aq)$	1.1×10^{-36}
Co(OH) ₂	$Co(OH)_2(s) \rightleftharpoons Co^{2+}(aq) + 2OH^{-}(aq)$	1×10^{-15}
Co(OH) ₃	$Co(OH)_3(s) \rightleftharpoons Co^{3+}(aq) + 3OH^{-}(aq)$	3×10^{-45}
Ni(OH) ₂	$Ni(OH)_2(s) \rightleftharpoons Ni^{2+}(aq) + 2OH^{-}(aq)$	1.6×10^{-14}
Cu(OH) ₂	$Cu(OH)_2(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + 2OH^{-}(aq)$	4.8×10^{-20}
V(OH) ₃	$V(OH)_3(s) \rightleftharpoons V^{3+}(aq) + 3OH^{-}(aq)$	4×10^{-35}
Cr(OH) ₃	$Cr(OH)_3(s) \rightleftharpoons Cr^{3+}(aq) + 3OH^{-}(aq)$	2×10^{-30}
Ag ₂ O	$Ag_2O(s) + H_2O \rightleftharpoons 2Ag^{+}(aq) + 2OH^{-}(aq)$	1.9×10^{-8}
Zn(OH) ₂	$Zn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2OH^{-}(aq)$	4.5×10^{-17}
Cd(OH) ₂	$Cd(OH)_2(s) \rightleftharpoons Cd^{2+}(aq) + 2OH^{-}(aq)$	5.0×10^{-15}
Al(OH) ₃	$Al(OH)_3(s) \rightleftharpoons Al^{3+}(aq) + 3OH^{-}(aq)$	2×10^{-33}
Cyanides		
AgCN	$AgCN(s) \rightleftharpoons Ag^{+}(aq) + CN^{-}(aq)$	1.6×10^{-14}
Zn(CN) ₂	$Zn(CN)_2(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2CN^{-}(aq)$	3×10^{-16}
Sulfites		
CaSO ₃	$CaSO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + SO_3^{2-}(aq)$	3×10^{-7}
Ag ₂ SO ₃	$Ag_2SO_3(s) \rightleftharpoons 2Ag^{+}(aq) + SO_3^{2-}(aq)$	1.5×10^{-14}
BaSO ₃	$BaSO_3(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + SO_3^{2-}(aq)$	8×10^{-7}

دنباله جدول شماره ۵

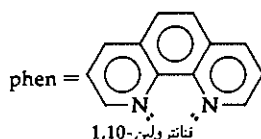
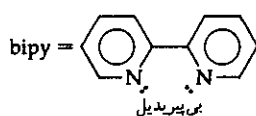
نمک	واکنش تعادلی انحلال	K_{sp}
Sulfates		
CaSO_4	$\text{CaSO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$	2×10^{-4}
SrSO_4	$\text{SrSO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+}(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$	3.2×10^{-7}
BaSO_4	$\text{BaSO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$	1.5×10^{-9}
RaSO_4	$\text{RaSO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Ra}^{2+}(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$	4.3×10^{-11}
Ag_2SO_4	$\text{Ag}_2\text{SO}_4(s) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$	1.5×10^{-5}
Hg_2SO_4	$\text{Hg}_2\text{SO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$	7.4×10^{-7}
PbSO_4	$\text{PbSO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$	6.3×10^{-7}
Chromates		
BaCrO_4	$\text{BaCrO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(aq) + \text{CrO}_4^{2-}(aq)$	2.4×10^{-10}
CuCrO_4	$\text{CuCrO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(aq) + \text{CrO}_4^{2-}(aq)$	3.6×10^{-6}
Ag_2CrO_4	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+(aq) + \text{CrO}_4^{2-}(aq)$	1.9×10^{-12}
Hg_2CrO_4	$\text{Hg}_2\text{CrO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}(aq) + \text{CrO}_4^{2-}(aq)$	2.0×10^{-9}
CaCrO_4	$\text{CaCrO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(aq) + \text{CrO}_4^{2-}(aq)$	1.0×10^{-4}
PbCrO_4	$\text{PbCrO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(aq) + \text{CrO}_4^{2-}(aq)$	1.8×10^{-14}
Carbonates		
MgCO_3	$\text{MgCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(aq) + \text{CO}_3^{2-}(aq)$	3.5×10^{-8}
CaCO_3	$\text{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(aq) + \text{CO}_3^{2-}(aq)$	9×10^{-9}
SrCO_3	$\text{SrCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+}(aq) + \text{CO}_3^{2-}(aq)$	9.3×10^{-10}
BaCO_3	$\text{BaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(aq) + \text{CO}_3^{2-}(aq)$	8.9×10^{-9}
MnCO_3	$\text{MnCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(aq) + \text{CO}_3^{2-}(aq)$	5.0×10^{-10}
FeCO_3	$\text{FeCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(aq) + \text{CO}_3^{2-}(aq)$	2.1×10^{-11}
CoCO_3	$\text{CoCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}(aq) + \text{CO}_3^{2-}(aq)$	1.0×10^{-10}
NiCO_3	$\text{NiCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+}(aq) + \text{CO}_3^{2-}(aq)$	1.3×10^{-7}
CuCO_3	$\text{CuCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(aq) + \text{CO}_3^{2-}(aq)$	2.3×10^{-10}
Ag_2CO_3	$\text{Ag}_2\text{CO}_3(s) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+(aq) + \text{CO}_3^{2-}(aq)$	8.2×10^{-12}
Hg_2CO_3	$\text{Hg}_2\text{CO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}(aq) + \text{CO}_3^{2-}(aq)$	8.9×10^{-17}
ZnCO_3	$\text{ZnCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(aq) + \text{CO}_3^{2-}(aq)$	1.0×10^{-10}
CdCO_3	$\text{CdCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+}(aq) + \text{CO}_3^{2-}(aq)$	1.8×10^{-14}
PbCO_3	$\text{PbCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(aq) + \text{CO}_3^{2-}(aq)$	7.4×10^{-14}
Phosphates		
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(s) \rightleftharpoons 3\text{Mg}^{2+}(aq) + 2\text{PO}_4^{3-}(aq)$	6.3×10^{-26}
SrHPO_4	$\text{SrHPO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+}(aq) + \text{HPO}_4^{2-}(aq)$	1.2×10^{-7}
BaHPO_4	$\text{BaHPO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(aq) + \text{HPO}_4^{2-}(aq)$	4.0×10^{-8}
LaPO_4	$\text{LaPO}_4(s) \rightleftharpoons \text{La}^{3+}(aq) + \text{PO}_4^{3-}(aq)$	3.7×10^{-23}
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(s) \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+}(aq) + 2\text{PO}_4^{3-}(aq)$	1×10^{-36}
Ag_3PO_4	$\text{Ag}_3\text{PO}_4(s) \rightleftharpoons 3\text{Ag}^+(aq) + \text{PO}_4^{3-}(aq)$	2.8×10^{-18}
FePO_4	$\text{FePO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(aq) + \text{PO}_4^{3-}(aq)$	4.0×10^{-27}
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2(s) \rightleftharpoons 3\text{Zn}^{2+}(aq) + 2\text{PO}_4^{3-}(aq)$	5×10^{-36}
$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2(s) \rightleftharpoons 3\text{Pb}^{2+}(aq) + 2\text{PO}_4^{3-}(aq)$	3.0×10^{-44}
$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2(s) \rightleftharpoons 3\text{Ba}^{2+}(aq) + 2\text{PO}_4^{3-}(aq)$	5.8×10^{-38}
Ferrocyanides		
$\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6](s) \rightleftharpoons 2\text{Zn}^{2+}(aq) + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(aq)$	2.1×10^{-16}
$\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6](s) \rightleftharpoons 2\text{Cd}^{2+}(aq) + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(aq)$	4.2×10^{-18}
$\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6](s) \rightleftharpoons 2\text{Pb}^{2+}(aq) + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(aq)$	9.5×10^{-19}

تعدادلات یونی کمپلکس	K_{form}
Halide complexes	
$Al^{3+} + 6F^- \rightleftharpoons [AlF_6]^{3-}$	6.7×10^{19}
$Al^{3+} + 4F^- \rightleftharpoons [AlF_4]^-$	2.0×10^8
$Be^{2+} + 4F^- \rightleftharpoons [BeF_4]^{2-}$	1.3×10^{13}
$Sn^{4+} + 6F^- \rightleftharpoons [SnF_6]^{2-}$	1×10^{25}
$Cu^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons [CuCl_2]^-$	3×10^5
$Ag^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons [AgCl_2]^-$	1.8×10^5
$Pb^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons [PbCl_4]^{2-}$	2.5×10^{15}
$Zn^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons [ZnCl_4]^{2-}$	1.6
$Hg^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons [HgCl_4]^{2-}$	5.0×10^{15}
$Cu^+ + 2Br^- \rightleftharpoons [CuBr_2]^-$	8×10^5
$Ag^+ + 2Br^- \rightleftharpoons [AgBr_2]^-$	1.7×10^7
$Hg^{2+} + 4Br^- \rightleftharpoons [HgBr_4]^{2-}$	1×10^{21}
$Cu^+ + 2I^- \rightleftharpoons [CuI_2]^-$	8×10^8
$Ag^+ + 2I^- \rightleftharpoons [AgI_2]^-$	1×10^{11}
$Pb^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons [PbI_4]^{2-}$	3×10^4
$Hg^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons [HgI_4]^{2-}$	1.9×10^{30}
Ammonia complexes	
$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$	1.7×10^7
$Zn^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_4]^{2+}$	7.8×10^8
$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}$	4.8×10^{12}
$Hg^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Hg(NH_3)_4]^{2+}$	1.8×10^{19}
$Co^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{2+}$	7.7×10^4
$Co^{3+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{3+}$	5.0×10^{33}
$Cd^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Cd(NH_3)_6]^{2+}$	2.6×10^5
$Ni^{2+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_6]^{2+}$	5.0×10^8
Cyanide complexes	
$Fe^{2+} + 6CN^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$	1.0×10^{35}
$Fe^{3+} + 6CN^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-}$	9.1×10^{41}
$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$	5.3×10^{18}
$Cu^+ + 2CN^- \rightleftharpoons [Cu(CN)_2]^-$	1.0×10^{16}
$Cd^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Cd(CN)_4]^{2-}$	7.7×10^{16}
$Au^+ + 2CN^- \rightleftharpoons [Au(CN)_2]^-$	2×10^{38}
Complexes with other monodentate ligands	
$Ag^+ + 2CH_3NH_2 \rightleftharpoons [Ag(CH_3NH_2)_2]^+$ methylamine	7.8×10^6
$Cd^{2+} + 4SCN^- \rightleftharpoons [Cd(SCN)_4]^{2-}$ thiocyanate ion	1×10^3
$Cu^{2+} + 2SCN^- \rightleftharpoons [Cu(SCN)_2]$	5.6×10^3
$Fe^{3+} + 3SCN^- \rightleftharpoons [Fe(SCN)_3]$	2×10^6
$Hg^{2+} + 4SCN^- \rightleftharpoons [Hg(SCN)_4]^{2-}$	5.0×10^{21}
$Cu^{2+} + 4OH^- \rightleftharpoons [Cu(OH)_4]^{2-}$	1.3×10^{16}
$Zn^{2+} + 4OH^- \rightleftharpoons [Zn(OH)_4]^{2-}$	2.8×10^{15}
Complexes with bidentate ligands^a	
$Mn^{2+} + 3 en \rightleftharpoons [Mn(en)_3]^{2+}$	6.5×10^5
$Fe^{2+} + 3 en \rightleftharpoons [Fe(en)_3]^{2+}$	5.2×10^9
$Co^{2+} + 3 en \rightleftharpoons [Co(en)_3]^{2+}$	1.3×10^{14}
$Co^{3+} + 3 en \rightleftharpoons [Co(en)_3]^{3+}$	4.8×10^{48}
$Ni^{2+} + 3 en \rightleftharpoons [Ni(en)_3]^{2+}$	4.1×10^{17}
$Cu^{2+} + 2 en \rightleftharpoons [Cu(en)_2]^{2+}$	3.5×10^{19}
$Mn^{2+} + 3 bipy \rightleftharpoons [Mn(bipy)_3]^{2+}$	1×10^6
$Fe^{2+} + 3 bipy \rightleftharpoons [Fe(bipy)_3]^{2+}$	1.6×10^{17}

دنباله جدول شماره ۶

تعدادلات یونی کمپلکس	K_{form}
کمپلکس با لیگاندهای دوردندانهای	
$Ni^{2+} + 3 \text{ bipy} \rightleftharpoons [Ni(\text{bipy})_3]^{2+}$	3.0×10^{20}
$Co^{2+} + 3 \text{ bipy} \rightleftharpoons [Co(\text{bipy})_3]^{2+}$	8×10^{15}
$Mn^{2+} + 3 \text{ phen} \rightleftharpoons [Mn(\text{phen})_3]^{2+}$	2×10^{10}
$Fe^{2+} + 3 \text{ phen} \rightleftharpoons [Fe(\text{phen})_3]^{2+}$	1×10^{21}
$Co^{2+} + 3 \text{ phen} \rightleftharpoons [Co(\text{phen})_3]^{2+}$	6×10^{19}
$Ni^{2+} + 3 \text{ phen} \rightleftharpoons [Ni(\text{phen})_3]^{2+}$	2×10^{24}
$Co^{2+} + 3C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons [Co(C_2O_4)_3]^{4-}$	4.5×10^6
$Fe^{3+} + 3C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons [Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$	3.3×10^{20}
کمپلکس با لیگاندهای دیگر	
$Zn^{2+} + EDTA^{4-} \rightleftharpoons [Zn(EDTA)]^{2-}$	3.8×10^{16}
$Mg^{2+} + 2NTA^{3-} \rightleftharpoons [Mg(NTA)_2]^{4-}$	1.6×10^{10}
$Ca^{2+} + 2NTA^{3-} \rightleftharpoons [Ca(NTA)_2]^{4-}$	3.2×10^{11}

* en = اتیلن دی آمین



$EDTA^{4-}$ = اتیلن دی آمین تترا استات

NTA^{3-} = یون نیتروتری استات $N(CH_2CO_2)_3^{3-}$

جدول شماره ۷ ثابت تفکیک اسیدها و بازهای ضعیف

اسیدهای یک پروتونی	K_a
$HC_2O_2Cl_3$	2.2×10^{-1}
تری کلرو استیک اسید (Cl_3CCO_2H)	
HIO_3	1.69×10^{-1}
یدیک اسید	
$HC_2HO_2Cl_2$	5.0×10^{-2}
دی کلرو استیک اسید (Cl_2CHCO_2H)	
$HC_2H_2O_2Cl$	1.36×10^{-3}
کلرو استیک اسید (ClH_2CCO_2H)	
HF	6.5×10^{-4}
هیدروفلوریک اسید	
HNO_2	4.5×10^{-4}
نیترو اسید	
$HOCN$	3.5×10^{-4}
سیانیک اسید	
$HCHO_2$	1.8×10^{-4}
فرمیک اسید (HCO_2H)	
$HC_3H_3O_3$	1.38×10^{-4}
لاکتیک اسید ($CH_3CH(OH)CO_2H$)	
$HC_7H_5O_2$	6.5×10^{-5}
بنزوئیک اسید ($C_6H_5CO_2H$)	

دنباله جدول شماره ۷

اسیدهای یک پروتونی		K_a		
$\text{HC}_4\text{H}_7\text{O}_2$	Butanoic acid ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$)	1.52×10^{-5}		
HN_3	Hydrazoic acid	1.8×10^{-5}		
$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	Acetic acid ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$)	1.8×10^{-5}		
$\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_2$	Propanoic acid ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$)	1.34×10^{-5}		
$\text{HC}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3$	Barbituric acid	1.0×10^{-5}		
HOCl	Hypochlorous acid	3.1×10^{-8}		
HOBr	Hypobromous acid	2.1×10^{-9}		
HCN	Hydrocyanic acid	4.9×10^{-10}		
$\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}$	Phenol	1.3×10^{-10}		
HOI	Hypoiodous acid	2.3×10^{-11}		
H_2O_2	Hydrogen peroxide	1.8×10^{-12}		
اسیدهای چند پروتونی		K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
H_2SO_4	Sulfuric acid	Large	1.2×10^{-2}	
H_2CrO_4	Chromic acid	5.0	1.5×10^{-6}	
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Oxalic acid	5.6×10^{-2}	5.4×10^{-5}	
H_3PO_3	Phosphorous acid	3×10^{-2}	1.6×10^{-7}	
H_2SO_3	Sulfurous acid	1.5×10^{-2}	1.0×10^{-7}	
H_2SeO_3	Selenous acid	4.5×10^{-3}	1.1×10^{-8}	
H_2TeO_3	Tellurous acid	3.3×10^{-3}	2.0×10^{-8}	
$\text{H}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4$	Malonic acid ($\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{H}$)	1.4×10^{-3}	2.0×10^{-6}	
$\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$	Phthalic acid	1.1×10^{-3}	3.9×10^{-6}	
$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	Tartaric acid	9.2×10^{-4}	4.3×10^{-5}	
$\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$	Ascorbic acid	7.9×10^{-5}	1.6×10^{-12}	
H_2CO_3	Carbonic acid	4.3×10^{-7}	5.6×10^{-11}	
H_3PO_4	Phosphoric acid	7.5×10^{-3}	6.2×10^{-8}	2.2×10^{-12}
H_3AsO_4	Arsenic acid	5.6×10^{-3}	1.7×10^{-7}	4.0×10^{-12}
$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	Citric acid	7.1×10^{-4}	1.7×10^{-5}	6.3×10^{-6}
بازهای ضعیف		K_b		
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	Dimethylamine	9.6×10^{-4}		
CH_3NH_2	Methylamine	3.7×10^{-4}		
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	Ethylamine	4.3×10^{-4}		
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	Trimethylamine	7.4×10^{-5}		
NH_3	Ammonia	1.8×10^{-5}		
N_2H_4	Hydrazine	1.7×10^{-6}		
NH_2OH	Hydroxylamine	1.1×10^{-8}		
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	Pyridine	1.7×10^{-9}		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	Aniline	3.8×10^{-10}		
PH_3	Phosphine	10^{-28}		

جدول شماره ۸ پتانسیل نرمال کاهش در ۲۵ C°

E° (volts)	نیمه واکنش
+ 2.87	$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-(aq)$
+ 2.08	$O_3(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O$
+ 2.00	$S_2O_8^{2-}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}(aq)$
+ 1.82	$Co^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}(aq)$
+ 1.78	$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$
+ 1.695	$MnO_4^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2H_2O$
+ 1.69	$PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2H_2O$
+ 1.63	$2HOCl(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cl_2(g) + 2H_2O$
+ 1.51	$Mn^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq)$
+ 1.49	$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4H_2O$
+ 1.47	$2ClO_3^-(aq) + 12H^+(aq) + 10e^- \rightleftharpoons Cl_2(g) + 6H_2O$
+ 1.46	$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2H_2O$
+ 1.44	$BrO_3^-(aq) + 6H^+(aq) + 6e^- \rightleftharpoons Br^-(aq) + 3H_2O$
+ 1.42	$Au^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Au(s)$
+ 1.36	$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$
+ 1.33	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O$
+ 1.28	$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 2H_2O$
+ 1.24	$O_3(g) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + 2OH^-(aq)$
+ 1.23	$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$
+ 1.20	$Pt^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Pt(s)$
+ 1.09	$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-(aq)$
+ 0.96	$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightleftharpoons NO(g) + 2H_2O$
+ 0.94	$NO_3^-(aq) + 3H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2(aq) + H_2O$
+ 0.91	$2Hg^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}(aq)$
+ 0.87	$HO_2^-(aq) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 3OH^-(aq)$
+ 0.80	$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2NO_2(g) + 2H_2O$
+ 0.80	$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$
+ 0.77	$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$
+ 0.69	$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2(aq)$
+ 0.54	$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-(aq)$
+ 0.52	$Cu^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Cu(s)$
+ 0.49	$NiO_2(s) + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Ni(OH)_2(s) + 2OH^-(aq)$
+ 0.45	$SO_2(aq) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons S(s) + 2H_2O$
+ 0.401	$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-(aq)$
+ 0.34	$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$
+ 0.27	$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-(aq)$
+ 0.25	$PbO_2(s) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons PbO(s) + 2OH^-(aq)$
+ 0.2223	$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-(aq)$
+ 0.172	$SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_3(aq) + H_2O$
+ 0.169	$S_4O_6^{2-}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}(aq)$
+ 0.16	$Cu^{2+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Cu^+(aq)$
+ 0.15	$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}(aq)$
+ 0.14	$S(s) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2S(g)$
+ 0.07	$AgBr(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Br^-(aq)$
0.00	$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$
- 0.04	$Fe^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Fe(s)$

E° (volts)	نیمہ واکنش
-0.13	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s})$
-0.14	$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{s})$
-0.15	$\text{AgI}(\text{s}) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{I}^-(\text{aq})$
-0.25	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{s})$
-0.28	$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{s})$
-0.34	$\text{In}^{3+}(\text{aq}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{In}(\text{s})$
-0.34	$\text{Tl}^+(\text{aq}) + e^- \rightleftharpoons \text{Tl}(\text{s})$
-0.36	$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
-0.40	$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{s})$
-0.44	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s})$
-0.56	$\text{Ga}^{3+}(\text{aq}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{Ga}(\text{s})$
-0.58	$\text{PbO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$
-0.74	$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{s})$
-0.76	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s})$
-0.81	$\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$
-0.83	$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$
-0.88	$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$
-0.91	$\text{Cr}^{2+}(\text{aq}) + e^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{s})$
-1.03	$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{s})$
-1.16	$\text{N}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{aq}) + 4\text{OH}^-(\text{aq})$
-1.18	$\text{V}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{V}(\text{s})$
-1.216	$\text{ZnO}_2^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s}) + 4\text{OH}^-(\text{aq})$
-1.63	$\text{Ti}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ti}(\text{s})$
-1.67	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{s})$
-1.79	$\text{U}^{3+}(\text{aq}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{U}(\text{s})$
-2.02	$\text{Sc}^{3+}(\text{aq}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{Sc}(\text{s})$
-2.36	$\text{La}^{3+}(\text{aq}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{La}(\text{s})$
-2.37	$\text{Y}^{3+}(\text{aq}) + 3e^- \rightleftharpoons \text{Y}(\text{s})$
-2.38	$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{s})$
-2.71	$\text{Na}^+(\text{aq}) + e^- \rightleftharpoons \text{Na}(\text{s})$
-2.76	$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{s})$
-2.89	$\text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sr}(\text{s})$
-2.90	$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ba}(\text{s})$
-2.92	$\text{Cs}^+(\text{aq}) + e^- \rightleftharpoons \text{Cs}(\text{s})$
-2.92	$\text{K}^+(\text{aq}) + e^- \rightleftharpoons \text{K}(\text{s})$
-2.93	$\text{Rb}^+(\text{aq}) + e^- \rightleftharpoons \text{Rb}(\text{s})$
-3.05	$\text{Li}^+(\text{aq}) + e^- \rightleftharpoons \text{Li}(\text{s})$

جدول لگاریتم طبیعی

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996

دنباله جدول لگاریتم طبیعی

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396

منابع

- Atkins, Peter. *Chimie Générale*. Paris: InterEditions, 1992.
- Ben - Aim, R., Destriau, M. *Introduction à la Cinétique Chimique*. Dunod Université Paris, 1967.
- Blain, F., Magna, J. Y. & Martin, F. Colectio Eurin, *Chimie*. Paris: Classiques Hachette, 1980.
- Blain, Faye & Martin, *Chimie*. Paris: Magnard, 1982.
- Boichot, C. J. & Faure, C. *Chimie*. Paris: Bordas, 1981.
- Bottaro, P., Cupissol, E., Lacourt, J. & Rouzaud, L., Collection Lacourt, J., *Physique*. Paris: Armand Colin, 1980.
- Bottaro, P., Cupissol, E., Lacourt, J. & Rouzaud, L., Collection Lacourt, J. *Physique*. Paris: Armand Colin, 1980.
- Bouedon, R. & Bourquard, C. *Physique*. Paris: Delagrave, 1982.
- Bourdon, R. & Bourquard, C. *Physique*. Delagrave. 1979.
- Bourdon, R. & Contestin, J. A. *Chimie*. Paris: Librairie Delagrave, 1982.
- Brady, James E. *General Chemistry, Principles & Structure*. New York: John Wiley & Sons, Fifth Edition 1990.
- Bramand, P. Faye, P. & Thomassier, G. *Physique*. Paris: Collection Eurin-Gié, Hachette, 1982.
- Bramand, P., Faye, P. & Thomassier, G. *Physique*. Collection Eurin, Paris: Classiques Hachette, 1980.
- Caratini, Roger. *L'année de la Science*. Paris: Rober Laffont, 1990.
- Champeter, Georges. *La Chimie Générale*. Paris: Presses Universitaires de France, 1958.
- Charlot, G. *Analyse Qualitative rapide*. Dunod Paris, 1966.
- Charlot, G. *Les Méthodes de la Chimie Analytique*. Paris: Masson et Cie éditeurs, 1966.
- Charlot, G. *L'Analyse Qualitative*. Paris: Masson et Cie, 1963.
- Charlot, G., Badoz, M. J., Lambling, Trémillon, B. *Les Réactions Electrochimiques*. Paris: Masson et Cie éditeurs, 1959.
- Charlot, R., Gougeon, J. & Walter, C. Collection Cros, A. *Fondements de la Physique*. Paris: Librairie Belin, 1980.
- Chatroux, S., Cotton, M., Garcon, M. *Chimie*. Paris: Scodel, 1983.
- Chatroux, S., Cotton, M., Garcon, M. *Physique*. Paris: Scodel, 1982.
- Chatroux, S., Cotton, M., Garcon, M. *Physique*. Paris: Scodel, 1982.
- Colection Blain, Faye & Martin, Magnard. *Physique*. Paris: Magnard. 1983.
- Cunnigton, A., Genest, G., Lebrun, P., Lugan, B. & Vogel, R. *Chimie*. Paris: Hatier, 1981.
- Deschamps, P. *Exercices de Chimie*. Dunod Paris, 1968.
- Didier, R. & Vento, R., Collection Lacourt, *Chimie*. Paris: Armand Colin, 1980.
- Didier, R. & Vento, R., Collection Lacourt, J. *Chimie*. Armand Colin, 1983.
- Dirand, B., Paul, J. C. & Legoix, J. *PHysique*. Paris: Bordas, 1981.
- Domage, L. *Precis de Chimie Générale et de Chimie Minérale*. Paris: Masson et Cie éditeurs, 1964.

- Durupthy A. et O., Gilles A. et G., Trinquier, A. *Physique*. Paris: Scodet, 1983.
- Dégurse, A., Rosenfeld-Gipch, L., Soulié, L. & Zemb, T. *Physique*. Paris: Hatier, 1983.
- Dégurse, A., Rosenfeld-Gipch, L., Soulié, L. & Zemb, T., *Physique De Newton...* . Paris: Hatier, 1980.
- Fay, Blain; Michaud, Martin & Le Moal, *Physique Chimie*. Paris: Magnard. 1981.
- Fontaine, G. & Jaubert, A. *Chimie*. Paris: Collection Eurin-Gié Editions Hachette, 1983.
- Fontaine, G. & Jaubert, A., Collection Eurin-Gié. *Chimie*. Paris: Editions Hachette, 1983.
- Fontaine, G., Tomasino, A., Gilles, F. & Gilles, A. ,*Chimie*. Paris: Editions Nathan, 1988.
- Garric, M. *Chimie Général*. Paris: Dunod Université, 1988.
- Gleick, James. *La théorie du Chaos*. Paris: Albin Michel, 1989.
- Guilien, R. *Les Semiconducteurs*. Paris: Presses Universitaires de France 1963.
- Harrison, Edward. *Le noir de la nuit une énigme du Cosmos*. Paris: Edition Seuil, 1990.
- Harvey, B. G. *Introduction à la physique et la Chimie Nucléaire*. Paris: Dunod , 1964.
- Harvey, K. B., Porter, G. B. *Introduction à la Chimie Physique Minérale*. Dunod Université Paris, 1967
- Hébert, Alain. Collectin Hébert, *Chimie*. Classiques 1V, 1981.
- Hébert, Alain. Collection Hébert, *Physique*. Paris: Classiques IV, 1981.
- Jacquier, R., Mamty, G., Maurin, M. Soulier, J. *Equilibres en Solution*. Dunod Université Paris, 1969.
- Keravec, R. & Le Goff, R. *Physique*. Paris: Istra, 1982.
- Kiréev, V. *Cous de Chimie Pysique*. Moscou: Editions Mir, 1968.
- Laffitte, M. *Les Bases Théoriques de la Chimie*. Gauthier-Villars Paris, 1968.
- Lee, J. D. *Précis de Chimie Minérale*. Dunod Université Paris, 1968.
- Mahan, B. H. *University Chemistry*. California: Addison-Wesley publishing Compagny, 1969, Second edition.
- Mahan, B. H. *Chimie*. Paris: Inter Editions, 1986.
- Montel, G., Lattes, A. *Introduction à la Chimie Structurale*. Dunod Université Paris, 1969.
- Moreau, C. , et, B. , Praud, L. Collection Cros, A. *Initiation a la chimie moderne*. Paris: Librairie Belin, 1980.
- Nebrosov, B. *Text-Book of General Chemistry*. Moscow: Peace publishers.
- Pannetier, G. & Souchay, P. *Chimie Générale*. Paris: Masson et Cie éditeurs, 1964.
- Rougeot, L. *Acides et Bases*. Presses universitaires de France, 1970.
- Saison, A., Allain, G., Blumeau, M., Duroc, J., Herchen, C. Meral, R. & Niard, J. *Physique*. Paris: Fernand Nathan, 1980.
- Samuel, H. Maron Carl, F. Prutton. *Principles of Physical Chemistry*. New York: The Macmillian Compagny, 1967.
- Slabaugh Theran, Wendell, H. Parsons, D. *General Chemistry*. New York: John Wiley and Sons, 1966.
- Souchay, F. *Chimie Physique, Thermodynamique Chimique*. Paris: Masson et Vie éditeurs, 1968.
- Sous la direction de Nicolas Witkowski, *L' état des sciences et des Techniques*. Paris: La Découverte, 1991.
- Tremillon, B. *Chimie Physique*. Paris: Centre de documentation universitaire, 1967.
- Wilmann, J., Pascal, Y. & Chucho, J. *Relations entre la Structure et les propriétés physiques*. Paris: Masson et Cie éditeurs, 1965.
- Zitter, Z. & Prioleaud, J. *Agrandir noir et blanc couleur*. Paris: Publication Photo-Cinéma Paul Montel, 1973.

این کتاب نتیجه سی سال تجربه، تحقیق و تدریس در فرانسه و ایران است و براساس تفهیم قدم به قدم مفاهیم تحریر شده است. نویسنده بخصوص سعی کرده کتاب راهنمای معلمین در دوره‌های نظری باشد. مثالها و مطالب عمومی آن به نحوی انتخاب شده که کار معلم را در تدریس دروس شیمی و حتی فیزیک دبیرستان آسان کند.

ابتدا نقش جهانی شیمی و اصول و قوانین شناخته شده حاکم بر جهان بیان شده، سپس نظریه اتمی ماده از آغاز تا تدوین نظریه جامع مکانیک کوانتایی شرح داده شده و به کمک آن نظریه پیوندهای شیمیایی (با توجه به تمایل طبیعی عناصر برای نیل به انرژی پایین تر) مورد مطالعه قرار گرفته است. تفاوت در حالات سه گانه ماده با در نظر گرفتن تمایل طبیعی عناصر و تمایل طبیعی دیگر، که نیل به آنترپی یا بی نظمی بالا است، تشریح شده و سپس تعادلهای شیمیایی و ارتباط بین ثابت تعادل و وضعیت تعادلی ماده و نیز واکنشهای تعادلی اکسایش و کاهش، ساختار پیلها و الکترولیز در محلولها و یا در جامدات به حالت مذاب مورد بررسی قرار گرفته است. ثابت تعادل و رابطه آن با تمایل عناصر شرکت کننده در واکنشها مورد مطالعه قرار گرفته و به کمک معادلات و روابط ریاضی سعی در تفهیم هدف نهایی جهان شده است. آن گاه به سرعت یا نظریه جنبشی و ارتباط آن با مکانیسم واکنشها پرداخته شده و سپس بخشهای نسبتاً طولانی به شیمی معدنی و شیمی آلی اختصاص یافته و در پایان شیمی و فیزیک اتمی مورد بحث قرار می‌گیرد.

نویسنده در سراسر کتاب وظیفه اصلی بشر در مقابل محیط زیست را یادآوری کرده و بخصوص به علم متکی بر بهره دهی کور و اقتصاد سرمایه داری که در حال از بین بردن محیط زیست است اشاره کرده و بر آن بوده تا وجدان علمی و مسئول نسبت به دنیایی که در آن زندگی می‌کنیم در دانشجو بیدار شود.

۳۹۰۰ تومان

ISBN 964-312-389-8



9 789643 123895

