

مبانی شیمی عمومی

تالیف: مریم بانویا ساعی



مبانی شیمی عمومی

نویسنده: مریم بانویاساتی اردکانی



تهران، ۱۳۶۹



خ انقلاب / فروردین ، پلاک ۹۲

مبانی شیمی عمومی

نویسنده: مریم بانویاساکی اردکانی

نوبت چاپ : چاپ اول - ۱۳۶۹

تیراژ : ۴۰۰۰

چاپ : چاپخانه کسری

۹	مقدمه
۱۵	* ۱. مطالعه ماده
۱۸	۱.۱. ماده وانرژی
۲۲	۱.۲. حرارت و دما
۲۵	۱.۳. مطالعه ماده
۳۳	* ۲. اتم
۳۲	۲.۱. تئوری اتمی دالتون
۳۵	۲.۲. وزن اتمی
۳۸	۲.۳. مول و عدد آوگا درو
۴۱	۲.۴. اتم قابل تقسیم
۴۷	۲.۵. کشف هسته
۴۹	۲.۶. ساختمان هسته
۵۲	۲.۷. پایداری هسته
۵۴	۲.۸. انرژی هسته
۵۹	* ۳. الکترون ها در اتمها
۵۹	۳.۱. قانون تناوبی
۶۳	۳.۲. سطوح انرژی الکترونی
۶۷	۳.۳. سطوح انرژی و جدول تناوبی
۷۵	۳.۴. توزیع احتمالی الکترون
۸۱	۳.۵. اسپین الکترون
۸۳	۳.۶. اعداد کوانتائی
۸۶	۳.۷. سمبل های الکترونی

۸۶	۳۰۸. اندازه‌های اتمی
۸۹	۳۰۹. انرژی یونیزاسیون
۹۱	۳۰۱۰. الکترون خواهی
۹۷	*۴. الکترون‌ها در مولکول‌ها
۹۸	۴۰۱. پیوندیونی
۹۹	۴۰۲. پیوند کووالانت
۱۰۴	۴۰۳. قطبی بودن پیوندها
۱۰۸	۴۰۴. الکترون‌گاتیویته
۱۱۰	۴۰۵. انرژی پیوند و جدول الکترون‌گاتیویته
۱۱۲	۴۰۶. اشباع ظرفیت
۱۱۵	۴۰۷. رزونانس
۱۱۶	۴۰۸. شکل هندسی مولکول‌ها و اوربیتال‌های هیبرید
۷	
۱۲۷	*۵. فرمول‌ها و معادلات شیمیایی
۱۲۷	۵۰۱. ساده‌ترین فرمول
۱۲۸	۵۰۲. فرمول مولکولی
۱۲۹	۵۰۳. وزن فرمولی و وزن مولکولی
۱۳۱	۵۰۴. واکنش‌های شیمیایی
۱۳۲	۵۰۵. عدد اکسیداسیون
۱۳۷	۵۰۶. اکسیداسیون - احیاء
۱۴۰	۵۰۷. معادلات شیمیایی
۱۵۱	*۶. گازها
۱۵۱	۶۰۱. حجم

۱۵۲	۶۰۲. دمسّا
۱۵۴	۶۰۳. فشار
۱۵۷	۶۰۴. قانون بویل
۱۵۹	۶۰۵. قانون چارلز
۱۶۱	۶۰۶. قانون فشارهای جزئی دالتون
۱۶۳	۶۰۷. قانون حجم‌های ترکیبی گیلوساک
۱۶۴	۶۰۸. اصل آوگادرو
۱۶۶	۶۰۹. معادله حالت
۱۶۷	۶۰۱۰. قانون پخش گراهام
۱۶۸	۶۰۱۱. حرکت براونی
۱۶۹	۶۰۱۲. تئوری جنبشی
۱۷۵	۶۰۱۳. انحراف از رفتار ایده‌آل
۱۷۷	۶۰۱۴. نیروهای جاذبه
۱۷۹	۶۰۱۵. دمای بحرانی
۱۸۴	* ۷. جامدات و مایعات
۱۸۴	۷.۱. خصوصیات جامدات
۱۸۶	۷.۲. تعیین ساختمان جامدات
۱۸۷	۷.۳. شبکه فضائی
۱۸۰	۷.۴. ساختمان‌های بلوری
۱۹۲	۷.۵. انواع جامدات
۱۹۵	۷.۶. ساختمان‌های ناقص
۱۹۶	۷.۷. انرژی شبکه
۱۹۷	۷.۸. خصوصیات مایعات
۲۰۰	۷.۹. فشار بخار تعادل
۲۰۳	۷.۱۰. نقطه جوش

- ۲۰۵ .۷.۱۱ منحنی حرارت دادن
- ۲۰۷ .۷.۱۲ منحنی سردکردن
- ۲۰۸ .۷.۱۳ فشاربخار جامدات
- ۲۱۰ .۷.۱۴ نمودار فازها
- ۲۱۵ .۸* محلول ها
- ۲۱۵ .۸.۱ انواع محلول ها
- ۲۱۷ .۸.۲ غلظت
- ۲۱۸ .۸.۳ خصوصیات محلول ها
- ۲۲۱ .۸.۴ فشار اسمزی
- ۲۲۲ .۸.۵ الکترولیت ها
- ۲۲۶ .۸.۶ حلالیت
- ۲۳۱ .۸.۷ کلوئیدها
- ۲۳۴ .۸.۸ واکنش های محلول ها
- ۲۳۴ .۸.۹ اسیدها و بازها
- ۲۳۸ .۸.۱۰ خنثی شدن
- ۲۴۰ .۸.۱۱ اسیدهای چندپروتونی
- ۲۴۰ .۸.۱۲ اکی ولان اسیدها و بازها
- ۲۴۲ .۸.۱۳ اکسیداسیون و احیاء در محلول های آبی
- ۲۴۵ .۸.۱۴ محاسبات محلول ها
- ۲۴۷ .۸.۱۵ آمفوترها
- ۲۵۲ .۹* ترمودینامیک در شیمی
- ۲۵۲ .۹.۱ انتالپی یا محتوای گرمایی
- ۲۵۴ .۹.۲ آنتروپی، انرژی آزاد و تغییرات خودبخود

۲۶۱	* ۱۰. سرعت واکنش های شیمیائی و مکانیسم آنها
۲۶۱	۱۰.۱. ماهیت مواد ترکیب شونده
۲۶۲	۱۰.۲. غلظت مواد ترکیب شونده
۲۶۶	۱۰.۳. دما
۲۶۶	۱۰.۴. کاتالیزور
۲۶۸	۱۰.۵. تئوری برخورد
۲۷۰	۱۰.۶. دیاگرام انرژی برای واکنش های شیمیائی تئوری حالت عبور
۲۷۵	* ۱۱. تعادل های شیمیائی
۲۷۵	۱۱.۱. حالت تعادل
۲۷۷	۱۱.۲. اثر جرم
۲۷۸	۱۱.۳. ثابت تعادل
۲۸۰	۱۱.۴. محاسبات تعادل
۲۸۲	۱۱.۵. تغییرات تعادل
۲۸۴	۱۱.۶. تعادل آب و PH
۲۸۸	۱۱.۷. اسیدهای ضعیف
۲۹۱	۱۱.۸. محلول های بافر
۲۹۳	۱۱.۹. تعادل های آبی مربوط به حلالیت جامدهای بیونی
۲۹۷	۱۱.۱۰. تشکیل رسوب در محلول های آبی
۲۹۸	۱۱.۱۱. تعادل های همزمان
۳۰۱	۱۱.۱۲. هیدرولیز

پیش گفتار :

شیمی عمومی زیربنای شیمی آلی است که شیمی آلی هم بنوبه خود پایه‌ای برای درک شیمی حیاتی می‌باشد. دانشجویان رشته‌های وابسته به پزشکی — بیشترین نیاز را به کاربرد اصول شیمی داشته و کمتر خواهان تئوری می‌باشند. این کتاب برای استفاده اینگونه دانشجویان نوشته شده و در آن سعی شده است که با بیان اصول پایه و قراردادن موضوعات دیگر روی این اصول، مطالبی را که برای هر دوره شیمی عمومی اهمیت دارد به صورت یک مجموعه قابل استفاده عرضه نماید.

در هر یک از فصول این کتاب مسائل مربوطه، با راه حل آنها داده شده است و برای یادگیری بیشتر با دید مسائل مشابه دانشجویان به روشی که بیشتر از $\frac{2}{3}$ از وقت مطالعه دانشجویان به حل مسائل اختصاص داده شود.

مریم بانوی ساسانی اردکانی

مقدمه :

علم‌کوش می‌کند که محیط طبیعی را برای بشر قابل فهم‌نما ید و در پی پیدا کردن جواب سئوالاتی است که در باره دنیا ی ما وجود دارد . بین تمام علوم ، شایده علم شیمی بیشتر از علوم دیگر حالت انتزاعی و جدائی داشته باشد چون معمولاً " برای عموم قابل درک نیست که شیمیدان در جستجوی پیدا کردن جواب چه سئوالاتی است . در هر نوع تجسس علمی اول باید روشن شود که سئوال چیست . در مورد شیمی تعداد معدودی توانسته اند که سئوال‌ها را در قالب صحیح در آورند . یکی از آنها Antoine Lavoisier شیمی‌دان بزرگ قرن هیجدهم است که میتوان گفت شیمی با کتاب درسی او به نسام " قوانین مقدماتی شیمی " شروع شده است . این کتاب که مقدمه تئوری اتمی است یک منبع بی نظیر است زیرا سئوالاتی در آن مطرح شده است که سایر دانشمندان را بطرف به کار بردن تئوری‌های اتمی راهنمایی کرده است . جوهر علم شیمی را در این سئوال لایوازیه میتوان دید . لایوازیه ماهیت تخمیر انگور را مورد سئوال قرار داده است . عملی که بوسیله آن شراب درست میشود . لایوازیه آنقدر این سئوال را واضح بیان کرده است که ارزش دارد آنرا عیناً " از کتابش نقل کنیم :

این عمل (تخمیر) یکی از قابل توجه‌ترین و فوق العاده‌ترین عملیاتی است که شیمی به ما معرفی میکند و ما باید بفهمیم که از کجا گاز زکربنیک آزاد شده است و هم چنین الکل قابل اشتعال تشکیل شده است و چگونه یک جسم شیرین میتواند تغییر شکل داده و به دو جسم مختلف یکی قابل احتراق و دیگری غیر قابل سوختن ، تبدیل شود . برای رسیدن به جواب این دو سئوال لازم است ابتدا موادی را که با ید تخمیرشده و محصولات حاصل از تخمیر را تجزیه کرده و ماهیت آنها را مشخص کنیم . چون در چرخه طبیعت هیچ چیز از بین نمیرود با ید بعنوان یک اصل بدیهی پذیرفت که در تمام عملیات ، مقدار ماده قبل از عمل مساوی مقدار ماده ای است که بعد از عمل بدست میآید . کیفیت و مقدار بنیادها یکسان است و فقط تغییر و تبدیل صورت میگیرد . تمام تجربیات در شیمی بر پایه این اصل بنا شده است . همیشه با ید بین بنیاد جسم مورد آزمایش و اجسام حاصله از تجزیه آن ، یک تساوی واقعی فرض کنیم . بنا بر این

چون شیره انگور، گازکربنیک والکل میدهد، میتوان گفت الکل + اسیدکربنیک = شیره انگور، بدنبال این میتوان آنچه را که در تخمیر الکلی اتفاق افتاده است، از دوره مختلف تعیین نمود. اول، با تعیین ماهیت و بنیاد جسم تخمیرشونده، دوم، با مشاهده محصولاتی که از نتیجه تخمیر حاصل شده است.

اطلاعاتی که از راه اول بدست میآید (تعیین ماهیت جسم تخمیرشونده) راهنمائی است برای نتیجه گیری دقیق در مورد ماهیت اجسام حاصل از تخمیر.

این سخنرانی لاوازیه سنگ زیربنای علم شیمی است و چندین نکته آن توجه مخصوص لازم دارد. لاوازیه "تخمیر را به عنوان چیزی که شیمی به ما عرضه میکند" توصیف میکند در شیمی اولین اولویت آن است که بتوان یک مرحله طبیعی را برای مطالعه جدا کرد. با این روش میتوان تمام طبیعت بیولوژی را به یک سری عملیات شیمیائی تجزیه نموده و هر مرحله را بطور جداگانه بررسی نمود، درست همانطور که لاوازیه در مورد تخمیر انگور انجام داد. اگر با این دید به شیمی نگاه کنیم می بینیم که شیمی یک علم مصنوعی نیست که مشکلات خودش را اختراع و بعد حل نماید. به عبارت دیگر شیمی از موضوعاتی شروع میکند که بوسیله طبیعت به ما عرضه میشود.

دومین نکته برجسته قابل توجه این است که "هیچ چیز در چرخه طبیعت از بین نمیرود" باید به عنوان یک اصل مسلم پذیرفت که در تمام عملیات مقدار ماده قبل از عمل با مقدار ماده بعد از عمل مساوی است. این جمله شالوده دیدگاه های کمی در شیمی است که به آن قانون بقا ماده گفته میشود و بر اساس آن قوانین دیگر شیمی مانند فرمولهای شیمیائی، معادلات شیمیائی و تغییرات شیمیائی بنا شده است، که اینها هم بنوبه خود منجر به محاسبات وزنی و اکنش های شیمیائی میگردد. در حقیقت لاوازیه با نوشتن اولین معادله شیمیائی و با توضیح مختصر در مورد یک عمل طبیعی (تخمیر شیره انگور) راه پیشرفت را مشخص نموده است.

از آنجا که در زمان لاوازیه شیمیدان ها کوشش میکردند که خصوصیات مشاهده شده (قبل و بعد از حین یک تغییر شیمیائی را) به خصوصیات یک ماده شناخته شده ارتباط دهند، این مطالعات منجر به تئوری های اتمی، کشف اجزاء اتم و تئوری های مختلف در مورد تغییرات این ذرات در حین یک واکنش شیمیائی گردید. تمام این تئوری ها

میبا یست با قوانین فیزیک شدیداً " تطبیق نماید . برای این اساس شیمی برای توضیح و روشن نمودن عملیات شیمیائی ، شروع به استفاده از علم فیزیک نمود . شیمی بنوبسه خود ، پایه ای برای علوم طبیعی دیگر مانند بیولوژی ، ژئولوژی و غیره است . اساس پدیده های موجود در علوم دیگر بخصوص بیولوژی را میتوان به کمک شیمی و فیزیک توضیح داد .

در طی این دوره سعی شده است که مثالهایی مورد بحث قرار گیرد که کاربرد شیمی را برای بهتر کردن محیط زندگی نشان دهد . همیشه تحقیقاتی که کاربرد عملی دارند نسبت به تحقیقاتی که کاربرد مستقیم ندارند ، ارجحیت دارند .

Louis Pasteur ، یکی از بزرگان علم اینطور میگوید " برای یک محقق هیچ لذتی بالاتر از یک کشف تازه نیست ، ولی لذت او دو برابر بر می شود وقتی که تحقیقش در زندگی روزمره کاربرد مستقیم داشته باشد " . بعضی ها عقیده دارند که مشکلات جاری محیط اطراف نتیجه کاربرد علوم است ، یک چنین طرز فکری این حقیقت را نادیده میگیرد که مشکلات وجود دارند و فقط با کاربرد صحیح علم میتوان آنها را حل نمود .

در حال حاضر قسمت بزرگی از دنیا با کمبود مواد غذایی روبرو است . چطور میتوان این مردم را تغذیه کرد ؟ حل این مشکل احتیاج به زمان دارد ، زیرا استفاده از علوم کاربرد پیشرفته ، نیاز به تعدادی افراد متخصص با زمینه علمی دارد . مشکلاتی که در اثر جمعیت بوجود آمده نه فقط به ازدیاد جمعیت های علمی بیشتر احتیاج دارد بلکه تصمیمات مسئولین در مورد کاربرد علوم نیاز به همکاری دارد که از نظر علمی آگاه و آماده باشد .



۱ از بین تمام پدیده‌های طبیعی که در طبیعت دیده می‌شود، شیمیست کدما میک را با یک انتخاب کرده و بررسی نماید؟
 قبلاً "فکرمی کردند که پدیده‌های طبیعی از دو نوع متفاوت هستند Organic که منشأ آن موجود زنده است و Inorganic که منشأ آن از مواد بی‌جان است. ولی این تقسیم‌بندی بوسیله Wohler شیمیست آلمانی در سال ۱۸۲۸ از هم پاشیده شد. Wohler در یادداشت‌های خود می‌نویسد: مخلوط کردن اسید سیانیک و آمونیاک منجر به تشکیل اوره شد، نتیجه‌ای که اصلاً انتظار نمی‌رفت، این نتیجه از این جهت قابل توجه است که مثالی است برای تولید مصنوعی یک جسم آلی. در واقع یک ماده معروف به ماده حیوانی، از مواد غیر آلی ساخته شده بود.

سابقاً اینطور فکر می‌کردند که شیمیست‌ها باید توجه خود را به دنیای معدنی معطوف کنند. ولی آزمایشات و لرنشان داد که مواد معدنی قابل تبدیل به مواد آلی هستند. برمبنای منطق لاوازیه، بنیاد مواد مشابهاست و اصول شیمی در مورد آنها یکسان بکار برده می‌شود. با وجودی که دسته‌بندی آلی و معدنی وجود دارد و هر یک دارای ویژه‌گی‌های خاص خود می‌باشند، ولی کاربرد اصول شیمی در مورد هر دوی آنها یکسان است. دنیای معدنی و دنیای بیولوژیکی هر دو مسائل مخصوص بخودشان را دارند و شیمیست با دیدن آنها را در نظر بگیرد.

با نگرش به محیط اطراف، می‌بینیم که خاک، تخته سنگ‌ها، آب و هوا هر کدام مسائل بی‌شماری را در مقابل شیمیست‌ها قرار می‌دهند. آیا تمام سنگ‌ها، علیرغم اختلافات قابل ملاحظه‌ای که در رنگ، نوع بلور و میزان سختی دارند، از اصول مشابهی پیروی می‌کنند که اطلاع از آن اصول ما را به شناخت منشأ زمین‌ها بت نماید؟ و با لاتر از آن، شیمی با بکار بردن این اصول باعث بهتر شدن زندگی در روی زمین می‌شود.

شیمی به سؤالات افراد کنجکاو در مورد جزئیات آن از این قبیل نیز پاسخ می‌دهد: چرا غارهای آهکی دارای استالاکتیت‌ها و استالاکمیت‌های تماشاگر هستند؟ چرا بعضی از

مواد معدنی در آب حل می شوند و در نتیجه با باران شسته شده و وارد اقیانوس می شوند ، در حالی که مواد معدنی دیگر در آب حل نمی شوند؟ چرا بعضی از مواد معدنی رنگ هنای درخشانی دارند؟ چرا بعضی از فلزات حرارت و الکتریسیته را هدایت می کنند ، در حالی که مواد معدنی که این فلزات از آنها استخراج می شوند ، هادی حرارت و الکتریسیته نیستند؟ چرا مواد طبیعی مثل گرافیت و الماس با وجودی که ترکیب شیمیایی یکسان دارند ، آنقدر با هم اختلاف دارند که گرافیت نرم و هادی الکتریسته است در حالی که الماس سخت ترین ماده طبیعی است و جزء ضعیف ترین رساناها می باشد .

بطور مشابه ، هوا و آب همسئولات بیشماری را عرضه می کنند ؛ طبیعت فیزیکی هوا چگونه است که به آسانی فشرده می شود و مواد دیگر برآحتی در آن نفوذ می کنند؟ چرا باعث زنگ زدن آهن می شود؟ چرا دردهای خیلی پائین مایع می شود؟ و چرا برای زندگی ضروری است؟

بطور مشابه ، چرا آب بسیاری از مواد را در خودش حل می کند؟ در طبیعت آب چه چیزی وجود دارد که حجم آن در اشریح زدن زیاد می شود و روی آب شناور می ماند؟ چرا قدرت پاک کنندگی آب بوسیله یون زیاده می شود؟ چرا قدرت پاک کنندگی آبی که به آب سخت معروف است در اثر ما بون زیاده نمی شود؟ چگونه میتوان سختی آب را گرفت؟ چرا آب با حل کردن بعضی از مواد محلول های اسیدی بوجود می آید؟

با لاترا زهمه کنجکای بشر با عث می شود که سئوالات شیمیایی در مورد اصل و ادامه موجودیت بنما یید . چگونه بدن انسان غذا را به انرژی تبدیل میکند؟ نقش شیمی در انتقال صفات ارثی از یک نسل به نسل دیگر چیست؟ اگر خورشید منبع انرژی ما است ، منبع انرژی خورشید چیست؟ چگونه انرژی خورشید به غذا سوخت تبدیل می شود؟ تمام این سئوالات و سایر سئوالات مشابه ، اساس مطالعه شیمی را تشکیل می دهد . اصولاً کنجکای ذاتی بشر سهم بزرگی در توسعه علم دارد . در پیدا کردن جواب سئوالات ، شیمیدان ها از یک طرف با ید دلائل قاطع بدست آورند و از طرف دیگر ، اطلاعاتشان را بکار ببرند تا نتایج عملی بدست آید . در این مسیر گاهی اوقات هدف اصلی از نظر دور می شود و این

شاید بی منفعت‌هم‌نباشد، چون گاهی اوقات درک بعضی از سنوالات که به‌ظاهر آسان می‌آید، آنقدر پیچیده است که توانائی محقق را زیاده‌تر می‌کند. عاقبت از مشکلات پیچیده طبیعت راه‌های مناسبی پیگیری می‌شود تا به اصول ساده فیزیکی برسد. پیگیری چنین راه‌هایی تجربیات بشر را کامل می‌کند و نقش شیمی در عرضه کردن این راه‌هاست. چون این راه‌ها نهایتاً "به اصول فیزیکی می‌رسد. ما ابتدا این اصول را مورد بحث قرار می‌دهیم.

دسته‌بندی پدیده‌های مشابه و تعمیم آنها اولین قدم در توسعه علم و درک علت آنهاست. مثلاً "وقتی طرز کار یک میزان حرارت را می‌بینیم که با بالا رفتن دما، حجم ما بی‌درون آن زیاد می‌شود. چون مواد دیگری را هم که می‌شناسیم با بالا رفتن دما، حجمشان زیاد می‌شود. بنا بر این، این پدیده‌ها مانند پدیده‌های مشابهی است که از تجربیات قبلی داریم و تعجب آور نیست. البته باید در نظر داشت که دسته‌بندی پدیده‌های مشابه، علت واقعی را تفسیر نمی‌کند و فقط شباهت ظاهری را نشان می‌دهد، در علم، عمومیت دادن‌ها یعنی که رفتار طبیعی را توصیف نماید " قانون " نامیده می‌شود.

چون قوانین طبیعی، توصیف مشاهدات است، ممکن است بصورت عبارات توصیفی و یا فرمول‌های ریاضی بیان شود. و تفاوت این قوانین، با قوانین وضع شده بدست بشر در این است که قوانین طبیعی قابل تغییر نیستند در حالی که قوانین وضع شده توسط بشر ممکن است بی‌اعتبار شوند. زیرا قوانین وضع شده توسط بشر، لزوماً منع انجام عملی را تا کید نمی‌کند، بنا بر این ممکن است با تغییر زمان تغییر نماید. در علم " استثناء قانون نیست " یعنی بایک مورد استثنائی نمی‌شود قانونی را ثابت کرد. یک مثال آشنا از یک قانون طبیعی، قانون جاذبه است. مثال دیگر، که ممکن است با آن کمتر آشنا باشید، قوانین مربوط به رفتار گازها است. مثلاً " این قانون که تمام گازها می‌توانند فشرده شوند و قانون Boyle که می‌گوید: حجم گازها نسبت عکس‌دارد با فشاری که بر آن وارد می‌شود. قانون Boyle یا قانون جاذبه هیچ دلیلی برای این رفتار طبیعی ارائه نمی‌دهد. بلکه فقط، چگونگی رفتار را توصیف می‌کند.

وقتی مشاهدات به صورت یک قانون خلاصه شد، دانشمندان باید در جستجوی پیدا کردن علت این رفتار ریاضی باشند. مثلاً، چرا تمام گازها قابل فشرده شدن هستند؟ در این هنگام محقق، از مشاهدات دور شده و شروع به حدس زدن مینماید. در مورد قابلیت فشرده شدن گازها، فرض بر این است که تمام گازها از ذرات بسیار ریز (که با آنها مولکول گفته میشود) تشکیل شده اند، و بین مولکولها فضای نسبتاً زیادی وجود دارد. وقتی یک گاز فشرده شود، مولکولها با فشار به یکدیگر نزدیکتر میشوند.

این الگو، یک تئوری است. بطور کلی هر تئوری، دلیل رفتار مشاهده شده را بر حسب یک مدل ساده که خصوصیات مشاهده دارد، بیان میکند. بدین ترتیب حقایق مشاهده شده تفسیر میگردد. از آنجا که تئوری ساخته فکر بشر است، مضمون از خطا نیست، ممکن است با گذشت زمان و در اثر تجربیات بیشتر، یک تئوری تغییر نماید و یا کاملاً رد شود.

همینکه یک مدل که جوابگوی چند مشاهده است طرح شد. از روی آن ممکن است در مورد مواردی که هنوز تحقیق نشده است، پیشگویی‌هایی نمود و تجربیات جدیدی انجام داد تا ارزش مدل، آزمایش شده و حقایق تازه‌ای روشن گردد. بنا بر این تئوری‌ها به عنوان محرک رشد علم بکار میروند.

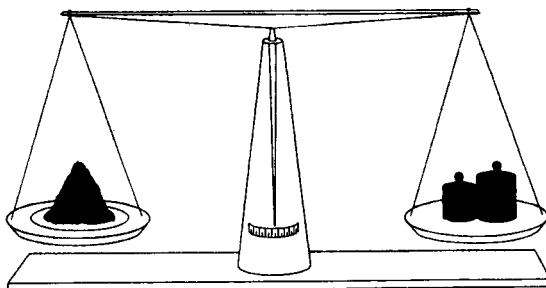
۱۰۱. ماده و انرژی

عالم طبیعی که شامل موجودات زنده است کلاً از ماده و انرژی تشکیل شده است. که ایندو با هم، پایه و اساس تمام پدیده‌های موجود میباشند. معمولاً ماده اینطور تعریف میشود:

چیزی که جرم دارد و فضا را اشغال میکند. جرم تمام یک جسم ساکن را برای باقی ماندن در حالت سکون و تمام پیل یک جسم متحرک را برای ادامه حرکت توصیف میکنند. مثلاً، یک سنگ سخت ترا یک مهره حرکت میکند و مشکل ترنیز متوقف میشود. جرم سنگ زیاده ترا مهره است. جرم یک جسم را میتوان با اندازه گیری وزن آن تعیین نمود. وزن نیروی است که جسم با آن بطرف زمین کشیده میشود. چون نیروی جاذبه در تمام

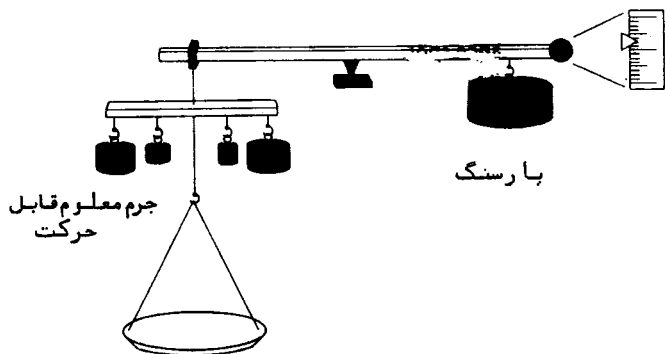
نقاط سطح زمین یکسان نیست . به همین جهت وزن یک جسم مقداری ثابتی نیست . مثلاً " جرمی که در پاناما $1/000000$ پوندوزن دارد ، در ایسلند $1/00412$ پوندوزن دارد . در نتیجه جرم یک جسم ، ثابت است و با دانستن وزن آن جسم و دانستن نیروی جاذبه زمین در آن نقطه تعیین میشود .

به هر حال ، چون جرم یک جسم ثابت است ، از مقایسه وزن آن با وزن یک جسم مشخص ، میتوان جرم جسم را تعیین نمود . این مقایسه بوسیله یک ترازوی شیمیائی شکل ۱-۱ و شکل ۱-۲ انجام میگردد .



ش. ۱-۱ ترازوی دوکفه‌ای

شکل ۱-۱ یک نوع کلاسیک ، ترازوی دوکفه‌ای را نشان میدهد که جرم مجهول را در یک کفه قرار داده و یک جرم معین در کفه مقابل قرار میدهند تا جایی که بین دو کفه موازنه برقرار گردد . یک راه مشابه ، مقایسه جرمها که کمتر قابل رویت است استفاده از ترازوی مدرن یک کفه‌ای است . شکل ۱-۲ .



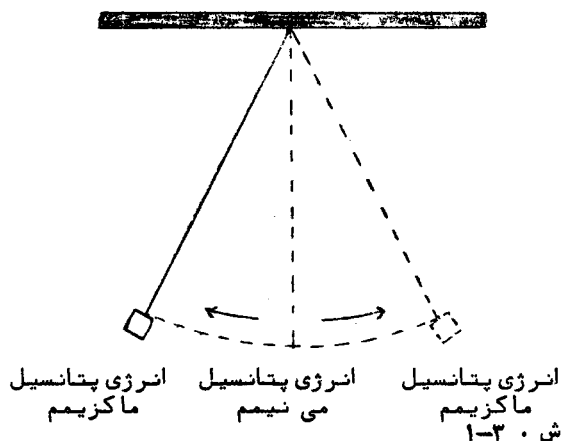
ش. ۱-۲ ترازوی شیمیائی یک کفه‌ای

در این ترازوها ، پارسنگ دقیقاً " معادل جرم معلوم قابل حرکت با ضافه کفه

خالی است . به همین دلیل وقتی یک جرم مجهول در کفه قرار داده شود ، باید به همان اندازه از جرم معلوم برداشته شود ، تا موازنه برقرار شود . در نتیجه ، جرم مجهول مساوی است با جرم معلوم برداشته شده .

انرژی معمولاً "بعنوان قابلیت انجام کار تعریف میشود . کار یعنی حرکت دادن ماده در مقابل یک نیرو . هر چیزی که قادر باشد یک ماده را از یک محل به محل دیگر حرکت بدهد ، دارای انرژی است . این انرژی ممکن است Kinetic (جنبشی) یا Potential (پتانسی) باشد . کلمه Kinetic از لغت یونانی Kinein به معنی حرکت آمده است و انرژی جنبشی ، انرژی موجود در یک جسم متحرک است . مقدار انرژی جنبشی معادل نصف جرم ضربدر مجذور سرعت آن است ، $\frac{1}{2} ms^2$. انرژی پتانسیل ، انرژی ذخیره شده در وجود یک جسم ، بدلیل موقعیت آن نسبت به سایر اجسام است و بدلیل حرکت جسم نیست .

در هر سیستم ، انرژی کل موجود در سیستم ، قسمتی از نوع انرژی جنبشی و قسمتی از نوع انرژی پتانسیل است . یک پاندول متحرک مثال خوبی از تبدیل مداوم این دو نوع انرژی به یکدیگر است . شکل ۱-۳ .



در نقطه پائین سرعت آن حداکثر است و در نتیجه انرژی جنبشی آن ماکزیمم است و انرژی پتانسیل آن می نیمم است . در انتهای تاب سرعت صفر است و تمام

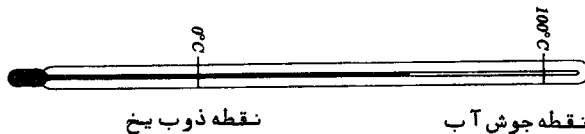
انرژی تبدیل به انرژی پتانسیل شده است .

فرم‌های دیگر انرژی جنبشی و پتانسیل عبارت است از: حرارت ، نور ، صوت ، انرژی الکتریکی و انرژی شیمیایی . اینها هم می‌توانند به یکدیگر تبدیل شوند و معمولاً این تبدیل‌ها قابل رویت است . مثلاً ، انفجار و جرقه‌های آتش که با بعضی از واکنش‌های شیمیایی همراه است ، نشان می‌دهد که قسمتی از انرژی شیمیایی ، به انواع دیگر انرژی از قبیل ، حرارت ، نور و صوت تبدیل می‌شود . در تغییر فرم انرژی ، مقدار کل انرژی ثابت است . و این موافق با قانون بقای انرژی است که می‌گوید : " کل انرژی جهان ثابت است " . این قانون که جامع‌تر از قانون بقای جرم است ، پایه و اساس ترمودینامیک را تشکیل می‌دهد .

در یک واکنش شیمیایی ، تبدیل یک جسم به جسم دیگر معمولاً با تغییر انرژی پتانسیل جسم همراه است . این تغییر انرژی قابل رویت است ، چون با آزاد شدن و یا جذب انرژی جنبشی به فرم حرارت همراه است . اگر حرارت آزاد شود ، واکنش را **exothermic** گویند و اگر حرارت از محیط اطراف گرفته شود ، واکنش را **endothermic** گویند . معمولاً در مورد واکنش‌هایی که خود به خود پیش می‌روند ، تصور غلطی وجود دارد و فکر می‌کنند که لزوماً باید مقدار انرژی پتانسیل آن کاهش پیدا کند و واکنش باید **exothermic** باشد . در صورتیکه اینطور نیست و واکنش‌های **endothermic** وجود دارند که خود بخود پیش می‌روند . چطور یک جسم می‌تواند خود بخود از یک سطح انرژی پائین تر به سطح انرژی بالاتر برود؟ مطمئناً" برای این که این تغییر خود بخود صورت بگیرد ، عوامل دیگری ، علاوه بر انرژی موثرند ، که در فصل‌های آینده با این عوامل آشنا می‌شویم . در حال حاضر مهم این است که نقش تغییرات انرژی را در واکنش‌های شیمیایی بشناسیم .

اغلب در مفهوم حرارت و دما اشتباه میشود. حرارت، مقدار انرژی است و قابل اندازه گیری میباشد. در حالیکه، درجه حرارت یا دما، شدت گرما را توصیف میکند. فرق حرارت و دما با این مثال روشن میشود. یک کبریت روشن و یک آتش بزرگ هر دو میتوانند دارای یک دما باشند. اما مطمئناً "مقدار حرارت یک آتش بزرگ خیلی بیشتر از مقدار حرارت کبریت است. با یک مثال دیگر این اختلاف روشن ترمیشود، یک فنجان آب و یک وان پر از آب را در نظر بگیرید. با یک مقدار معین حرارت، دمای یک فنجان آب بیشتر از دمای یک وان آب با لامیروود.

دما را اینطور نیز میتوان تعریف نمود، خصوصیتی که جهت جریان گرماتعیین میکند. چون همیشه گرما از یک جسم با دمای بیشتر به طرف یک جسم با دمای کمتر جریان پیدا میکند. از نظر کیفی، جسم گرم دمای بالاتر و جسم سرد دمای پایین تر دارد. از نظر کمی، دما را میتوان با استفاده از این واقعیت که بیشتر اجسام در گرما منبسط میشوند، اندازه گرفت. دماسنج جیوه ای یک وسیله برای اندازه گیری دما است، که اساس کار آن بریاد شدن حجم جیوه در اثر بالا رفتن درجه حرارت میباشد.



ش. ۱-۴ درجه بندی Celsius روی دماسنج جیوه ای

هما نظر که در شکل ۱-۴ نشان داده شده است، قسمت حباب حاوی حجم بزرگی از جیوه است و به لوله موئین متصل است، حجم لوله موئین خیلی کمتر از حجم حباب است به همین جهت یک انبساط کوچک جیوه باعث یک حرکت بزرگ جیوه در لوله موئین میشود.

یکی از دماسنج‌هایی که معمولاً مورد استفاده قرار میگیرد، درجه Celsius است. درجه بندی آن به این ترتیب است که دماسنج را در داخل یخ در حال آب شدن قرار

میدهند و محل ایستادن جیوه را $^{\circ}\text{C}$ علامت میگذارند. بعددما سنج را در آب جوش قرار داده، در نتیجه جیوه در اثر گرما منبسط شده و در لوله موئین حرکت میکند و در یک نقطه جدید می ایستد، این نقطه را 100°C علامت میگذارند، فاصله بین این دو نقطه را به 100 قسمت مساوی تقسیم میکنند، به درجه Celsius اغلب درجه Centigrade گفته میشود. اختلاف درجه سانتیگراد با درجه دیگری که به Fahrenheit معروف است در این است که در درجه فارنهایت نقطه ذوب یخ را 32 و نقطه جوش آب را 212 انتخاب کرده و فاصله بین این دو نقطه را به 180 قسمت مساوی تقسیم کرده اند. برای تبدیل درجه فارنهایت به درجه سانتیگراد، باید از درجه فارنهایت خوانده شده، عدد 32 را کم کرده و نتیجه را در $\frac{5}{9}$ ضرب کنیم.

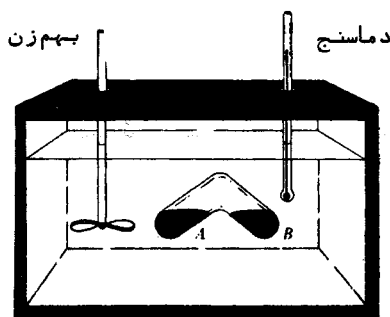
مشکل مشابهی نیز در مورد واحدهای اندازه گیری مقدار گرما به کار میروند، وجود دارد. از قدیم، شیمیست‌ها و بیولوژیست‌ها واحد کالری (Calorie) را بکار میبردند. این واحد مقدار گرمائی است که دمای یک گرم آب را یک درجه سانتیگراد افزایش دهد. سوختن یک کبریت تقریباً 500 کالری گرما آزاد میکند گاهی اوقات راحت تر است که کیلوکالری بکار رود، کیلوکالری، همانطور که از اسمش پیدا است برابر 1000 کالری است و اغلب بصورت Kcal نوشته میشود و واحدی که در تغذیه به کالری بزرگ معروف است، در واقع کیلوکالری است.

کالری واحدی است که از قدیم بکار میبرفته است و بر اساس توافق بین المللی واحد حرارتی دیگری جانشین کالری گردیده است، این واحد جدید Joule برای این حقیقت تا کید میکند که حرارت یک نوع انرژی است. یک ژول که بر مبنای انرژی مکانیکی تعریف شده است، مقدار انرژی مورد نیاز است که بتوانند یک گرم یک کیلوگرمی را از حالت ساکن تا مسافت یک متر در یک ثانیه از زمان حرکت دهد. یک ژول معادل $0/2390$ کالری است. (یک کالری $4/184$ ژول است).

آنچه که خیلی اهمیت دارد، این است که، ژول قابلیت انجام کار را اندازه گیری

میکنند. انرژی ممکن است در راه‌های مختلف بگردد، مثلاً، شتاب دادن به یک ماده بلند کردن یک جسم یا گرم کردن آب. برای مثال، یک ژول می‌تواند دمای یک قطره آب را 5°C بالا ببرد.

مقدار حرارتی که لازم است تا دمای یک گرم جسم را یک درجه سانتی‌گراد بالا ببرد، یکی از خصوصیات اختصاصی مواد است و به ظرفیت حرارتی (heat capacity) معروف است. برای آب $4/184$ ژول مورد نیاز است تا دمای یک گرم آب، یک درجه سانتی‌گراد بالا رود. برای مواد دیگر مقدار حرارت مورد نیاز متفاوت است. مقادیر برای بعضی از فلزات عبارت است از: گرم/درجه/ژول $0/904$ برای آلومینیوم، گرم/درجه/ژول $0/286$ برای مس، گرم/درجه/ژول $0/128$ برای طلا، گرم/درجه/ژول $0/452$ برای آهن. به طریق تجربی و با استفاده از یک کالریمتر شکل ۵-۱، می‌توان مقدار حرارتی را که در یک واکنش شیمیایی آزاد می‌شود و یا از محیط گرفته می‌شود، اندازه گرفت.



ش. ۵-۱ نمای یک کالریمتر

هما‌نطور که در شکل ۵-۱ نشان داده شده است، این نوع کالریمتر، از یک محفظه عایق که در آن جرم معینی آب قرار دارد تشکیل شده است. در داخل آب، ظرفی که در آن واکنش انجام می‌شود، یک دماسنج و یک بهم‌زن قرار دارد. اساس کار کالریمتر بر تغییر دمای آب در اثر واکنش قرار دارد.

فرض کنید که واکنش A با B گرمازا است، بنابراین هنگامی که A و B مخلوط شوند، حرارت آزاد می‌شود، حرارت آزاد شده را آب موجود در کالریمتر می‌گیرد. (ظرف واکنش طوری ساخته شده است که با وارونه کردن ظرف A و B مخلوط می‌شوند.)

اندازه گیری دمای آب قبل و بعد از واکنش، از دیا دمای یک جرم مشخص آب را به ما میدهد. چون $4/184$ ژول حرارت لازم است تا دمای یک گرم آب یک درجه سانتی گراد بالا رود، بنا بر این با دانستن جرم آب و تغییر دما، میتوان مقدار کل انرژی آزاد شده را بر حسب ژول اندازه گرفت:

$$+x+x+x+x+x+x+x+x+x+x$$

مثال ۱:

یک نمونه فلز به وزن 400 گرم را تا $96/5^{\circ}\text{C}$ حرارت داده و درون یک کالریمتر محتوی 2000 گرم آب 20°C انداخته شده است. درجه حرارت نهائی کالریمتر $21/5^{\circ}\text{C}$ است، ظرفیت حرارتی فلز را تعیین کنید.

$$\text{تغییر دمای آب} = 21/5 - 20 = 1/5^{\circ}\text{C}$$

$$\text{ژول} = (\text{گرم} \cdot \text{درجه} / \text{ژول}) (4/184) (1/5^{\circ}\text{C}) (\text{گرم} \cdot 2000) = \text{مقدار حرارت جذب شده توسط آب}$$

$$\text{تغییر دمای فلز} = 96/5 - 21/5 = 75^{\circ}\text{C}$$

$$\text{گرم} \cdot \text{درجه} / \text{ژول} = \frac{\text{ژول}}{75^{\circ}\text{C} \times 400 \text{ گرم}} = 0/42$$

$$+x+x+x+x+x+x+x+x+x+x$$

۱۰۳. مطالعه ساده

مفاهیم حرارت و انرژی در شیمی از اهمیت بسیار برخوردار میباشند، چون به شناخت ماهیت و تغییرات ماده کمک میکنند. باید ببینیم که مطالعه موادی را که دنیای ما از آن ها ساخته شده است را از کجا باید شروع کرد؟

در انتخاب یک نمونه از طبیعت اول لازم است که مطمئن شویم که آن یک ماده خالص است یعنی فقط یک سری خصوصیات را دارا باشد. ولی معمولاً اینطور نیست. مثلاً یک نمونه گرانیت از سه فاز مختلف تشکیل شده است که هر یک خصوصیات مختلفی نشان میدهند. این سه فاز عبارتند از: کوارتز، فلدسپار و میکا. به اجسامی مانند گرانیت که از بیش از یک فاز تشکیل شده اند هتروژن گفته میشود و برای مطالعه مولی اینگونه نمونه ها، باید ابتدا فازها را از یکدیگر جدا نموده و هر فاز را جداگانه مطالعه نمود. در مورد گرانیت، با استفاده از یکی از خصوصیات فیزیکی این سه فاز میتوان جدا نمود.

این خصوصیت فیزیکی دانسیته یا جرم یک واحد حجم است. دانسیته کوارتز $2/6 \text{ g/cm}^3$ ، دانسیته فلدسپار $2/59 \text{ g/cm}^3$ ، و دانسیته میکا $2/74 \text{ g/cm}^3$ است. از به هم زدن مخلوط خوب ساخته شده گرانیت با یک ما یع با دانسیته $2/68 \text{ g/cm}^3$ ، میکا که دانسیته اش از بقیه زیادتر است، ته نشین شده و از فلدسپار و کوارتز که دانسیته کمتری دارند جدا میگردد. این دوروی ما یع شناور میشوند و میتوان آنها را از روی ما یع گرفت.

وقتی که فاهای هموزن جدا شدند (دقت کنید که تمام ذرات جداگانه کوارتز، روی هم یک فاه حساس می آیند چون تمام ذرات جداگانه کوارتز، یک سری خصوصیات مشابه دارند)، با ید دقیقاً "خصوصیات و ترکیب فاه مشخص گردد. چون تعداد مواد شیمیائی هموزن بی نهایت زیاد است، بنا بر این تعداد دبیشماره از این سری خصوصیات و ترکیبات وجود دارد. برای اینکه بتوان مواد هموزن را دسته بندی نمود، با ید آنها را به ساده ترین اجزاء تشکیل دهنده، تجزیه نمود. این ایده که میتوان مواد را به اجزاء ساده تر تجزیه نمود، خیلی قدیمی است و مدت ها عقیده بر آن بود که تمام مواد از چند عنصر (یک زمانی میگفتند ۴ عنصر) تشکیل شده اند. در مورد سه فاه مختلف گرانیت، هیچ یک از فاه، ساده ترین جزء تشکیل دهنده نیستند و هر یک از فاه را میتوان به اجزاء ساده تری تجزیه نمود. ساده ترین این سه فاه، کوارتز است که از دو جزء سیلیسیم و اکسیژن تشکیل شده است. فلدسپار را میتوان به پتاسیم، آلومینیوم، سیلیسیم و اکسیژن تجزیه نمود و میکا به پتاسیم، آلومینیوم، سیلیسیم، اکسیژن و هیدروژن تجزیه میشود. به دلیل این که این مواد را نمیتوان به مواد شیمیائی ساده تر تجزیه نمود به آنها element یا عنصر گفته میشود. در حال حاضر، تمام مواد دبیشمار موجود در دنیا و یا به عبارت دیگر، تمام جهان از ۱۰۵ عنصر تشکیل شده است. بنا بر این با کاهش تمام مواد که نمایانگر مواد مختلف دبیشمار هستند به فقط بیش از ۱۰۰ عنصر، مطالعه شیمی اصولی و عملی میگردد. در ساده نویسی که توسط شیمیست ها بکار میرود هر یک از عناصر با علامتی که یا حروف و یا ترکیبی از حروف اسم عناصر است، مشخص میشود. این سمبل میتواند فقط حرف اول اسم عنصر باشد، مثل H برای هیدروژن و

و یا O برای اکسیژن و N برای نیتروژن و C برای کربن . وقتی که دو یا چند عنصر حرف اول نامشان یکی است ، برای مشخص کردن عنصر حرف دوم نام نیز اضافه میشود ، مثل Ni برای نیکل ، Ne برای نئون و Nb برای نیوبیوم . گاهی اوقات سمبل عنصر از نام عنصر به زبان دیگر گرفته میشود . مثل K که سمبل پتاسیم است و از نام لاتین Kalium گرفته شده است . کلمه Kalium از ریشه عربی کلمه quili به معنی خاکستر آمده است . بنابراین سمبل K این حقیقت را نشان میدهد که خاکستر نباتات از پتاسیم غنی میباشد . بطور مشابه سمبل Na برای سدیم از ریشه لاتین Natrium نشان میدهد که سدیم در مواد معدنی طبیعی (nitre) وجود دارد .

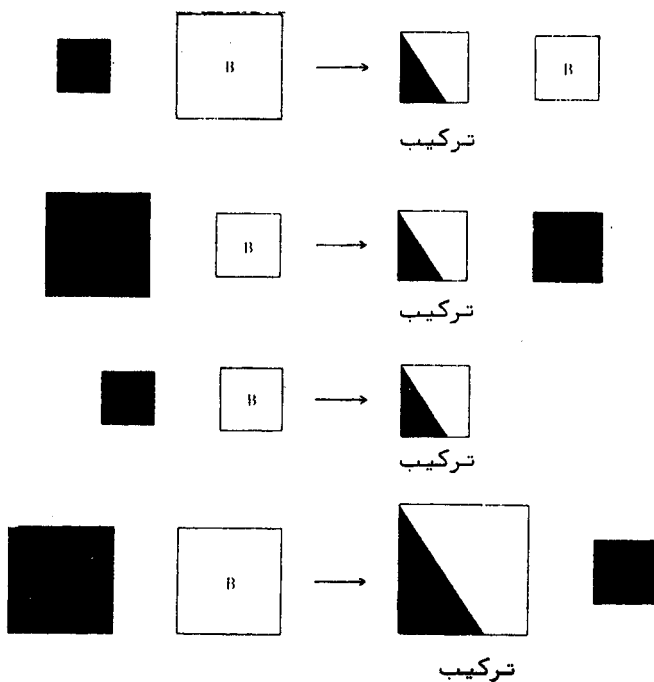
کشف و جدا کردن عناصر هنوز ادامه دارد . عناصری مانند : آهن Fe ، مس Cu نقره Ag و طلا Au ، از روزگار باستان شناخته شده بودند ، اما بیشتر عناصر در قرن ۱۹ کشف شدند . عناصری که در قرن حاضر کشف شده اند ، عناصر مصنوعی هستند که در شتاب دهنده های ذره ای ساخته شده اند . آخرین عنصر کشف شده عنصر Ha هانیوم است و مانند بیشتر عناصر مصنوعی که از سال ۱۹۴۳ به بعد تولید شده اند ، نیمه عمر کوتاهی داشته و به همان سرعتی که تولید میشود از بین میرود .

در تشخیص ماهیت یک ماده هموزن ، ابتدا باید تجزیه کیفی آن را دانست ، یعنی بدانیم که از چه عناصری تشکیل شده است . بعد به تجزیه کمی آن نیاز داریم بدین معنی که بدانیم این ماده چقدر یا چه درصدی از هر یک از عناصر را دارا میباشد . تجزیه کمی یک ماده هموزن نشان میدهد که تمام مواد ، به دو دسته تقسیم میشوند : ترکیبات Compound ، محلول ها Solution .

هر یک از این دو گروه میتوانند به حالت مایع ، جامد یا گازی باشند . اختلاف بین این دو گروه در این است که یک ترکیب مثل AB دارای درصد مشخص از عنصر A و درصد مشخص از عنصر B میباشد و با تغییر حالت نمونه مثلاً تبدیل مایع به جامد نسبت این عناصر به یکدیگر ثابت است . در صورتی که در محلول ها اینطور نیست و اگر از

ابتدا نسبت عنصر A به عنصر B یک مقدار معین است ، با تغییر حالت نمونه این نسبت دائماً " تغییر نمیکنند و در نتیجه محلول های بیشماری بوجود میآید که در صدنسبی دو عنصر در آنها متفاوت است .

در حال حاضر ، میلیون ها ترکیب شناخته شده وجود داشته است . روزانه بطریق سنتز تقریباً " ۲۰۰ ترکیب جدید ساخته میشود . قانون ترکیب ثابت ، برای ترکیبات و قانون بقای جرم که توسط لاولا زیه اعلام شد ، اساس مطالعه شیمیائی مواد را تشکیل میدهد . قانون ترکیب ثابت (نسبت های مشخص) اینطور بیان میشود : ترکیبی که از واکنش عناصر تشکیل میشود ، دارای نسبت مشخصی از آن عناصر است و به نسبت عناصر اولیه بستگی ندارد . این اصل در شکل ۱-۶ و در مثال های بعدی نشان داده شده است .



ش . ۱-۶ قانون ترکیب ثابت را نشان میدهد که در ترکیب حاصله همواره نسبت عناصر A و B بیکدیگر ثابت است و بستگی بمقدار اولیه عناصر A و B ندارد .

مثال ۲ :

دریک مخلوط حاوی ۴ گرم کلسیم و ۱۰ گرم کلریک واکنش شیمیائی صورت گرفته است . بعد از واکنش ۱۱ گرم کلرورکلسیم و ۲/۹ گرم کلر آزاد ، وجود دارد . درصد عناصر کلر و کلسیم در ترکیب تشکیل شده چیست ؟

$$\begin{aligned} \text{گرم کلسیم بکار رفته} &= 4 \\ \text{گرم کلریک رفته} &= 10 - 2/9 = 7/1 \\ \text{گرم کلریک حاصله} &= 11/1 \\ \% \text{ کلسیم} &= 4 : 11/1 \times 100 = 36 \% \\ \% \text{ کلر} &= 7/1 : 11/1 \times 100 = 64 \% \end{aligned}$$

+x+x+x+x+x+x+x+x+x+
+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

مثال ۳ :

از ۱۰ گرم کلسیم و ۴ گرم کلر جقدر کلرورکلسیم درست میشود ؟ مقدار کلرورکلسیمی که میتواند از این دو عنصر تشکیل شود ، بدلیل کافی نبودن یکی از عناصر محدود میشود . برای این که بدانیم کدما میک از عناصر پس از تمام واکنش باقی میماند ، مقدار محصول حاصله از هر یک از عناصر را محاسبه میکنیم . کلرورکلسیم ۳۶ % کلسیم و ۶۴ کلر دارد . از ۱۰ گرم کلسیم مقدار کلرورکلسیم حاصله :

$$\begin{array}{r} 100 \\ X \end{array} \quad \begin{array}{r} 36 \\ 10 \end{array} = \frac{10 \times 100}{36} = 28 \text{ گرم}$$

از ۴ گرم کلر ، مقدار کلرورکلسیم حاصله :

گرم ترکیب	گرم کلر	
100	64	
X	4	گرم

$$4 = \frac{4 \times 100}{64} = 6/3$$

بطور واضح می بینیم که مقدار کلر عا مل محدود کننده است . فقط ۶/۳ گرم ترکیب ساخته میشود و کلسیم اضافی میماند .

+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

قوانین مربوط به تغییرات شیمیائی جزوقوانین طبیعی هستند و از دسته بندی تعداد زیادی از مشاهدات جداگانه و اطلاعات ، بدست آمده اند . این قوانین فقط رفتار را توضیح میدهند و دلیل این گونه رفتار را توضیح نمیدهند . اما ما بطور که خواهیم دید آنها ما را وادار میکنند که فکر کنیم چرا رفتار اینگونه است ؟ جواب این چرا هادر تئوری ها است و تئوری ها بنوبه خود کمک به درک اصولی مطالعه ما در مینمایند .

1.1-10.2 گرم آلومینیوم از 75 درجه تا 248°F گرم شده است. این اختلاف دما

بر حسب درجه سانتیگراد چقدر است؟ چه مقدار حرارت در این عملیات

توسط آلومینیوم جذب شده است؟

$$\frac{\text{ژول}}{\text{گرم} \cdot \text{درجه}} 0.904 = \text{ظرفیت حرارتی آلومینیوم}$$

* 1.2- حرارت مورنیاز (a) برای گرم کردن 250 گرم آب از دمای 25.1°C به

دمای 32.3°C درجه سانتیگراد. (b) برای گرم کردن 11.1 گرم آب از

دمای 20.3°C به دمای 49.1°C درجه سانتیگراد را محاسبه کنید.

1.3-20 گرم عنصر A با 10 گرم عنصر B حرارت داده شده است پس از اتمام

واکنش نصف B باقی مانده است ولی تمام A مصرف شده است. ترکیب

درصد ترکیب تشکیل شده چیست؟

1.4-10 گرم عنصر Q با 10 گرم عنصر R ترکیب شده و محصول هموزنی بدست آمده

است که هیچ عنصر Q یا R ترکیب نشده در آن نیست. چرا این مشاهده

نمایش مناسبی برای قانون ترکیب ثابت نیست؟ دو امکان برای ماهیت

محصول بدست آمده بدهید.

1.5- یک بشر 5 لیتری حاوی (a) یک میله مسی بطول 6 سانتی متر و شعاع 2 ،

سانتی متر و دانسیته $7.86\text{g}/\text{cm}^3$ (b) یک گلوله آلومینیومی به

شعاع 4 cm و دانسیته $2.7\text{g}/\text{cm}^3$ (c) 2.1 لیتر آب با دانسیته $0.998\text{g}/\text{m}^3$

می باشد. دانسیته متوسط مواد درون بشر را محاسبه کنید؟

* 1.6- یک ظرف شیشه‌ای به ظرفیت 15 لیتر حاوی 923 گرم شن با دانسیته

• 2.67 g/cm^3 , یک مکعب سرب به ضلع 11 cm با دانسیته 11.3 g/cm^3 و 2-4 لیتر آب با دانسیته 0.998 g/ml فضای باقی مانده را خلأ شیشه از هوا با دانسیته $1.18 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ پر شده است. دانسیته ماده داخل ظرف را حساب کنید.

1.7- یک واکنش شیمیایی را که شخصاً "تجربه کرده اید و انرژی آزاد میکند توضیح دهید.

یک واکنش شیمیایی که به انرژی احتیاج دارد توضیح دهید.

* 1.8- یک نمونه جسمی مدبوزن 500 گرم به دمای 750°C رسیده و درون یک کالریتر انداخته شده است. این کالریتر حاوی 3500 گرم آب با دمای 21.50°C است. اگر دمای آب به 22.75°C درجه سانتی گراد برسد. ظرفیت حرارتی جسم را مدجیست؟

* 1.9- در یک توب بولینگ غلظت نوره نوع انرژی مشاهده می‌کنید؟ اگر توب با سرعت دو برابر برچرخد آن چقدر تغییر می‌کند؟

* 1.10- گاز زکربنیک از 27.3% کربن و 72.7% اکسیژن تشکیل شده است از 5 گرم کربن و 10 گرم اکسیژن چقدر گاز زکربنیک درست میشود؟

1.11- در هر یک از داده‌های زیر کدام بزرگتر است.

(a) یک درجه سانتی گراد یا یک درجه فارنهایت؟

(b) تعداد درجاتی که دمای اطلاق را بر حسب سانتی گراد یا فارنهایت بیان کند؟

(c) یک کالری یا یک ژول؟

(d) تعداد ذرات ویا کالری مورد نیاز برای ذوب 25 گرم یخ.

* 1.12- یک تکه آهن بوزن 250 گرم که ابتدا در دمای 80°C است درون یک کالریمتر انداخته شده است. دمای آب داخل کالریمتر از 25°C به 26.25°C درجه سانتی گراد رسیده:

(a) جقدر آب درون کالریمتر است؟

(b) چه وزن مس 80°C میتواند بهمان اندازه تغییر دما در کالریمتر ایجاد نماید.

* * *

1.13- یک نمونه ترکیب خالص از 2.5 گرم عنصر A و 3.20 گرم عنصر B و 7.30 گرم عنصر C تشکیل شده است.

(a) ترکیب در صد آن چیست؟

(b) از 1.5 گرم A و 1.06 گرم B و 4.05 گرم C جقدر ترکیب ساخته میشود؟

(c) ترکیب در ا حرارت تمام عنصر C را از دست میدهد و به ترکیب جدیدی تبدیل

میشود که وزن A و B در آن مساوی است. پس از تبدیل کامل 5 گرم ترکیب

اولیه به ترکیب جدید چه وزن از چه عناصری ترکیب نشده باقی میماند.



اگر تا زمان فلاسفه یونان به عقب برگردیم، می بینیم که همواره ما هیتنهائی ماده مورد سؤال دانشمندان بوده است. یکی از مکاتب فلسفی برای این عقیده بود که عمل تقسیم ماده به واحدهای کوچکتر، نمیتواند تا بی نهایت ادامه یابد. (از زاویه امر، به یک جزء غیر قابل تقسیم میرسیم و آن ذره نهائی را "اتم" نامیدند). (از زاویه یونانی atoms به معنی تقسیمنا پذیر). نظریه های باستانی بر پایه تفکر محض استوار نبودند و اساس تجربی نداشتند. به همین دلیل ما هیت اتمی ماده بعنوان یک سؤال فلسفی قرن ها بی جواب ماند.

بدنبال قانون بقا، ماده و قانون نسبت های مشخص برای ترکیبات، شواهد تجربی بدست آمده را هنمائی برای تحقیقات نظری و تفکرات دانشمندان در مورد ماهیت نهائی ماده بود. Dalton یک معلم انگلیسی، اولین کسی بود که برای اولین بار در سال ۱۸۰۳ مباحثه علمی متقاعدکننده ای در مورد تئوری اتمی داشت. نظریه دالتون بر پایه تجربیات و مشاهدات مکرر قرار داشت:

۱. در یک واکنش شیمیائی جرم محفوظ میماند.

۲. ترکیبات شیمیائی دارای نسبت های معینی از عناصر میباشند.

در فصل گذشته، این قوانین مورد بحث قرار گرفت، در این فصل ابتدا دلایل دالتون، مفاهیمی که از تئوری دالتون بدست آمده است و آزمایشات بیشتری که نشان داد اتمها میتوانند به اجزاء کوچک تری تقسیم شوند، مورد بحث قرار میگیرد.

۲.۱. تئوری اتمی دالتون

برای جوابگویی به قوانین مربوط به تغییرات شیمیائی، تئوری اتمی دالتون، اصول زیر را به عنوان اصل مسلم فرض نمود:

۱. تمام مواد از اتمهای تشکیل شده اند که نمیتوان آنها را ساخت و نه میتوان آنها را از بین برد.

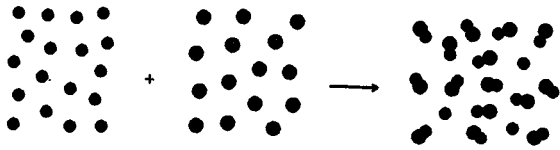
۵۲. تمام اتم‌های یک عنصر مشخص، از نظر اندازه، شکل، جرم و سایر خصوصیات یکسان بوده و اختلاف اتم‌های یک عنصر با اتم‌های عناصر دیگر، در این خصوصیات است.

۵۳. واکنش شیمیایی، اتحاد و یا جدا کردن اتم‌هاست.

هر قدر یک تئوری بیشتر جوا بگویی واقعیت‌های مشاهده شده باشد، آن تئوری معتبرتر است، آیا تئوری اتمی دالتون جوا بگویی این حقیقت که جرم در واکنش شیمیایی محفوظ میماند هست؟ اگر تغییر شیمیایی صرفاً "اتحاد و یا جدایی اتم‌های غیر قابل تقسیم باشد، بنا بر این باید جرم محفوظ بماند هیچ اتم جدیدی ساخته نمیشود و هیچ اتمی از بین نمیرود. برای مثال در واکنش تشکیل آب از اتم‌های هیدروژن و اکسیژن، اتم‌های هیدروژن و اتم‌های اکسیژن با یکدیگر متحد میشوند، و اگر واکنش کامل شود هیچ اتمی باقی نمیماند و تمام اتم‌ها در ترکیب نهایی موجود میمانند و نسبت جرم اتم‌های این دو عنصر به جرم کل، چنانچه عناصر به فرم ترکیب نشده و چه به فرم ترکیب شده آب باشند، یکسان است.

آیا تئوری اتمی دالتون جوا بگویی قانون ترکیب ثابت (بانیسبت‌های مشخص) میماند؟ همانطور که در مثال ۳ فصل قبل دیدید، جرم محصول بدست آمده از واکنش بین دو عنصر، بوسیله یکی از عناصر محدود میشود و این تعریف قانون ترکیب ثابت است. فرض کنید یک مقدار معین کربن و یک مقدار معین اکسیژن برای تشکیل مونواکسید کربن وجود دارد. مقدار معین کربن با تعداد معین اتم کربن مطابق دارد و مقدار معین اکسیژن نیز با تعداد معین اتم اکسیژن مطابق است.

با فرض آن که برای تشکیل مونواکسید کربن، یک اتم کربن با یک اتم اکسیژن متحد شود، همانطور که در شکل ۱-۲ می‌بینید، پس از اتم‌ها واکنش ۳ اتم کربن باقی میماند. اکسیژن به مقدار کافی وجود ندارد که با تمام اتم‌های کربن ترکیب شود. بنا بر این مقدار محصول بدست آمده بوسیله اکسیژن محدود شده است نه بوسیله کربن.



۱۵ مونواکسیدکربن + ۱۵ اتم اکسیژن + ۱۸ اتم کربن
+ ۳ اتم کربن

ش. ۱-۲ محدود شدن محصول در اثر یکی از واکنش دهنده ها

به عبارت دیگر قانون ترکیب ثابت را میتوان اینطور بیان نمود: ترکیبات "ترکیب ویژه ای دارند". برای مثال، مونواکسیدکربن خالص را در نظر بگیرید که از واحدهای به نام مولکول تشکیل شده است.

هر واحد دارای یک اتم کربن و یک اتم اکسیژن میباشد. در هر مولکول مونواکسید-کربن، جزی از جرم که مربوط به اتم کربن است مساویست با جرم اتم کربن تقسیم بر جرم مولکول مونواکسیدکربن، چون طبق تئوری دالتون تمام مولکولهای مونواکسیدکربن یکسان هستند، در صدوزن کربن در هر نمونه که حاوی تعدادی از این مولکولها باشد، درست مانند درصدوزن کربن در یک مولکول واحد است.

۰.۲۰۲* وزن اتمی

یکی از نتایج مهمی که از کارهای دالتون به دست آمده است، وزن اتمی میباشد. چگونه وزن یک اتم با وزن یک اتم دیگر مقایسه میشود؟ اتمها ذرات بسیار ریزی هستند و اندازه گیری وزن آنها مشکل است ولیکن وزن نسبی آنها را میتوان به دست

* در واقع عنوان این قسمت باید "جرم اتمی" باشد، ولی در عمل شیمیدانها و فیزیکدانها کلمه جرم اتمی را برای جرم یک اتم و جرم مولکولی را برای جرم یک مولکول تنها پذیرفته اند و وزن مولکولی را برای توصیف جرم تعداد زیادی اتمها یا مولکولها پذیرفته اند.

آورد، به این ترتیب که وزن عناصری را که با یکدیگر متحد شده اند و تشکیل یک ترکیب داده اند، اندازه گیری نمود. فقط لازم است که تعداد نسبی اتم‌ها در ترکیب تشکیل شده معلوم باشد. برای مثال، تجزیه آب نشان داده است که آب % ۱۱/۱۹ هیدروژن و % ۸۸/۸۱ اکسیژن دارد. این تجزیه نشان می‌دهد که سهمی از وزن که مربوط به اکسیژن است $\frac{۸۸/۸۱}{۱۱/۱۹}$ یا ۷/۹۳۷ برابر سهم اتم‌های هیدروژن است. اگر در آب در مقابل هراتم اکسیژن، یک اتم هیدروژن قرار داشت، می‌بایست که اتم اکسیژن ۷/۹۳۷ برابر سنگین تر از اتم هیدروژن باشد، ولی چون در آب، در مقابل هراتم اکسیژن، ۲ اتم هیدروژن قرار دارد، بنابراین اتم اکسیژن ۷/۹۳۷ برابر سنگین تر از ۲ اتم هیدروژن، یا ۱۵/۸۷ برابر سنگین تر از یک اتم هیدروژن است. چون ثابت شده است که فرمول دوم صحیح است، بنابراین اتم اکسیژن ۱۵/۸۷ برابر سنگین تر از اتم هیدروژن است.

یک موضوع دیگر، که در زمان دالتون شناخته نشده بود، این است که تمام اتم‌های یک عنصر یکسان نیستند. با وجودی که خصوصیات شیمیایی آنها یکسان است ولی از نظر وزنی با یکدیگر تفاوت دارند. این انواع مختلف اتم‌های یک عنصر را "ایزوتوپ" گویند. مثلاً "اکسیژن دارای سه ایزوتوپ است که سنگین‌ترین نوع آن $\frac{۹}{۸}$ از سبک‌ترین نوع آن سنگین تر است و % ۰/۲ اکسیژن طبیعی را تشکیل می‌دهد. دالتون از مشکلاتی که به دلیل وجود ایزوتوپ‌ها وجود دارد، بی‌خبر بود. چون شیمیست‌ها با تعداد بیشماری اتم‌ها کار می‌کنند و هر مجموعه اتم‌ها ممکن است درصدهای مختلفی از ایزوتوپ‌های مختلف داشته باشد. باید برای هر عنصر میانگین وزنی اتمی داشت.

برای درست کردن جدول اوزان اتمی، باید یک عنصر بعنوان عنصر مرجع انتخاب شود و وزن سایر عناصر نسبت به آن سنجیده شود. انتخاب عنصر مرجع کاملاً اختیاری است و سال‌ها اکسیژن مورد استفاده قرار می‌گرفت. در سال ۱۹۶۱ شیمی‌دان‌ها فیزیک‌دان‌های سراسر دنیا، معمول‌ترین و فراوان‌ترین ایزوتوپ کربن را بعنوان عنصر مرجع انتخاب کرده و به آن جرمی معادل ۱۲ amu (واحد جرم اتمی) نسبت دادند. بنابراین تعریف واحد جرم اتمی (۱ amu) عبارت است از $\frac{۱}{۱۲}$ جرم

فراوان ترین ایزوتوپ کربن، بنا براین با در نظر گرفتن درصد ایزوتوپهای کربن جرم اتمی میانگین برای اتم کربن $12/01 \text{ amu}$ میباشد. اوزان اتمی بسیاری از عناصر دیگر نیز به عدد صحیح نزدیک است. مثلاً "گوگرد" $32/06 \text{ amu}$ ، هیدروژن $1/008 \text{ amu}$ ، سدیم $22/9898 \text{ amu}$ و کلسیم $40/078 \text{ amu}$ میباشد.

در تعیین اوزان اتمی، مهم ترین مشکل این است که تصمیم بگیریم چند اتم از یک عنصر با یک اتم از عنصر دیگر متحد میشود. یک راه حل قدیمی این مشکل، استفاده از قانون Dulong, Petit است. این قانون که در سال ۱۸۱۹ کشف شد، این طور بیان میشود: برای بسیاری از عناصر جرم اتمی در ظرفیت حرارتی تقریباً معادل درجه/ژول ۲۶ میباشد. در فصل گذشته دیدید که ظرفیت حرارتی هر عنصر را میتوان بطریق تجربی اندازه گرفت. مثلاً ظرفیت حرارتی نقره گرم/درجه/ژول $0/236$ میباشد. با استفاده از قانون Dulong, Petit وزن اتمی نقره را میتوان محاسبه نمود:

$$\text{درجه/ژول} = 26 = \text{گرم/درجه/ژول} \times 0/236 \times \text{وزن اتمی}$$

$$\text{وزن اتمی تقریبی} = \text{گرم} = 110 = \frac{26}{0/236} = \text{وزن اتمی نقره}$$

طرز استفاده از وزن اتمی تقریبی برای بدست آوردن وزن اتمی واقعی در مثال ۱ نشان داده شده است.

+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

مثال ۱:

در تشکیل اکسید نقره مشاهده شده است که از یک گرم نقره ($1/000000 \text{ g}$) $1/074159$ گرم اکسید نقره بدست آمده است. از روی ظرفیت حرارتی، وزن اتمی تقریبی نقره 110 amu و وزن اتمی اکسیژن $15/999 \text{ amu}$ محاسبه شده است. وزن اتمی دقیق نقره چقدر است؟ از روی اطلاعات داده شده، می بینیم که $1/000000$ گرم نقره با $1/0000 - 1/074159$ یعنی $0/074159$ گرم اکسیژن ترکیب شده است. میخواهیم بدانیم که چه وزنی از نقره با یک اتم اکسیژن ($15/999 \text{ amu}$) ترکیب میشود؟ ابتدا تعیین میکنیم که چقدر نقره با یک گرم اکسیژن ترکیب میشود.

	g اکسیژن			
نقره	g			
1	0/074159			
x	1	=	$\frac{1 \times 1}{0/074159}$	گرم

در نتیجه با ۱۵/۹۹۹ گرم اکسیژن ۱۵/۹۹۹ برابر مقدار بدست آمده نقره ترکیب میشود.

$$\text{گرم نقره } 215/74 = 15/999 \times 13/484529$$

۱۵/۹۹۹ را با این دلیل انتخاب کردیم که وزن اتمی اکسیژن است بنا بر این ۱۵/۹۹۹ گرم اکسیژن با ۲۱۵/۷۴ گرم نقره و یا ۱۵/۹۹۹ amu اکسیژن با ۲۱۵/۷۴ amu نقره ترکیب میشود. مسئله‌ای که باقی میماند این است که بدانیم در ۲۱۵/۷۴ amu چند وزن اتمی نقره وجود دارد. یک، دو، سه و... اگر یک اتم اکسیژن با یک اتم نقره ترکیب میشد، وزن اتمی نقره ۲۱۵/۷۴ amu بود. اگر یک اتم اکسیژن با دو اتم نقره ترکیب شود، وزن اتمی نقره نصف این مقدار یعنی $107/87 = 215/74 : 2$ amu میشود. از روی وزن اتمی تقریبی داده شده (۱۱۰) معلوم میشود که عدد ۱۰۷/۸۷ amu باید صحیح باشد.

$$+x+x+x+x+x+x+x+x+x+x$$

سابقاً، وزن اتمی عناصر را بطریق تجربی، همانطور که در مثال ۱ نشان داده شده، بدست می‌آوردند. امروزه روش‌های مختلفی وجود دارد، بخصوص از طیف نگار جرم برای بدست آوردن جرم اتمی ایزوتوپ‌های مختلف و در صورت فوراً آنها، استفاده میشود. در مورد کالر، ایزوتوپ سبک آن % ۷۵/۷۷ و ایزوتوپ سنگین آن % ۲۴/۲۳ وجود دارد. یعنی از ۱۰۰۰ اتم کالر که بطور اتفاقی انتخاب شود، ۷۵۸ اتم دارای جرم ۳۴/۹۷ amu و ۲۴۲ اتم جرمی معادل ۳۶/۹۷ amu دارد. بنابراین جرم اتمی میانگین برای اتم کالر $35/45 = 1000 : 758 \times 34/97 + 242 \times 36/97$ می‌باشد.

۲۰۳. مول و عدد آوگادرو

چون اتم‌ها فوق العاده کوچک هستند و در کارهای آزمایشگاهی، مقادیر بسیار کمی قابل اندازه‌گیری باشد، بالاجبار با تعداد بیشماری اتم سروکار داریم. مثلاً برای ساختن مونواکسید کربن نمیتوان یک اتم کربن و یک اتم اکسیژن وزن نمود. هر وزن قابل اندازه‌گیری از کربن و اکسیژن، حاوی تعداد بیشماری اتم می‌باشد. با استفاده از جرم‌های نسبی این اتم‌ها، میتوان تعداد مساوی از اتم‌ها را وزن نمود. از روی اوزان اتمی (۱۲ برای کربن و ۱۶ برای اکسیژن) میدانیم که اتم اکسیژن $\frac{16}{12}$

سنگین ترا از تم کربن است. اگر تعداد مساوی از اتم‌های کربن و اکسیژن برداریم، در این مجموعه نیز وزن اتم‌های اکسیژن $\frac{16}{12}$ وزن اتم‌های کربن می‌باشد و بالعکس هر وزنی از اکسیژن که $\frac{16}{12}$ وزن کربن باشد. باید در آنها تعداد مساوی اتم اکسیژن و اتم کربن باشد، یعنی تعداد اتم‌ها در ۱۶ گرم اکسیژن درست مساوی تعداد اتم‌ها در ۱۲ گرم کربن است.

بطور کلی اگر مقادیری از عناصر، معادل وزن اتمی آنها برداریم، در هر یک از نمونه‌ها تعداد اتم‌های عناصر یکسان می‌باشد. این مقادیر را می‌توان بر حسب هر واحد گرم، پوند، گرم و... انتخاب نمود. مثلاً "تعداد اتم‌های اکسیژن در ۱۶ پوند اکسیژن، مساوی تعداد اتم‌های کربن در ۱۲ پوند کربن است."

برای سهولت در مشخص کردن مقادیر، شیمیست‌ها یک مول از اتم‌ها را با یکدیگر می‌برند. یک مول* مجموعه‌ای از اتم‌هاست که وزن آن مجموعه بر حسب گرم، معادل عدد دوزن اتمی آن عنصر است. میدانید که وزن اتمی گوگرد ۳۲/۰۶ amu است. اگر مجموعه‌ای از اتم‌های گوگرد، بوزن ۳۲/۰۶ گرم داشته‌باشیم این مجموعه دارای یک مول اتم گوگرد است. به همین ترتیب وزن اتمی آهن ۵۵/۸۵ amu است، مجموعه‌ای از آهن که ۵۵/۸۵ گرم وزن داشته‌باشد، یک مول آهن است. می‌بینید که مجموعه‌ها وزن‌های متفاوتی دارند، ولی تعداد اتم‌ها در هر دو یکسان است.

مفهوم مول، به ما امکان می‌دهد که برای هر واکنش، تعداد مناسب از اتم‌ها برداریم. فرض کنید که می‌خواهیم ترکیب سولفور آهن درست کنیم، که در آن با زاء هر اتم آهن، یک اتم گوگرد وجود دارد. اگر یک مول آهن و یک مول گوگرد برداریم، تعداد کافی اتم آهن برای ترکیب با اتم‌های گوگرد موجود خواهد بود. همان‌طور که قبلاً گفته

* تعریف اولیه مول فقط به مولکول‌ها مربوط می‌شد ولی مفهوم مول آنقدر مفید بوده که برای اتم‌ها نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. ولی فقط در مورد عناصری که بطور طبیعی به فرم مولکول می‌باشند، یک مول از این اتم‌ها با یک مول از مولکولشان یکی نیست.

شد، چون تعداد مول مساوی از عناصر مختلف، حاوی تعداد مساوی از اتم‌هاست، برای سهولت، مقدار عناصر را بر حسب تعداد مول بیان میکنند. مثلاً "۳/۲ گرم گوگرد مساوی ۱/۰۳۲ = ۳/۲ مول میباشد.

+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

مثال ۲ :

در واکنشی که یک اتم آهن با یک اتم گوگرد متحد میشود، برای ترکیب با ۳۳۶ گرم آهن، چند گرم گوگرد مورد نیاز است.

وزن اتمی آهن ۵۵/۸۵ amu و وزن اتمی گوگرد ۳۲/۰۶ amu است.

mole Fe	g	
۱	۵۵/۸۵	
X	۳۳۶	= ۳۳۶ × ۱ : ۵۵/۸۵ = ۶/۰۲ mole Fe

چون در این واکنش یک اتم آهن با یک اتم گوگرد متحد میشود، پس ۶/۰۲ مول آهن ۶/۰۲ مول گوگرد لازم دارد.

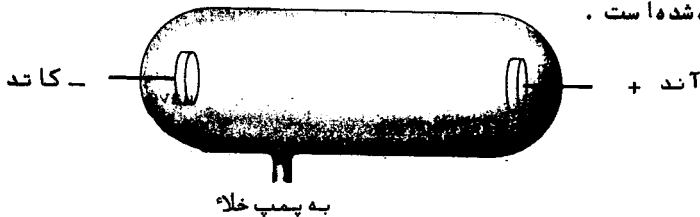
mole S	g	
۱	۳۲/۰۶	
۶/۰۲	X	= ۶/۰۲ × ۳۲/۰۶ = ۱۹۳ g S

+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

با استفاده از تکنیک‌های جدید، توانسته‌اند تعداد اتم‌های موجود در یک مول را محاسبه نمایند. این تعداد $10^{23} \times 6.0222 \times 10^{23}$ و به "عدد آوگادرو" معروف است. این عدد را باید حداقل تا دورقم بعد از ممیز یعنی $10^{23} \times 6.02$ بخاطر سپرد. توضیح تکنیک بکار رفته برای تعیین عدد آوگادرو به بعد ماکول میگردد، چون برای درک آن باید اصول بیشتری مورد بحث قرار گیرد. احتمالاً دقیق‌ترین روش تعیین عدد آوگادرو بر اساس مطالعه جاذبات قرار دارد. باین ترتیب که وزن یک واحد حجم (دانسیته) یک جامد را تعیین نموده و از روی آن، حجم یک مول محاسبه میشود، و چون چنانچه در فصل هفتم خواهیم دید، با استفاده از شعله X میتوان فاصله اتم‌ها را در یک جامد اندازه گرفت، تعداد اتم‌ها در این حجم که حاوی یک مول میباشد، محاسبه میگردد.

تئوری دالتون، تا حدود زیادی جوابگوی بسیاری از واقعیات مشاهده شده آن زمان بود. اتم ساده و تقسیم‌ناپذیر، کلیه مشاهدات مربوط به ارتباطات وزنی در واکنش‌های شیمیائی را جوابگو بود و قضیه لافرازه را که میگفت اصل ماده قبل از واکنش با اصل ماده در ترکیب حاصل از واکنش، یکسان است را تا آنجا که میسر نمود. در پیروی از دالتون شیمیست‌ها صرفاً "کلمه" اتم را جای‌نشین کلمه اصل نمودند. ولی این نوع تسم نمی‌توانست جوابگوی این حقیقت باشد که اتم‌ها ظرفیت ترکیبی معینی دارند. یعنی یک اتم از یک نوع با تعداد معینی اتم از نوع دیگر می‌توانند متحد شود. با وجودی که سعی میشد که این پدیده را با نسبت دادن قلاب‌های ظرفیت به اتم‌ها تفسیر نمایند ولی ظرفیت ترکیبی اتم‌ها در نتیجه مطالعات مختلفی که منجر به پذیرفتن قابلیت تقسیم اتم‌ها شد، روشن گردید.

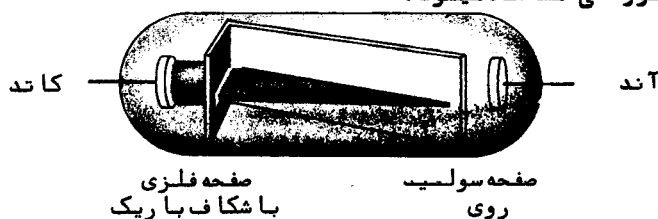
مطالعات مربوط به لوله‌های تخلیه الکتریکی، نشان داد که اتم‌ها می‌توانند به ذراتی با بار الکتریکی تقسیم شوند. یک نوع معمولی، لوله تخلیه الکتریکی در شکل ۲-۲ نشان داده شده است.



ش . ۲-۲ لوله تخلیه الکتریکی

این دستگاه از یک لوله شیشه‌ای که در دو انتهای آن دو صفحه فلزی یا الکترود نصب شده است، تشکیل میگردد. الکترودها به قطب‌های مثبت و منفی یک منبع ولتاژ بالا متصل میشوند. وقتی لوله پرا ز هوا باشد، در فشار معمولی، حتی اگر بیسمن الکترودها ۱۰۰۰۰ ولت هم برقرار نمانیم، چیزی مشاهده نمیشود. ولی هنگامی که هوای درون لوله تخلیه شود، الکتریسیته جریان پیدا میکند و هرگاه ترکیبات بخصوصی مانند سولفیدروی، بین الکترودها قرار گیرد، این ترکیبات نور درخشانی میدهند.

با بکا ربردن لوله‌های از نوع شکل ۳-۲ اطلاعات بیشتری در مورد ما هیست لوله‌های تخلیه بدست آورده اند. در این نوع لوله‌ها در نزدیکی کاتد، یک صفحه فلزی که دارای شکاف باریکی است قرار دارد. در نزدیکی آنند نیز یک صفحه سولفید - روی قرار داده شده است. اگر از طرف کاتد به درون لوله نگاه کنیم روی صفحه سولفید - روی، یک خط نورانی مشاهده میشود.



ش. ۳-۲ لوله تخلیه الکتریکی برای مشاهده مسیر ذرات کاتدی.

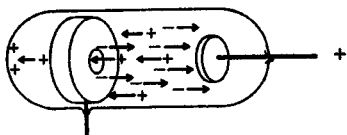
این پدیده را میتوان اینطور تفسیر نمود: اشعه الکتریکی از کاتد صادر شده و بطرف آن حرکت میکند، بسیاری از آنها را شربخورد با صفحه فلزی متوقف شده و فقط دسته باریکی از آنها از شکاف باریک موجود در صفحه فلزی عبور میکنند. این اشعه عبور کرده به صفحه سولفید روی برخورد نموده و روی صفحه یک خط نورانی ایجاد میشود. چون به نظر میرسد که این اشعه از طرف کاتد میآید به اشعه کاتدی معروف است، هنگامی که قطب شمال یک مغناطیس را در یک طرف لوله بگیریم، خط نورانی بطرف پائین خم میشود و هنگامی که قطب جنوب یک مغناطیس را در کنار لوله قرار دهیم، خط نورانی به طرف بالا خم میشود. جهت انحراف خط نورانی نشان میدهد که اشعه کاتدی با منفی دارد. همین نتیجه نیز از قرار دادن صفحات الکتریکی با ردا در بالا و پائین صفحه سولفید روی بدست میآید. باین ترتیب، که خط نورانی بطرف صفحه مثبت منحرف میشود. چون بارهای مخالف یکدیگر را جذب میکنند، میتوان نتیجه گرفت که اشعه کاتدی با منفی دارد.

اندازه گیری کمی مقدار بار الکتریکی و جرم ذراتی که اشعه کاتدی را تشکیل میدهند، نشان داده که این ذرات یکسان هستند و بستگی به جنس فلز کاتد و گاز درون لوله ندارند. این ذرات را الکترون گویند و یکی از سازندگان اصلی کلیه اتمها هستند.

آزمایشاتی که برای اولین بار در سال ۱۸۸۶ توسط Goldstein انجام

گرفت، نشان داد که در یک لوله تخلیه الکتریکی، ذرات مثبت نیز تشکیل میگردد. لوله Goldstein در شکل ۴-۲ نشان داده شده است. الکترودمت راست مثبت و الکترودمت چپ منفی است. صفحه فلزی که الکترودمت را تشکیل میدهد، دارای یک سوراخ است، درست چپ آن یک صفحه سولفیدروی قرار دارد. در روی این صفحه نیز یک نقطه نورانی مشاهده میشود که در اثر میدان مغناطیسی منحرف میشود. جهت انحراف در این آزمایش، درست مخالف جهت انحراف در آزمایش قبلی است.

صفحه سولفیدروی

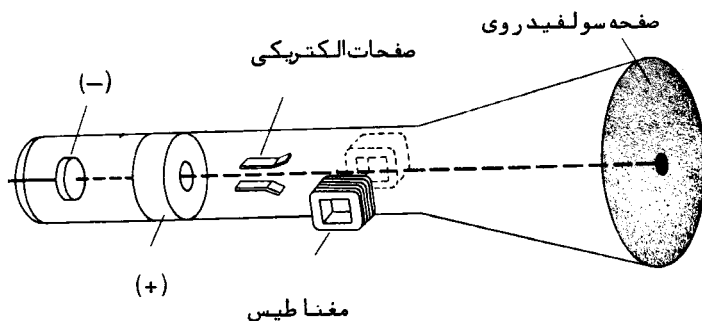


ش. ۴-۲ لوله تخلیه الکتریکی برای مشاهده مسیر ذرات مثبت.

از این آزمایش نتیجه گیری میشود که درست چپ کاند، اشعه مثبتی وجود دارد منبع این اشعه را میتوان اینطور توضیح داد. الکترون‌های که از کاتود منتشر میشوند، توسط آنند جذب میگردند، چون درون لوله گاز وجود دارد. این الکترون‌ها با اتم‌های خنثی گاز درون لوله برخورد میکنند، اگر الکترون‌ها بمقدار کافی انرژی داشته باشند، میتوانند در اثر برخورد، الکترون‌های اتم‌های خنثی را جدا نمایند، در اثر جدا شدن الکترون‌های منفی، ذرات مثبتی باقی میمانند که بطرف قطب منفی حرکت میکنند، بسیاری از آنها با جذب الکترون از اشعه کاتیو مجدداً به اتم‌های خنثی تبدیل میشوند، ولی بعضی از آنها به کاتود میرسند و از سوراخ آن عبور میکنند و یک شعاع ذرات مثبت به انتهای چپ لوله میرسد و روی صفحه سولفیدروی منعکس میگردد. این ذرات همیشه، بسیار سنگین تر از الکترون‌ها بوده و جرم آنها به گاز درون لوله بستگی دارد.

اولین مطالعه کمی، انحراف اشعه الکترونی، در اثر میدان‌های الکتریکی و

مغناطیسی در سال ۱۸۹۷ بوسیله J.J. Thomson انجام گرفت. وسیله مورد استفاده در شکل ۵-۲ نشان داده شده است.



ش. ۵-۲ انحراف اشعه کاتدی در اثر میدا نهای الکتریکی و مغناطیسی

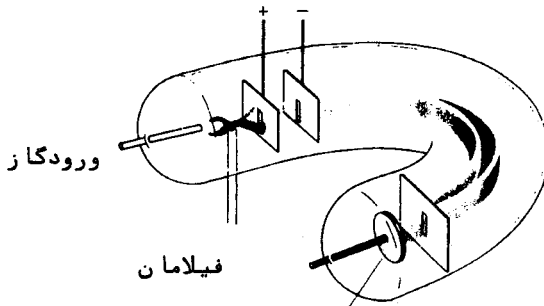
الکترون ها از الکترو د منفی (سمت چپ) منتشر شده و به سمت آنند (طرف راست) حرکت میکنند ، بعضی از این الکترون ها از سوراخی که درون آنداست ، عبور کرده و یک شعاع باریکی را تشکیل میدهند . این شعاع به انتهای لوله که از ماده فلورسان پوشیده شده است ، برخورد کرده و نقطه روشنی نمایان میشود . وجود میدان مغناطیسی ، باعث انحراف اشعه و در نتیجه تغییر مکان ، نقطه روشن میشود . با قرار دادن میدان الکتریکی مناسب در بالا و پایین اشعه ، میتوان انحراف اشعه در اثر میدان مغناطیسی را خنثی نمود .

شدت میدان مغناطیسی و همچنین ولتاژ مورد نیاز برای میدان الکتریکی که بتوانند مسیر اشعه کاتدی را همان مسیری اولی نگهدارد ، اندازه گیری میشود . مقدار انحراف در اثر میدان مغناطیسی تنها و یا میدان الکتریکی تنها نیز اندازه گیری میشود . روی هم این اطلاعات امکان میدهد که با هر ذره به جرم آن محاسبه گردد e/m . مقدار انحراف به بار ذره بستگی دارد ، هر قدر بار ذره بیشتر باشد ، بوسیله یک صفحه باردار بیشتر جذب و یا را نده میشود . از طرف دیگر مقدار انحراف با جرم ذره نسبت عکس دارد . هر قدر جرم یک ذره باردار بیشتر باشد ، مشکل تر میتوان آن ذره را از مسیر مستقیم منحرف کرد .

آزمایشاتی از این نوع نشان داد که برای یک الکترون ، نسبت بار به جرم

معادل $10^8 \times 1/7$ - گرم / کولمب است . کولمب واحد اندازه گیری بار الکتریکی و علامت منفی ، ماهیت منفی بار الکترون را نشان میدهد .

با متد باللا ، میتوان اشعه های ذرات مثبت را نیز مطالعه نمود . دستگاه مورد استفاده کمی متفاوت است . دستگاه اسپکترومتر جرم که در شکل ۶-۲ نشان داده شده است ، یک نمونه از این نوع دستگاه ها را نشان میدهد ، این دستگاه نسبت e/m ذرات مثبت را اندازه میگیرد .

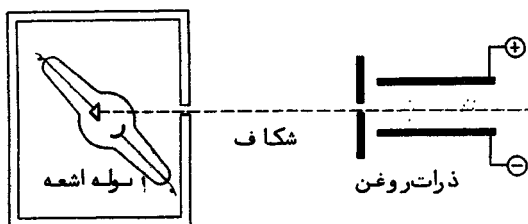


ش. ۶-۲ دستگاه اسپکترومتر جرم (میدان مغناطیسی نشان داده نشده است)

ذرات مثبتی که در اثر بمباران الکترونی مولکول های غنشی ، ایجاد شده است ، از شکاف اولی عبور کرده و توسط یک میدان مغناطیسی از یک مسیر دایره ای شکل عبور میکنند ، ذراتی که نسبت e/m متفاوت دارند ، از مسیرهای مختلفی عبور میکنند که در شکل به صورت دو شعاع جدا از هم نشان داده شده است . ذرات مثبت حاصله از گازهای مختلف نشان داده است که مقدار بار به جرم از یک گاز به یک گاز دیگر متفاوت است . نتایج بدست آمده نشان داده که در تمام موارد نسبت بار به جرم ، بطور قابل ملاحظه ای از e/m الکترون کوچک تر است (حدود 10^5 گرم / کولمب) . به عبارت دیگر ذرات مثبت ، بطور قابل ملاحظه از الکترون های منفی سنگین تر هستند .

اندازه گیری نسبت بار به جرم یک ذره ، مقدار واقعی بار و یا مقدار واقعی جرم ذره را نمیدهد . ولی هرگاه یکی از این مقادیر اندازه گیری شود ، با استفاده از این

نسبت ، مقدار دومی را میتوان محاسبه نمود. آزمایشات Thomson مقدار e/m الکترون را تعیین نمود. مقدار با الکترون نیز با یک آزمایش کلاسیک برای اولین بار توسط R.A. Millikan در سال ۱۹۰۹ اندازه گیری شد. شکل ۲-۷ اصول این آزمایش را نشان میدهد.



ش. ۲-۷ آزمایش قطره روغن برای تعیین بار الکترون

بین دو صفحه باردار ، قطرات بسیار ریز روغن پاشیده میشود ، بدلیل سنگینی ، ذرات روغن بطرف پائین میروند ، ولی هرگاه با بین قطرات بار منفی بدهیم ، بدلیل جاذبه صفحه مثبت ، این قطرات بطرف بالا حرکت میکنند (بوسیله تابش اشعه X به ذرات بار منفی داده میشود. میتوان گفت که اشعه X الکترون ها را از اتم ها بیرون رانده و در هوا پراکنده میکند ، درست همانطور که اشعه کاتدی در آزمایش Goldstein انجام میداد). ذره روغن میتواند ندیک یا چند الکترون گرفته و در نتیجه بار منفی پیدا کند. سرعت با لافتن ذره روغن با ردا را میتوان با مشاهده آن بوسیله تلسکوپ اندازه گیری نمود. با دانستن سرعت با لافتن و مقدار بار صفحه ، مقدار بار هر ذره جداگانه محاسبه میشود. با وجودی که مقدار بار محاسبه شده برای قطرات مختلف ، متفاوت است ولی تمام آنها مضرب های ساده ای از $10^{-19} \times 1/60$ کولمب میباشند. بنابراین این کمترین بار ممکن که یک قطره روغن بتواند بپذیرد $10^{-19} \times 1/60$ کولمب است. این بار یک الکترون میباشد. حال که با الکترون معلوم گردید با استفاده از مقدار e/m الکترون ($10^8 \times 1/76 -$ گرم/کولمب) جرم الکترون را میتوان محاسبه نمود. $m = 9/1 \times 10^{-28}$ گرم. برای سهولت ، اغلب بار الکترون را به صورت (-) نشان میدهند. بطریق مشابه ، جرم ذرات مثبت را نیز با داشتن مقدار بار و نسبت e/m

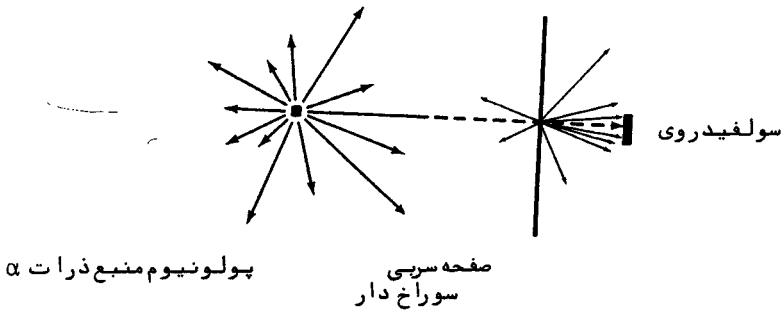
میتوان محاسبه نمود. ذرات مثبت در اثر بیرون رفتن الکترون از اتم‌های خنثی، تولید می‌شود. اگر یک الکترون از یک اتم خنثی، خارج شود، ذره مثبت حاصله باری معادل باریک الکترون اما با علامت مخالف دارا می‌شود، مثلاً "هرگاه از یک اتم خنثی هیدروژن، یک الکترون گرفته شود، ذره مثبت حاصله که پروتون نامیده می‌شود، باری معادل $10^{-19} \times 1/60 +$ کولمب خواهد داشت و جرم آن از طریق محاسبه $10^{-24} \times 1/67$ گرم، یعنی ۱۸۴۰ برابر جرم یک الکترون است. اگر از یک اتم خنثی هلیوم دو الکترون گرفته شود، ذره حاصله (که بنام ذره آلفا معروف است) باری معادل $10^{-19} \times 3/2 +$ کولمب و جرم آن معادل $10^{-24} \times 6/6$ می‌باشد. بر حسب واحد بار الکتریکی، باریک پروتون $+1$ و باریک ذره آلفا $+2$ می‌باشد.

مقایسه جرم الکترون و پروتون نشان می‌دهد که الکترون‌ها خیلی سبک‌تر هستند. یعنی سبک‌ترین ذره مثبت ۱۸۴۰ برابر سنگین‌تر از الکترون است. بر حسب واحد جرم اتمی جرم یک الکترون $0/00055$ amu می‌باشد.

۲۰۵. کشف هسته

آزمایشات لوله‌های تخلیه الکتریکی نشان داد که اتم‌ها، از ذرات مختلفی تشکیل شده‌اند. حال این سؤال پیش می‌آید که ساختمان دقیق آنها چیست؟ Thomson در سال ۱۸۹۸ ساختمان اتم را اینطور فرض نمود: کره‌ای از بار مثبت که درون آن الکترون‌هایی با بار منفی جا داده شده‌اند. نتیجه‌ای که از آزمایشات قبلی بدست آمده بود، تاکید می‌کرد که قسمت اعظم جرم مربوط به قسمت کروی مثبت است. چون آزمایشات نشان داده بود که اجزاء مثبت اتم، سنگین‌تر از الکترون‌ها هستند. در سال ۱۹۱۱، Rutherford برای امتحان مدل اتمی Thomson یک آزمایش کلاسیک انجام داد. شکل ۸-۲ اساس این آزمایش را نشان می‌دهد.

ورقه نازک



ش. ۸-۲ آزمایش راترفورد برای مطالعه پراش ذرات α بوسیله ورقه فلزی نازک

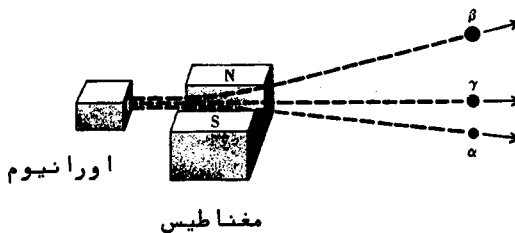
در این آزمایش، یک عنصر را دیواکتیوم مثل پولونیوم بعنوان منبع ذرات α بکار برفته، در جلوی آن یک صفحه سربی ضخیم که دارای یک سوراخ است قرار داده شده، باین ترتیب بیشتر ذرات α توسط صفحه سربی جذب شده و فقط دسته باریکی از این ذرات از سوراخ عبور کرده و به صفحه فلزی نازکی که در مقابل آن قرار دارد اصابت مینمایند. پشت این صفحه فلزی یک صفحه سولفیدروی قرار دارد. طبق مدل Thomson یک فلز از اتم‌های تشکیل شده است که آن اتم‌ها کره‌هایی از بار مثبت، حاوی الکترون‌های منفی هستند. اگر بار مثبت و جرم بطور یکسان در تمام نقاط فلز پخش باشد، ذرات α با یابدون انحراف از مسیر اصلی عبور نمایند. در حالیکه راترفورد به یک نتیجه باور نکردنی رسید. ۹۹٪ ذرات α بدون انحراف عبور کردند ولی بعضی از آنها بطور قابل ملاحظه‌ای منحرف شدند و چندتایی هم بطرف منبع برگردانیده شدند. مدل اتمی Thomson نمیتوانست جوابگوی چنین انحراف بزرگی باشد. اگر بار مثبت و جرم در تمام نقاط فلز بطور یکسان پخش بود، یک ذره α با یک مانع دفع‌کننده بزرگ مواجه نمیشد و تمام مسیرها یکسان عمل میکرد، راترفورد برای توجیه این مشاهدات، اینطور فرض نمود که بارهای مثبت و قسمت اعظم جرم در نقاط بسیار کوچکی متمرکز هستند و قسمت اعظم درون اتم فضای خالی تشکیل میدهد. به همین دلیل بیشتر ذرات α میتوانند بدون انحراف از ورقه فلزی عبور نمایند، گاهی یک ذره به ناحیه متمرکز بار مثبت نزدیک میشود و چون این بار مثبت بدلیل دارا بودن جرم

زیاد غیر قابل حرکت دادن است و در نتیجه دفع بارهای مثبت، ذره α از مسیر اصلی منحرف میشود، بنا براین را ترفورد یک مدل اتمی جدید پیشنهاد نمود با این ترتیب که هر اتم دارای یک هسته یا مرکز است که در آن بار مثبت و جرم متراکم میباشند.

نتایجی که از آزمایشات کمی انحراف ذرات α بدست آمد، نشان داد که شعاع هسته اتم برابر 10^{-13} سانتیمتر است که $1/100000$ اندازه اتم است. بعبارت دیگر، هسته، قسمت بسیار کوچکی از حجم کل اتم را اشغال میکند و عملاً تمام حجم اتم بوسیله الکترون ها اشغال میشود. در مقایسه اگر یک اتم را آنقدر بزرگ کنیم که اندازه هسته آن با اندازه یک نقطه شود، تمام آن یک خانه بزرگ ترمیشود.

۲۰۶. ساختمان هسته

پس از کشف هسته توسط رتفورد، با استفاده از تفسیر کشف های قبلی که یکی کشف اشعه X توسط Rontgen (سال ۱۸۹۵) و دیگری کشف رادیواکتیویته توسط Henri Becquerel بود، خصوصیت پیچیده هسته روشن گردید. Rontgen کشف کرد که اشعه بسیار قابل نفوذی از بمباران فلزات توسط اشعه کاتدی بدست میآید. Becquerel کشف کرد که نمک های اورانیوم، خود بخود، اشعه ظاهراً مشابهی منتشر میکنند، و در این عمل که امروزه بنا م "زوال رادیواکتیو" معروف است. ماده رادیواکتیو از بین میرود. ماهیت اشعه منتشره از جسم رادیواکتیو را با مشاهده انحراف آن در میدان مغناطیسی مطالعه نمودند. همانطور که در شکل ۲-۹ دیده میشود.



ش. ۲-۹ زوال ذرات رادیواکتیو در یک میدان مغناطیسی

یک تکه اورانیوم را در یک محفظه سربی سوراخ‌دار قرار می‌دهند و در نتیجه شعاع باریکی از اشعه‌ها از سوراخ محفظه بیرون می‌آید. این اشعه‌ها از یک میدان مغناطیسی عبور می‌دهند. در نتیجه عبور از میدان، این اشعه‌ها سه اشعه مجزا تقسیم می‌شود، یک دسته که از ذرات مثبت تشکیل شده اند بیک طرف خم می‌شوند، دسته دیگر که از ذرات منفی تشکیل شده‌اند، بطرف مخالف خم می‌گردند و ذرات بدون بار، بدون انحراف از میدان عبور می‌نمایند. مسیر ذرات با استفاده از فیلم عکاسی و یا پرده سولفیدروی مشخص می‌شود.

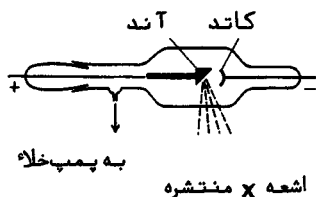
قسمت مثبت از ذرات α تشکیل شده است که هسته هلیوم با دو بار مثبت است. جزء منفی از ذرات β تشکیل شده است که الکترون‌ها هستند، و جزء خنثی اشعه γ است که شبیه اشعه X است.

انتشار اشعه بوسیله بیشتر عناصر را دیواکتیو، با زبین رفتن تدریجی عنصر اولیه و ظهور یک عنصر جدید همراه است، ظاهراً "اتم‌های یک عنصر، خود بخود به اتم‌های یک عنصر دیگر تبدیل می‌شوند، این عملیات Transmutation و یا تغییر شکل نامیده می‌شود. مثلاً اورانیوم به توریم و ذرات α تقسیم می‌شود، نتیجه این که هسته در بعضی موارد به اجزای ساده ترمی شکند.

را ترفورد در سال ۱۹۱۹ با مطالعه ذرات α در گاز نشان داد که قسمتی از هسته پروتون‌ها تشکیل می‌دهند. او مشاهده کرد که ذرات α اثر جدیدی بوجود می‌آورند که مربوط به خودشان نیست و در واقع این اثر مربوط به گرفتن یک ذره α توسط هسته اتم‌هاست و بیرون کشیدن یک پروتون از آن و تبدیل هسته اتم‌ها به هسته اتم کسین است. این موضوع این عقیده را که پروتون‌ها یکی از اجزای هسته می‌باشند قویاً تأیید می‌کند. اما این سؤال باقی می‌ماند که در یک هسته معین چند پروتون وجود دارد؟

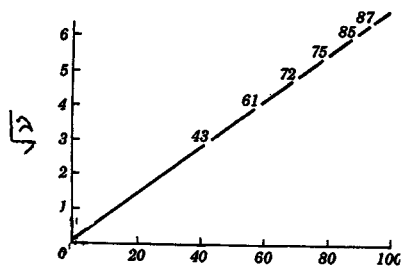
جواب این سؤال از آزمایشات تحقیقاتی Henry Moseley در سال ۱۹۱۳

بدست آمد. که منجر به کشف عددا اتمی گردید. موزلی انرژی اشعه X حاصله از بمباران فلزات مختلف را اندازه گیری مینمود. لوله اشعه X بکاررفته مانند شکل ۱۰-۲ است. فلزات مقابل تعویض است و بوسیله یک کا تدمقرع بمباران میگردد.



ش. ۱۰-۲ تیوب تخلیه الکتریکی برای تولید اشعه X

هنگامی که منحنی جذر فرکانس اشعه X در مقابل وزن اتمی کشیده شد، این منحنی منظم و تقریباً خط مستقیم بود چندانکه در این خط وجود داشت که مربوط به عناصری است که تا آن زمان هنوز کشف نشده بود و چند نقطه خارج از منحنی نیز وجود داشت. برای تفسیر این بی نظمی ها موزلی عقیده داشت که در مورد عناصر، خصوصیت اصلی در تعیین انرژی اشعه X حاصله، وزن اتمی نبوده بلکه عامل اساسی تردیگری وجود دارد و آن عددا اتمی عناصر است که معمولاً با Z نشان داده میشود و معادل تعداد پروتون های هسته میباشد و این عدد تعیین کننده ترتیب عناصر در جدول تناوبی است.



ترتیب ظهور در جدول تناوبی

ش. ۱۱-۲ منحنی فرکانس اشعه X عناصر

عددا اتمی در شیمی اهمیت زیادی دارد، چون تعداد بارهای مثبت هسته را میدهد و چون اتم با یدختی باشد به همین دلیل با یدبهمان تعداد الکترون در خارج از

هسته وجود داشته باشد. مشکلی که هنوز حل نشده بود، جرم هسته وجود ایزوتوپ ها بود. چطور امکان دارد که برای یک عنصر جرم های مختلفی داشته باشد؟ شیمیدانان لیکه تمام آنها تعداد مساوی پروتون دارند؟ پس باید چیز دیگری در هسته وجود داشته باشد. جواب این سؤال تا سال ۱۹۳۲ معلوم نبود، در آن سال Chadwick یک ذره بنیادی دیگری را کشف نمود "نوترون ها"، جرم نوترون تقریباً معادل جرم پروتون است، ولی هیچگونه باری ندارد. چون نوترون ها فاقد بار الکتریکی هستند، به همین جهت با روشهای غیرمستقیم آشکار شده است.

در حال حاضر هسته را مجموعه ای از پروتون ها و نوترون ها میدانند جرم نوترون $1/00866 \text{ amu}$ و بار آن صفر است. جرم پروتون $1/00727$ و بار آن $+1$ است. بنابراین این بار هسته فقط به تعداد پروتون های آن بستگی دارد. جرم هسته دقیقاً "معادل مجموع جرم نوترون ها و پروتون های تشکیل دهنده آن نیست، بلکه همیشه کمی کمتر از مجموع آنهاست. دلیل این تفاوت این است که برای به هم نگهداشتن هسته، مقداری از جرم کل به انرژی اتصال تبدیل شده است. جرم تقریبی هسته با حرف A نشان داده میشود که معادل تعداد پروتون ها و نوترون های هسته است. معمولاً "هسته هر عنصر را با سمبل عنصر که دو عدد در بالا و پایین آن نوشته شده نشان میدهند. عدد بالا A و عدد پایین Z را مشخص میکند. برای مثال دوایزوتوپ کربن این صورت نشان داده میشود. $^{12}_{6}\text{C}$ ، $^{13}_{6}\text{C}$ ، ایزوتوپ اول $^{12}_{6}\text{C}$ ، پروتون و $12 - 6 = 6$ نوترون دارد. دومین ایزوتوپ $^{13}_{6}\text{C}$ پروتون و $13 - 6 = 7$ نوترون دارد. تعداد نوترون ها از $A - Z$ یعنی عدد بالائی منهای عدد پایینی بدست میآید.

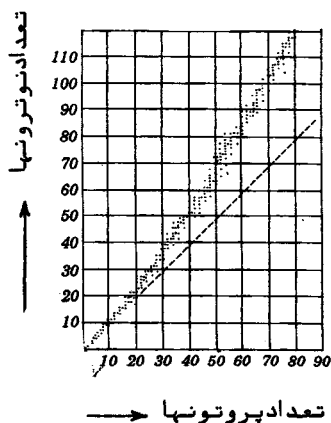
۲۰۷. پایدار هسته

در مورد هسته، موضوعی که درک آن مشکل است، این است که چطور می توان با راه های مثبت را در یک حجم کوچکی به شعاع 10^{-13} cm متراکم نگهداشت، بدون این که نیروی دافعه الکتریکی بین آنها باعث دور شدن آنها گردد. نوترون ها باید تا حد زیادی در این اتصال موثر باشند، به دو دلیل:

۱. هیچ هسته‌ای نیست که فقط پروتون داشته باشد .

۲. هرچه تعداد دپروتون هسته بیشتر شود ، برای پایداری به تعداد بیشتری نوترون با زاء پروتون نیاز است .

نکته دوم با کمربند پایداری که در شکل ۱۲-۲ نشان داده شده است ، روشن می‌گردد .



ش. ۱۲-۲ هسته پایدار : هر نقطه نمایانگر یک هسته معلوم است ، خط چین تعداد مساوی نوترون و پروتون را نشان می‌دهد .

برای عناصر سبک غیرا دیواکتیو ، هسته تقریبا "تعداد مساوی نوترون و پروتون دارد و برای عناصر سنگین تر غیرا دیواکتیو ، هسته بطور قابل ملاحظه‌ای تعداد زیادتری نوترون از پروتون دارد و می‌باشد . هسته‌هایی که در این کمربند پایداری قرار نمی‌گیرند ، را دیواکتیو هستند و نسبت نوترون به پروتون در این نوع هسته‌ها یا زیاد و یا کم است و برای پایداری بایدنوعی عملیات را دیواکتیو صورت بگیرد که هسته را به پایداری برساند . سؤال مهم تر که چگونه نوترون ها در به هم نگهداشتن پروتونها موثرند ، هنوز بی جواب است .

در اینجا ، پایداری هسته را با در نظر گرفتن تبدیل جرم به انرژی مطالعه میکنیم
 هسته هلیوم را در نظر بگیرید که از ۲ پروتون و ۲ نوترون تشکیل شده است . چون جرم
 هر نوترون $1/000867$ amu و جرم هر پروتون $1/00728$ amu است ، بنابراین
 جرم هسته هلیوم باید $4/03190$ amu باشد . در حالیکه جرم هسته هلیوم به طریق
 تجربی $4/0015$ amu میباشد .

$$2 \times 1/000867 + 2 \times 1/00728 = 4/03190 \text{ amu}$$

$$4/03190 - 4/0015 = 0/0304 \text{ amu}$$

چه توافقی برای $0/0304$ amu افتاده است ؟ عقیده بر این است که بسیاری
 تشکیل هسته هلیوم از ۲ پروتون و ۲ نوترون $0/0304$ amu جرم به انرژی تبدیل شده
 است . از رابطه انشتین $E = mc^2$ ، $0/0304$ amu جرم معادل با $2/72 \times 10^{12}$
 ژول با زاءء هر مول هلیوم است ، در نتیجه به همین مقدار انرژی برای شکستن هسته
 هلیوم به پروتون ها و نوترون ها نیاز است (برای یک مول) . بنابراین ، این یک
 روش اندازه گیری انرژی اتصال هسته ها است .

2.1- تئوری اتمی دالتون چگونه جابگوی این واقعیت تجربی است که وقتی 2 گرم مس با 2 گرم گوگرد واکنش انجام میدهد، 1.5 گرم گوگرد بدون تغییر باقی میماند؟

2.2- جرم اتمی سدیم چقدر است؟ وزن یک مول سدیم و وزن یک اتم سدیم به گرم چقدر است؟

2.3- شما میخواهید ترکیبی تهیه نمایید که تعداد اتمهای لیتیم و آلومینیم مساوی داشته باشد و به ازاء، هر اتم لیتیم 4 اتم هیدروژن نیز داشته باشد. اگر با 10 گرم لیتیم شروع کنیم حداقل مقدار آلومینیم و هیدروژن که باید مصرف کنیم چقدر است؟

* 2.4- 18.2 گرم از عنصر A با 5.21 گرم اکسیژن ترکیب شده و تولید اکسید کرده است. اگر حرارت مخصوص عنصر A $\frac{0.452 \text{ ژول}}{\text{گرم.درجه}}$ باشد وزن اتمی عنصر A چقدر است؟

* 2.5- وزن اتمی پتاسیم 39.1 amu است. وزن یک مول پتاسیم بر حسب گرم چقدر است؟ در 14.71 گرم پتاسیم چند مول وجود دارد؟

2.6- در هر یک از هسته های زیر تعداد دپروتون ها و نوترون ها را مشخص کنید.



2.7- چگونه ایزوتوپ های یک عنصر تفاوت دارند؟ در این حالت وزن اتمی عنصری که از دو ایزوتوپ تشکیل شده است چیست؟

2.8- اگر قطر یک اتم که هسته آن تعداد مساوی پروتون و نوترون دارد، 100.000

مرتب‌بزرگ‌تر از قطر هسته‌اش باشد، دا نیسته هسته چندبرابر است نسبتاً تم می‌باشد؟

*2.9- در هر یک از داده‌های زیر چند اتم وجود دارد؟

(a) 100 مول هلیوم (b) 100 گرم لیتیوم (c) 100 amu هلیوم؟

*2.10- تعداد اتم‌ها را در هر یک از داده‌های زیر حساب کنید.

(a) 5 گرم KCl (b) 2؛ 1 مول O_2 (c) 10.9 گرم H_2SO_4
(d) 5 مول SO_2

*2.11- ترکیب C 30٪ وزنی اکسیژن و 70٪ وزنی آهن دارد. برای تشکیل 2 مول

ترکیب C چند مول آهن و چند مول اکسیژن مورد نیاز است؟

*2.12- 19.94 گرم عنصر B با اکسیژن ترکیب شده و 22.45 گرم اکسید تولید کرده است. ظرفیت حرارتی عنصر B = 0.387 $\frac{\text{ژول}}{\text{گرم درجه}}$ است. نام

عنصر B چیست؟

*2.13- برومید پتاسیم (KBr) از 32.9٪ پتاسیم و 67.1٪ بروم تشکیل شده است

اگر 12.8 گرم بروم با 7.21 گرم پتاسیم عمل کند چند مول پتاسیم بروم

متحد شده و KBr تشکیل می‌دهد؟

*2.14- وزن متوسط مرکبی که برای چاپ یک صفحه از این کتاب بکار رفته است

0.721 میلی‌گرم است. فرض کنید که 90٪ وزن مرکب کربن باشد،

تعداد اتمهای کربن بکار رفته برای چاپ یک صفحه را حساب کنید.

*2.15- جرم و بار پروتون، نوترون و الکترون را بنویسید.

2.16- وزن اتمی عنصری که یک گرم از آن با اکسیژن ترکیب شده و تولید 2 گرم

ترکیب میکند و ظرفیت حرارتی آن $\frac{0.7}{\text{گرم.درجه}} \text{ ژول}$ است چقدر است ؟

2.17- حقایق تجربی زیر بدست آمده است :

در تجربه میلیکان قطرات روغن مختلف بارهای -9.6×10^{-19} , -4.8×10^{-19} و -12.8×10^{-19} کولمب داشته اند.

در طیف نگار جرم نسبت بار به جرم یون هیدروژن $9.6 \times 10^4 \frac{\text{کولمب}}{\text{گرم}}$ بود
و وزن اتمی هیدروژن 1.008 amu می باشد.
جرم یک اتم هیدروژن و عدد آوگا درورا محاسبه نماید.



الکترون‌ها در اتم‌ها

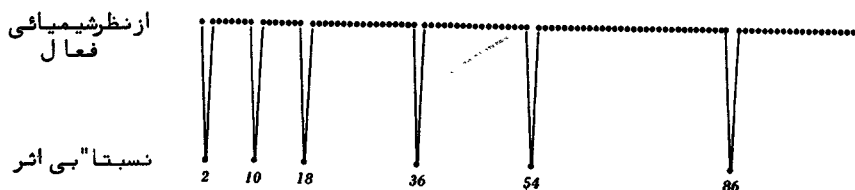
۳ تئوری اتمی دالتون، پایه‌ای برای جوابگویی به سئوالات بالا زبیه و دانشمندان بعد از او بود، مفهوم اتم، خودکمک بزرگی به درک مشاهدات مربوط به ارتباطات وزنی است ولی برای درک بیشتر اختلاف در خواص شیمیایی عناصر احتیاج به درک عمیق تر ساختمان اتم داریم. از آنجا که خصوصیات شیمیایی عناصر از الگوی منظمی پیروی میکنند و از طرف دیگر نوری که از اتم‌ها در اثر حرارت دیدن متصاعداً میشود و نزدیک بودن این نتایج به یکدیگر، این تفکر را پایه‌گذاری کرده فقط هسته اتم، تعیین کننده خصوصیات شیمیایی اتم‌ها نیست، بلکه اساساً الکترون‌های اطراف هسته هستند که مسئول این خصوصیات میباشند. در این فصل مطالعاتی را که مربوط به ماهیت پخش الکترون‌ها درون اتم‌ها میشود، بررسی میکنیم.

۳.۱. قانون تناوبی

احتمالاً مفیدترین دسته‌بندی در شیمی این است که عناصر را بترتیب زیاد شدن عدداً اتمی مرتب‌نمائیم. چون با این نوع دسته‌بندی خصوصیات مختلف به‌طور تناوبی تکرار میگردد. این دسته‌بندی بنام "قانون تناوبی" نامیده میشود و هم‌زمان در اواخر سال‌های ۱۸۶۰ توسط Dimitri Mendeleev شیمیدان روسی و Rothar Meyer آلمانی که بطور مستقل از یکدیگر کار میکردند، کشف شد. در آن زمان، عدداً اتمی هنوز شناخته نشده بود و عناصر را بر حسب زیاد شدن وزن اتمی مرتب میکردند. این نوع مرتب‌کردن نیز عملاً همان ترتیب را میداد و فقط چند عنصر در این نوع طبقه‌بندی در جای صحیح قرار نمی‌گرفتند (I, Ni, K) جا‌های خالی برای عناصری که هنوز کشف نشده بودند قرار داده میشد.

چون در زمان مندلیف، "عناصر کلید" جدول هنوز کشف نشده بود، بهترین روش نشان دادن خصوصیت تناوبی برای مندلیف مجهول بود. میدا نیم‌که تقریباً تمام عناصر را عناصر دیگر عمل میکنند، ولی چند عنصر مثل هلیوم، نئون و ... وجود

دارد که نسبتاً بی اثر هستند و تمایل بسیار کمی برای انجام واکنش با سایر عناصر دارند. هنگامی که عناصر را بر حسب زیاد شدن عدداً تمی مرتب کنیم عناصر "بی اثر" یک جا جمع نمی شوند، بلکه بطور تناوبی در این مسیر قرار می گیرند. شکل ۳-۱.



ش. ۳-۱ وقوع تناوبی بی اثری نسبی در عناصر

عناصر نسبتاً بی اثر، هلیوم، نئون، آرگون، کریپتون، زینون و رادون با اعداد اتمی، به ترتیب ۲، ۱۰، ۱۸، ۳۶، ۵۴، ۸۶ در شرایط عادی بصورت گاز هستند. به همین جهت اغلب بنام "گازهای بی اثر" نامیده میشوند و به گازهای نجیب نیز معروف هستند.

عناصری که بلافاصله بعد از گازهای نادر قرار دارند، لیتیم، سدیم، پتاسیم، روبیدیم، سزیم و فرانسیم با اعداد اتمی بترتیب ۳، ۱۱، ۱۹، ۳۷، ۵۵ و ۸۷ فلز هستند. ظاهراً برق و درخشان داشته و الکتریسیته و حرارت را بخوبی هدایت میکنند و به گروه فلزات قلیائی معروفند.

از لحاظ خصوصیات شیمیائی، فلزات قلیائی شباهت بسیار زیادی به یکدیگر دارند، مثلاً، به شدت با آب ترکیب شده و محلول های قلیائی (کاغذ تورنسل را آبی میکند) بوجود آورده و گاز هیدروژن آزاد میکنند. این محلول ها تلخ مزه هستند و به وسیله اسیدها خنثی میشوند. اسیدها محلول های ترش مزه هستند که کاغذ تورنسل را به رنگ قرمز درمی آورند. از خنثی کردن محلولی که از اثر یک فلز قلیائی با آب بدست آمده با اسید هیدروکلریک و تبخیر آب حاصله، در تمام موارد یک نمک سفید رنگ باقی میماند، این نمک ها نیز کاملاً به یکدیگر شبیه هستند. به سهولت در آب حل شده و محلول های حاصله دی الکتریسیته است. این نمک ها را میتوان از اتر مستقیم گاز

عنصری که بلافاصله قبل از گازهای نادر قرار دارند ، نیز کاملاً بیکیدیگر شباهت دارند . فلئور ، کلر ، بروم ، یدواستاتین که عدد اتمی آنها به ترتیب ۹ ، ۱۷ ، ۳۵ ، ۵۳ ، ۸۵ میباشند بعنوان گروه هالوژن ها نامیده میشوند (عنصر هیدروژن که بلافاصله قبل از هلیوم قرار گرفته ، جزء این گروه نمیباشد و آنجا که اولین عنصر است خصوصیات اختصاصی دارد که اصلاً شبیه خصوصیات هالوژن ها نیست) .

برخلاف فلزات قلیا شی ، هالوژن ها غیر فلز هستند . هالوژن ها از نظر هدایت حرارت و الکتریسیته بسیار ضعیف میباشند . در شرایط عادی ، فلئور و کلر بصورت گاز ، بروم بحالت مایع و یدواستاتین جامد میباشند . شباهت هالوژن ها به یکدیگر در اینست که همگی بر هیدروژن اثر نموده و ترکیباتی بوجود میآورند که از حل کردن آن ترکیبات در آب ، محلول های اسیدی بوجود میآید . (HAt , HI , HBr , HCl , HF) از خنثی کردن این محلول های اسیدی بوسیله هیدروکسید سدیم و تبخیر آب تشکیل شده ، نمک های سفید رنگی به جای میمانند . این نمک ها ، سدیم فلورید ، سدیم کلرید ، سدیم برومید و سدیم یدید را میتوان از اثر مستقیم هالوژن ها بر سدیم نیز تهیه نمود . به غیر از فلئور ، بقیه هالوژن ها ترکیبات هیدروکسیله تشکیل میدهند که همگی اسیدی هستند مثل HOCl اسید هیپوکلرو .

خصوصیات عنصری که بین فلزات قلیا شی و هالوژن بعدی ، قرار میگیرند ، به تدریج بین این دو حد پیشرفت میکند . مثلاً منیزیم با عدد اتمی ۱۲ ، آلومینیوم ۱۳ ، سیلیسیم ۱۴ ، فسفر ۱۵ و گوگرد ۱۶ که بین سدیم ۱۱ و کلر ۱۷ قرار دارند ، این تغییر تدریجی خصوصیات را نشان میدهند .

منیزیم و آلومینیوم فلز هستند ، فسفر و گوگرد غیر فلز و سیلیسیم حد واسط است ، باین ترتیب بتدریج خصوصیت فلزی کاهش مییابد . به همین ترتیب هم ترکیبات هیدروکسی تشکیل شده از این عناصر بتدریج از خصوصیت قلیا شی بطرف خصوصیت اسیدی میرود . به این ترتیب که هیدروکسید منیزیم $\text{Mg}(\text{OH})_2$ قلیا شی است ولی ترکیب هیدروکسیله

گوگردیاسفرمثل $(\text{HO})_2\text{SO}_2$ ، $(\text{OH})_3\text{PO}_3$ اسیدی است، و ترکیبات هیدروکسید آلومینیوم و سیلیسیم حد واسط است.

برای تاکید روی ظهور تناوبی خصوصیات مرسوم است که عناصر را، بطریقی که بعنوان جدول تناوبی معروف است، مرتب نمایند. اشکال مختلفی از جدول تناوبی وجود دارد که یکی از آنها در شکل ۲-۳ نشان داده شده است. عدد نوشته شده در زیر عناصر، عدداً تمی عناصر است، علامت * و † نشان میدهد که عناصر در ته جدول لیست نوشته شده اند.

گروه	I	II	عناصر واسطه										III	IV	V	VI	VII	0	
1 تناوب	H 1																		He 2
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9		Ne 10
3	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17		Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36	
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Te 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54	
6	Cs 55	Ba 56	* 57-71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86	
7	Fr 87	Ra 88	† 89-103	Ku 104	Ha 105														

*	La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
†	Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103

ش . ۲-۳ جدول تناوبی

اساس جدول تناوبی بر مرتب کردن عناصر بر حسب اعداد اتمی و قرار دادن عناصری که خصوصیات مشابه دارند در دستون های عمودی، قرار دادن دستون های عمودی به گروه معروفند و در جدول هشت گروه اصلی I, II, III, IV, V, VI, VII, O وجود

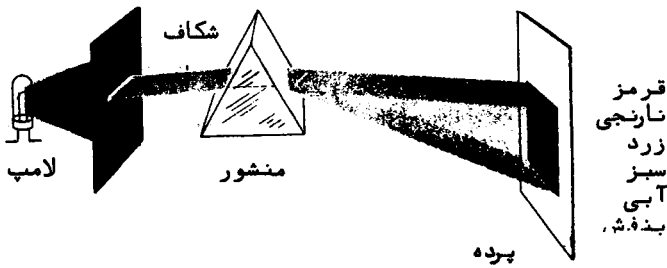
دارد. در گروه I ، هیدروژن و فلزات قلیائی قرار دارند ، در گروه VII هالوژن ها قرار دارند . عناصری که در بین گروه II و گروه III قرار دارند ، عناصر واسطه نامیده میشوند . هرستون کوچک زیر عناصر واسطه ، گروه های فرعی هستند و بنا بر عنصر بالای ستون نامیده میشوند . بنابراین Hg, Cd, Zn گروه فرعی روی را تشکیل میدهند . هرستون افقی جدول یک تناوب نامیده میشود و از بالا به پائین شماره گذاری میشود . در تناوب اول فقط دو عنصر هیدروژن و هلیوم قرار دارد . در تناوب دوم و سوم ، هشت عنصر ، تناوب چهارم و پنجم ۱۸ عنصر دارد . عناصری که با مشخص شده اند مربوط به تناوب ششم و عناصری که با مشخص شده اند مربوط به تناوب هفتم میباشند .

جدول تناوبی عناصر ، وسیله بسیا رمفیدی برای سازمان دادن به شیمی عناصر است و بالاتر از آن ترتیب منظم قرار گرفتن عناصر در چنین جدولی نشان میدهد که در ساختمان اتم های جداگانه نیز یک تکرار تناوبی وجود دارد .

۳.۲. سطوح انرژی الکترونی

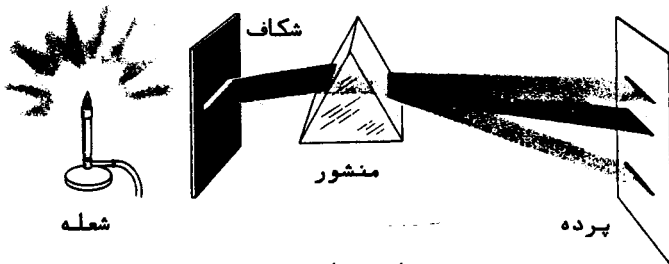
این طرز نامایش اتم که بگوئیم از یک هسته مثبت تشکیل شده است که بوسیله الکترون ها احاطه شده ، با یک مشکل روبرو است . چون بار الکترون مخالف بار هسته است ، اگر الکترون ها ساکن بودند ، بطرف هسته کشیده میشوند . بنا بر این باید فرض کرد که الکترون ها دارای نوعی حرکت هستند که نیروی جاذبه هسته را خنثی میکنند . به هر حال اگر الکترون ها در حرکت باشند ، با پدیده انرژی تولید نمایند چون در تمام مواردی که یک بار الکتریکی ، تحت تاثیر نیروی جاذبه حرکت نماید ، انرژی آزاد میشود ، پس الکترون ها نیز با پدیده انرژی از دست داده و در نتیجه حرکت آنها کند گرد و هنگامی که حرکت کند شود ، تحت تاثیر نیروی جاذبه قرار گرفته و با پدیده صورت ما رپیچ بطرف هسته رفته و اتم مضمحل گردد . چون اتم ها مضمحل نمیشوند ، پس باید در این تفکر ، نکته مهمی وجود داشته باشد . کلید حل این معما از مطالعاتی که در مورد نور منتشره از مواد در اشرار ت دیدن ، انجام گرفت ، بدست آمد . با این حقیقت تجربی آشنا هستیم که هرگاه نور سفید از یک منشور عبور کند ، به اجزاء مختلف تشکیل دهنده خود تجزیه میگردد .

فرض کنید که یک نور سفید که از یک جا مدلمتهد مثل فیلامان یک لامپ ، بدست میآید از یک منشور عبور نماید . همانطور که شکل ۳-۳ نشان میدهد روی پرده یک طیف پیوسته از رنگها ظاهر میشود .



ش . ۳-۳ طیف پیوسته

که تدریجا " هر رنگ به رنگ بعدی تغییر میکند . این رنگها مربوط به نور با انرژی های مختلف است . نوری که انرژی کمتری دارد ، کمتر خم میشود (قرمز) و نوری که انرژی بیشتری دارد ، بیشتر خم میشود (بنفش) . اگر بجای لامپ (منبع نورانی) یک شعله بگذاریم و روی شعله یک نمک قابل بخار شدن بریزیم و آزمایش بالا را تکرار کنیم ، این مرتبه طیف حاصله پیوسته نیست و همانطور که شکل ۳-۴ نشان میدهد ، روی صفحه خطوط با رنگین مشا هده میشود و چون هر خط مربوط به نوری با انرژی معین است ، وجود طیف خطی دلالت بر این دارد که اتمها فقط قادرند انرژی های بخصوصی را منتشر کنند . بعبارت دیگر ، فقط مقادیر معین انرژی منتشر میشود .



ش . ۳-۴ طیف خطی

هنگامی که ترکیبات عناصر مختلف ، بعنوان منبع نور ، بکار رود طیف های حاصله مطالعه گردد ، دیده میشود که هر عنصر دارای طیف خطی مخصوص خود است و در خطوط یک عنصر یک الگوی منظم وجود دارد . و همچنین بدست آمده است که طیف عناصر یکدیگر

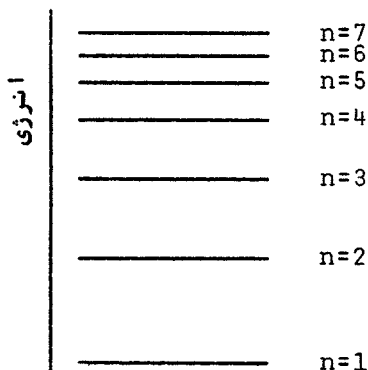
ارتباط دارد. Niels Bohr ، فیزیک دان دانمارکی، با اعلام تئوری خود در سال ۱۹۱۳ نه فقط توانست جوابگوی طیف خطی باشد، بلکه دلیل عدم ضحلال اتمها را نیز بیان نمود.

بور، عقیده داشت که کل انرژی یک الکترون (مجموع انرژی جنبشی و پتانسیل)، در یک اتم، گوانتیده و محدود است و فقط مقادیر مشخصی را میتواند داشته باشد. به عبارت دیگر، یک الکترون در یک اتم نمیتواند هر مقدار را انرژی دارا باشد، بلکه فقط میتواند مقادیر مخصوصی از انرژی را داشته باشد و تنها راه تغییر انرژی یک الکترون این است که از یک سطح انرژی معین به یک سطح انرژی دیگر برود و این عبور نمیتواند تدریجی بوده و باید یک مرتبه صورت بگیرد. در صورتی که سطح انرژی پائین تری موجود نباشد، الکترون نمیتواند انرژی منتشر کند و به همین دلیل است که اتمها مضمحل نمیشوند. در صورتی که سطح انرژی پائین تری وجود داشته باشد، الکترون میتواند انرژی ممتا عد کند، اما فقط یک مقدار معین و این مقدار را انرژی آزاد شده باید دقیقاً مساوی اختلاف دو سطح انرژی باشد.

فرضیه بور، پایه و اساس مکانیک موجی را تشکیل میدهد. در این جا، قوانین حکم فرما بر حرکت ذرات کوچک (ذراتی مثل الکترون که جرم بسیار کوچکی دارند) ظاهراً از قوانین حرکت نیوتن و قوانین کلاسیک الکترو دینامیک (که تاثیر متقابل بارهای متحرک را توصیف میکند) پیروی نمیکند.

بنابراین برای مکانیک موجی به اصول تازه ای نیاز است. اصل اول آن است، که برای الکترون ها در یک اتم، فقط ترازهای انرژی بخصوصی امکان دارد. این ترازها را به ترتیب از کمترین سطح انرژی شماره گذاری مینمایند ۱، ۲، ۳، ... و شماره تراز انرژی معمولاً با n نشان داده میشود. و n عدد کوانتاتی اصلی نامیده میشود. اصل دوم مکانیک موجی میگوید که تعداد الکترون ها در هر تراز انرژی، در یک اتم به $2n^2$ محدود میشود، باین ترتیب که برای پائین ترین تراز انرژی

$n = 1$ ماکزیم تعداد الکترون ها $2 = 2(1)^2$ میباشد و برای تراز انرژی بعدی
 $n = 2$ ماکزیم تعداد الکترون ها $8 = 2(2)^2$ و برای تراز انرژی بعدی $n = 3$ این
تعداد $18 = 2(3)^2$ و برای تراز انرژی بعدی $n = 4$ این تعداد $32 = 2(4)^2$ است .
به این ترتیب میتوان دیگرمسطوح انرژی را رسم نمود . شکل ۵-۳ این دیگرام را
نشان میدهد .



ش. ۵-۳ سطوح انرژی الکترون ها در یک اتم

خط پائینی نما یا تگر پائین ترین سطح انرژی است و برای بیرون کشیدن یک
الکترون از این سطح باید بیشترین مقدار انرژی بکار رود . خطوط دیگر ، سطوح انرژی
بالتر را نشان میدهند و برای بیرون کشیدن الکترون از این سطوح به انرژی کمتری
نیاز است .

در اصل ، بی نهایت سطح انرژی وجود دارد ، اما معمولاً " ۷ یا ۸ سطح پائینی
مورد نظر ما است . همینطور که در شکل ۵-۳ می بینید اختلاف بین سطوح انرژی پائین تر
خیلی بیشتر از اختلاف بین سطوح انرژی بالاتر است . پائین ترین سطح انرژی $n = 1$
به اوربیتال K و یا مدار K معروف است . این داخلی ترین اوربیتال بوده و
الکترون هائی که در آن قرار دارند ، با نیروی زیادی به هسته اتصال دارند . مدار
دوم به مدار L ، $n = 2$ و سطوح انرژی بالاتر ، $n = 3, 4, 5, \dots$ با حروف M, N, O, ...
معروف هستند .

اگر اینطور فرض شود که خصوصیات عناصر، عمدتاً^۱ به تعداد الکترون های موجود در خارجی ترین سطح انرژی بستگی دارد، با استفاده از محدودیتی که در ماکزیمم تعداد الکترون ها وجود دارد (برای هر سطح انرژی) میتوان تکرار تناوبی خصوصیات عناصر را جوابگو بود. فرض کنید که برای ساختن یک اتم باید تعداد الکترون معادل عدداً می آن عنصر به آن اضافه نمود. هر الکترون به پائین ترین سطح انرژی موجود می رود. در مورد هیدروژن $Z = 1$ تنها الکترون به مدار K می رود. در هلیوم هسته دارای دو پروتون است، در نتیجه هر دو الکترون در مدار K قرار میگیرند. برای لیتیم $Z = 3$ الکترون سوم به مدار L می رود، چون ماکزیمم الکترون در مدار K ۲ است. شکل ۳-۶ تعداد الکترون ها را در سطوح انرژی مختلف برای ۱۸ عنصر اولیه جدول بر حسب زیاد شدن عدداً می نشان میدهد.

عدداً می	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲	۱۳	۱۴	۱۵	۱۶	۱۷	۱۸	عنصر	
	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar		
n=۱ مدار K	۱	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲	
n=۲ مدار L			۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۸	۸	۸	۸	۸	۸	۸	۸	۸	
n=۳ مدار M											۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸		
			گاز نجیب								گاز نجیب								گاز نجیب	

ش. ۳-۶ آرایش الکترونی ۱۸ عنصر اولیه

چون هلیوم در مدار K ۲ الکترون دارد و این مدار با ۲ الکترون پر میشود، برای عناصر بعد از هلیوم، الکترون ها در مدار L وارد میشوند و بتدریج الکترون های مدار L زیاد میشود، در مورد لیتیم یک و در مورد نئون ۸ است. در نئون شرایط مانند هلیوم است، با دو الکترون در مدار K و ۸ الکترون در مدار L، مدار هائی که

اشغال شده اند کاملاً" پرومدارهایی که اشغال نشده اند، کاملاً" خالی هستند. نئون نیز یک گاز نجیب است.

بعبارت دیگر، بعد از یک دوره یا یک سیکل از λ اتم، خصوصیت بی اثری نسبی دوباره تکرار شده است. در مورد عناصر بعد از نئون الکترون‌ها به ترتیب مدار M را پر میکنند و در عنصر آرگون تعداد الکترون‌های مدار $M = \lambda$ است و انتظار نمی رود که آرگون بی اثر باشد، چون ما کم‌ترین تعداد الکترون‌های مدار M باید ۱۸ باشد یعنی باید ۱۰ الکترون بیشتر در مدار M قرار بگیرد تا این مدار کامل شود. در حالیکه آرگون خصوصیت بی اثر دارد. پس باید با λ الکترون در مدار M این مدارها تکمیل شوند. مدار پر رفتار نماید. این نکته بعداً مفصل توضیح داده میشود.

این موضوع که خصوصیت اتم‌ها بستگی نزدیکی به تعداد الکترون‌های موجود در خارجی ترین سطح انرژی دارد، از مثال‌های زیر معلوم میشود. در لیتیم در خارجی ترین سطح انرژی (مدار L_1) یک الکترون وجود دارد، سدیم نیز در خارجی ترین سطح انرژی (مدار M) یک الکترون دارد و چنانکه میدانیم خصوصیات لیتیم و سدیم خیلی به یکدیگر شبیه است. بریلیوم و منیزیم نیز هر دو دارای ۲ الکترون در خارجی ترین مدار هستند. در جدول تناوبی، عناصری که خصوصیات مشابه دارند، زیر یکدیگر قرار گرفته اند و مثل آن است که عناصری را که تعداد الکترون خارجی ترین مدارشان یکسان است در یک گروه قرار داده ایم.

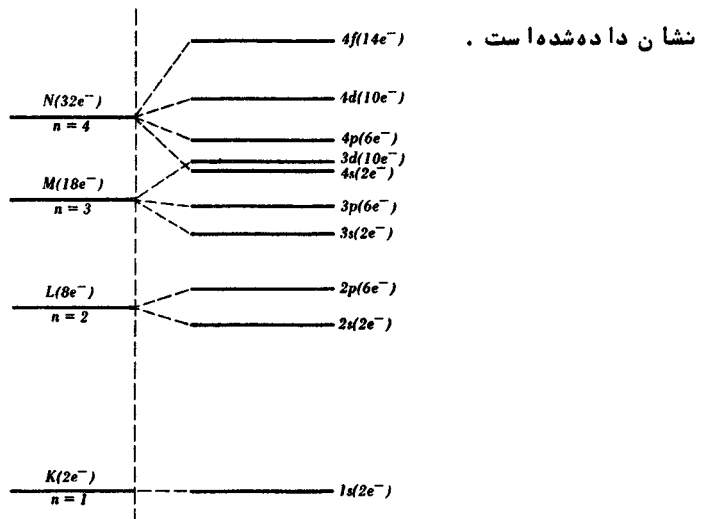
در جدول تناوبی (شکل ۲-۳) در تناوب اول فقط دو عنصر (هیدروژن و هلیوم) وجود دارد، این موضوع با محدودیت تعداد الکترون‌های مدار K که ۲ است موافق است. تناوب دوم ۸ عنصر دارد (لیتیم، بریلیوم، بور، کربن، نیتروژن، اکسیژن، فلور و نئون). این تناوب نیز با پر شدن تدریجی مدار L_1 در رسیدن به تعداد کم‌ترین λ الکترون موافق است. چون سطح انرژی L_1 ، برای این اتم‌های ذکر شده، خارجی ترین سطح انرژی اشغال شده است. خصوصیات اتم‌های این تناوب به طور چشم‌گیر تغییر میکنند.

تناوب سوم، که از سدیم تا آرگون است، مشکلترین تناوب برای جوا بگوئی است زیرا بر اساس مشابه بودن خصوصیات فقط ۸ عنصر دارد، درحالیکه دیاگرام سطوح انرژی ۱۸ عنصر پیشنها میکند. دلیل این اختلاف ظاهری این است که با قرار گرفتن ۸ الکترون در مدار سوم دوالکترون بعدی، با وجودیکه مدار سوم هنوز پرنشده است، به مدار چهارم میروند. در جدول تناوبی عنصر سدیم با یک الکترون در خارجی ترین مدار زیر لیتیم قرار میگیرد (گروه I) منیزیم زیر بریلیوم (گروه II)، آلومینیوم زیر بور (گروه III)، سیلیسیم زیر کربن (گروه IV)، فسفر زیر ازت (گروه V)، گوگرد زیر اکسیژن (گروه VI) و کلرزیر فلوئوژ (گروه VII) و آرگون زیر نئون (در گروه 0). این عناصر به دلیل دارا بودن تعداد الکترون مساوی در آخرین مدار خود، دارای خصوصیات یکسان هستند. تناوب چهارم، حتی از تناوب سوم نیز پیچیده تر است. همانطور که در جدول تناوبی می بینید، در این ردیف ۱۸ عنصر وجود دارد. در عناصر ولی، پتاسیم و کلسیم و شش عنصر آخری Kr, Br, As, Ge, Ga به ترتیب الکترونهای در خارجی ترین مدارها را میدهند، درحالیکه ۱۰ عنصر وسطی Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn بیش از دوالکترون در خارجی ترین مدار نداشته و پر شدن خارجی ترین مدار متوقف شده و بتدریج قشر نیمه پر مدار یکی مانده به آخر پر شده است. این پر شدن با تاخیر در مدارهای یکی مانده به آخر در تناوب پنجم و ششم نیز اتفاق می افتد. پر شدن مدارها در تناوب چهارم، بطوری است که دو عنصر در این تناوب یکی پتاسیم $Z = 19$ و یکی $Z = 29$ Cu هر دو دارای یک الکترون در خارجی ترین مدار میباشند. همینطور هم کلسیم $Z = 20$ و روی $Z = 30$ هر دو دارای دوالکترون در سطح انرژی چهارم میباشند. با وجودیکه پتاسیم و مس در بعضی خصوصیات بیکدیگر شباهت دارند، ولی در بعضی خصوصیات دیگر، اختلافات اساسی با یکدیگر دارند. این اختلاف مربوط به اختلاف در تعداد الکترون های مدار یکی مانده به آخر است. شکل ۳-۷.

عنصر	Z	مدار K	مدار L	مدار M	مدار N
K	۱۹	$2e^{-}$	$8e^{-}$	$8e^{-}$	$1e^{-}$
Cu	۲۹	$2e^{-}$	$8e^{-}$	$18e^{-}$	$1e^{-}$

ش. ۳-۷. آرایش الکترونی پتاسیم و مس

اگر از طرف بیرون اتم حساب کنیم، مدار دوم در بعضی مواقع تاثیر زیادی روی خصوصیات شیمیایی اتم میگذارد. قبل از اینکه ساختمان الکترونی تناوبهای بعدی را که پیچیده تر هستند، بررسی کنیم لازم است که سؤال قبلی را جواب دهیم. در تناوب سوم، فقط ۸ عنصر دریم در حالی که از دیاگرام سطوح انرژی، ما انتظار ۱۸ عنصر داشتیم. ظاهراً "برای جوا بگوئی با دیاگرام سطوح انرژی تصحیح گردد. بحث قبلی برای این موضوع دلالت میکرد که تمام الکترونها یک مدار، انرژی مساوی دارند، در واقع کاملاً "اینطور نیست، مطالعاتی که روی طیف عناصر مختلف انجام گرفته، نشان میدهد که هر سطح انرژی در واقع از چندین تراز انرژی نزدیک بهم تشکیل شده است، عملاً "میتوان گفت که هر مدار اصلی از یک یا چند مدار فرعی تشکیل شده است. تعداد مدارهای فرعی در هر مدار اصلی مساوی عدد کوانتایی اصلی است. بنابراین مدار $K (n = 1)$ فقط از یک سطح انرژی تشکیل شده است، مدار $L (n = 2)$ از دو مدار فرعی تشکیل شده است و این نشان میدهد که تمام الکترونهای مدار L ، از نظر انرژی دقیقاً یکسان نیستند. یک دسته از نظر انرژی کمی بالاتر از یک دسته دیگر هستند. در مدار $M (n = 3)$ سه سطح انرژی، در مدار $N (n = 4)$ چهار سطح انرژی و به همین ترتیب.. مدارهای فرعی را با انواع مختلف مشخص میکنند. راحت ترین است که پائین ترین سطح انرژی هر مدار را مدار فرعی s ، مدار فرعی بالاتر از p ، مدار فرعی بعدی را d و مدار بعدی را f بنامیم. بنابراین دیاگرام سطوح انرژی باید دوباره رسم شود. در شکل ۳-۸، درست چپ خط عمودی مدارهای اصلی و درست راست خط عمودی مدارهای فرعی



ش. ۳-۸ دیاگرام سطوح انرژی با مدارهای فرعی.

چنانچه دیده میشود مدارهای فرعی مربوط به سطوح انرژی بالاتر روی هم قرار میگیرند، همانطور که تعداد الکترون های مدار اصلی محدود بود، تعداد الکترون های مدارهای فرعی نیز محدود است و ماکزیمم تعداد الکترون ها در مدار فرعی s برابر با (2) ، برای مدار فرعی p (6) الکترون، مدار فرعی d (10) و برای مدار فرعی f (14) است. اعدادی که داخل پرانتز روی هر مدار فرعی نوشته شده، ماکزیمم تعداد الکترون هر مدار فرعی را نشان میدهد.

وجود مدارهای فرعی چه اثری در ساختن اتم ها از الکترون ها و هسته دارا می باشد؟ الکترون های مدارهای اصلی، در مورد ۱۸ عنصر اولیه جدول تناوبی قبلا " نشان داده شد، (شکل ۳-۶).

عنصر	عددا تمی	آرایش الکترونی مدارهای فرعی										
		۴f	۳d	۳p	۳s	۲d	۲p	۲s	۱s			
آرگون	۱۸				۲	۶	۲	۲				
پتاسیم	۱۹			۱	۶	۲	۶	۲	۲			
کلسیم	۲۰			۲	۶	۲	۶	۲	۲			
اسکاندیم	۲۱			۲	۱	۶	۲	۶	۲	۲		
تیتانیم	۲۲			۲	۲	۶	۲	۶	۲	۲		

ش ۳-۹ آرایش الکترونی در شروع تناوب چهارم

چنانچه در شکل ۳-۹ می بینید، عنصر ۱۸، آرگون ۲ الکترون در مدار فرعی $1s$ ، ۲ الکترون در مدار فرعی $2s$ ، ۶ الکترون در مدار فرعی $2p$ ، ۲ الکترون در مدار فرعی $3s$ و ۶ الکترون در مدار فرعی $3p$ دارد. به دلیل این که سطح انرژی مدار فرعی بعدی ($3d$) خیلی بالاتر از سطح انرژی مدار فرعی $3p$ است، آرگون مثل یک اتم بی اثر (گاز نجیب) رفتار میکند. بنظر میرسد که وجود ۸ الکترون در هر مدار اصلی از پایداری بخصوصی برخوردار است. در عنصر بعدی پتاسیم، الکترون ۱۹

به مدار فرعی $4s$ میرود، چون سطح انرژی مدار $4s$ پائین تر از سطح انرژی مدار $3d$ است. به همین دلیل با وجودی که مدار سوم هنوز پرنشده است، الکترون بعدی به مدار چهارم داخل میشود.

در مورد کلسیم هم همینطور است و الکترون به مدار فرعی $4s$ میرود. چون گنجایش مدار فرعی $4s$ فقط ۲ الکترون است، برای اسکان دیوم الکترون ۲۱، به نزدیکترین ترازانرژی موجود یعنی مدار فرعی $3d$ وارد میشود و ۸ عنصر بعدی، بایکبی قاعدگی جزئی، مدار فرعی $3d$ را پر میکنند. افزایش الکترون ها در مدار فرعی $3d$ ، در حالی که مدار فرعی $4s$ اشغال شده است، اثر جالبی در خصوصیات شیمیائی از Ca تا Zn دارد. بطوریکه با زیاد شدن عددا تمی، خصوصیات این عناصر بطور قابل ملاحظه ای تغییر نمی کند.

در تناوب ششم، این اثر بهتر مشخص است، عناصر $21-57$ که به لانتانیدها یا خاک های نادر معروف هستند، الکترون های اضافه شده سه مدار مانده به آخر را پر میکنند و چنین تغییری که درون اتم صورت میگیرد اثر چندانی روی خصوصیات شیمیائی نمیتواند داشته باشد. تمام لانتانیدها خصوصیات شیمیائی یکسان دارند.

ساختمان الکترونی عناصر در شکل ۱-۳ نشان داده شده است. تعیین محل الکترون ها، از روی مشاهدات طیف آنها و خصوصیات مغناطیسی (مبحث ۳.۵) عناصر به دست آمده است.

درجا هایی که علامت سؤال گذاشته شده، هنوز در محل دقیق الکترون شک دارند. متأسفانه ساختمان الکترونی به تنهایی جوابگوی تمام خصوصیات شیمیائی نیست. تعداد الکترون های هر عنصر را میتوان با نوشتن تعداد الکترون ها بالای هر مدار فرعی نشان داد. بنابراین برای پتاسیم $Z=19$ $4s^1 3p^6 3s^2 2p^6 2s^2 1s^2$ نشان میدهد که یک الکترون در مدار فرعی $4s$ ، دو الکترون در مدارهای فرعی $3s$ ، $3p$ و $2s$ و شش الکترون در مدارهای فرعی $3p$ و $2p$ دارد.

Z	Element	1	2	3	4	5	6	7
		s	s p	s p d	s p d f	s p d f	s p d f	s
1	H	1						
2	He	2						
3	Li	2	1					
4	Be	2	2					
5	B	2	2 1					
6	C	2	2 2					
7	N	2	2 3					
8	O	2	2 4					
9	F	2	2 5					
10	Ne	2	2 6					
11	Na	2	2 6	1				
12	Mg	2	2 6	2				
13	Al	2	2 6	2 1				
14	Si	2	2 6	2 2				
15	P	2	2 6	2 3				
16	S	2	2 6	2 4				
17	Cl	2	2 6	2 5				
18	Ar	2	2 6	2 6				
19	K	2	2 6	2 6	1			
20	Ca	2	2 6	2 6	2			
21	Sc	2	2 6	2 6	1	2		
22	Ti	2	2 6	2 6	2	2		
23	V	2	2 6	2 6	3	2		
24	Cr	2	2 6	2 6	5	1		
25	Mn	2	2 6	2 6	5	2		
26	Fe	2	2 6	2 6	6	2		
27	Co	2	2 6	2 6	7	2		
28	Ni	2	2 6	2 6	8	2		
29	Cu	2	2 6	2 6	10	1		
30	Zn	2	2 6	2 6	10	2		
31	Ga	2	2 6	2 6	10	2 1		
32	Ge	2	2 6	2 6	10	2 2		
33	As	2	2 6	2 6	10	2 3		
34	Se	2	2 6	2 6	10	2 4		
35	Br	2	2 6	2 6	10	2 5		
36	Kr	2	2 6	2 6	10	2 6		
37	Rb	2	2 6	2 6	10	2 6	1	
38	Sr	2	2 6	2 6	10	2 6	2	
39	Y	2	2 6	2 6	10	2 6	1	
40	Zr	2	2 6	2 6	10	2 6	2	
41	Nb	2	2 6	2 6	10	2 6	4	
42	Mo	2	2 6	2 6	10	2 6	5	
43	Tc	2	2 6	2 6	10	2 6	6	1?
44	Ru	2	2 6	2 6	10	2 6	7	1
45	Rh	2	2 6	2 6	10	2 6	8	1
46	Pd	2	2 6	2 6	10	2 6	10	
47	Ag	2	2 6	2 6	10	2 6	10	1
48	Cd	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2
49	In	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 1
50	Sn	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 2
51	Sb	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 3
52	Te	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 4
53	I	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 5
54	Xe	2	2 6	2 6	10	2 6	10	2 6

ش. ۱۰-۳ آرایش الکترونی تمام عناصر

Z	Element	1		2		3		4			5			6			7
		s	s p	s p d	s p d	s p d f	s p d f	s p d f	s p d f	s p d f	s						
55	Cs	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6											
56	Ba	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6											
57	La	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	1										
58	Ce	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2	2 6										
59	Pr	2	2 6	2 6 10	2 6 10	3	2 6										
60	Nd	2	2 6	2 6 10	2 6 10	4	2 6										
61	Pm	2	2 6	2 6 10	2 6 10	5	2 6										
62	Sm	2	2 6	2 6 10	2 6 10	6	2 6										
63	Eu	2	2 6	2 6 10	2 6 10	7	2 6										
64	Gd	2	2 6	2 6 10	2 6 10	7	2 6	1									
65	Th	2	2 6	2 6 10	2 6 10	9	2 6										
66	Dy	2	2 6	2 6 10	2 6 10	10	2 6										
67	Ho	2	2 6	2 6 10	2 6 10	11	2 6										
68	Er	2	2 6	2 6 10	2 6 10	12	2 6										
69	Tm	2	2 6	2 6 10	2 6 10	13	2 6										
70	Yb	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6										
71	Lu	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	1									
72	Hf	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	2									
73	Ta	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	3									
74	W	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	4									
75	Re	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	5									
76	Os	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	6									
77	Ir	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	7									
78	Pt	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	9									
79	Au	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10									
80	Hg	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10									
81	Tl	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10									
82	Pb	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10									
83	Bi	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10									
84	Po	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10									
85	At	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10									
86	Rn	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10									
87	Fr	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10								1?	
88	Ra	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10								2	
89	Ac	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10								2?	
90	Th	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10								2	
91	Pa	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10	2							2?	
92	U	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10	3							2	
93	Np	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10	4							2?	
94	Pu	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10	6							2?	
95	Am	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10	7							2?	
96	Cm	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10	7							2?	
97	Bk	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10	8							2?	
98	Cf	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10	10							2?	
99	Es	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10	11							2?	
100	Fm	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10	12							2?	
101	Md	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10	13							2?	
102	No	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10	14							2?	
103	Lr	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10	14							2?	
104	Ku	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10	14							2?	
105	Ha	2	2 6	2 6 10	2 6 10	14	2 6	10	14							2?	

با تخصیص دادن سطوح انرژی مختلف به الکترون های یک عنصر بسیاری از خصوصیات شیمیائی عناصر، بترتیبی که در جدول تناوبی عناصر قرار گرفته اند، به طور مناسبی توضیح داده میشود. ولی این سؤال بی جواب میماند که چرا الکترون های یک اتم دارای انرژی های مختلف هستند. انرژی باید به میانه نگین فاصله بسارهای مختلف (الکترون منفی از هسته مثبت)، بستگی داشته باشد. این میانگین فاصله، چه اطلاعاتی در مورد توزیع الکترون های مختلف درون فضای اتمی میدهد؟ اگر میدانستیم که الکترون ها چگونه در این فضا پخش شده اند، میتوانستیم اندازه و شکل اتمها را فهمیده و از روی آن بطرز رفتار و خصوصیات اتمها پی ببریم.

کوشش های اولیه برای تفسیر سطوح انرژی بر حسب مسیر حرکت الکترون ها، همه با شکست روبرو شد. در وحله اول، منطقی به نظر میرسد که الکترون ها در اتمها را میتوان با همان اطمینان نسبی که برای یک سیاره در سیستم خورشیدی است، توضیح داد ولی متاسفانه این عمل امکان ندارد، چون همانطور که اصل عدم اطمینان Heisenberg (در سال ۱۹۲۷) میگوید: امکان ندارد که بتوان همزمان مکان و محل الکترون را با دقت کافی تعیین نمود تا بتوان مسیر الکترون را در یک سطح انرژی بخصوص رسم نمود.

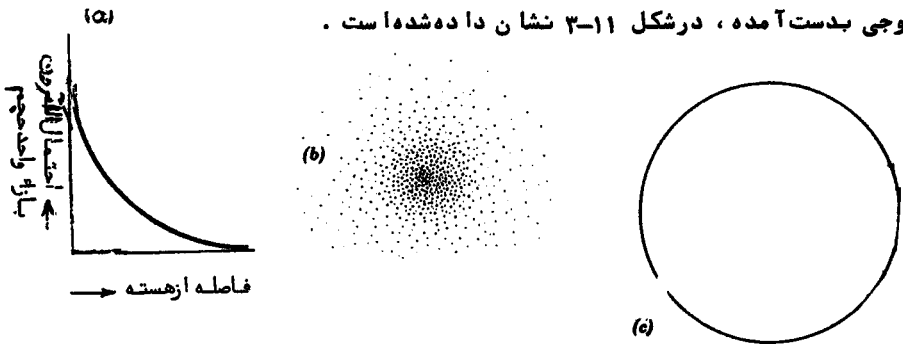
هر آزمایشی (هر قدر دقیق طرح شده باشد) که بخواهد مکان و یا محل الکترون را تعیین نماید، در طی مراحل آزمایش با عث تغییر مکان و یا محل الکترون میشود. بنابراین مسیر حرکت الکترون را نمیتوان رسم نمود و بهترین است که از احتمال یافتن الکترون و یا شانس نسبی پیدا کردن الکترون در یک محل درون اتم صحبت شود.

ماسبه احتمال یافتن الکترون در نقاط مختلف درون اتم، یک مسئله بی نهایت پیچیده ریاضی است. " کوانتوم مکانیک " این مشکل را با فرض این که الکترون یک موج است، حل مینماید. در واقع الکترون ها، در شرایط بخصوصی، خصوصیتی شبیه

امواج نشان می‌دهند. مثلاً " یک دسته الکترون در حال حرکت سریع را می‌توان وادار نمود که پراش نشان دهند (پراش خصوصیت اختصاصی حرکت موجی است). در نتیجه اغلب به " کوانتومگانیک " مکانیک موجی گفته می‌شود. در مکانیک موجی، برای نشان دادن احتمال وجود یک ذره کوچک مثل الکترون، از معادلات ریاضی که حرکت امواج را بیان می‌کنند، استفاده می‌کنند.

احتمال یافتن یک الکترون در مدار فرعی $1s$ ، که از روی محاسبات مکانیک

موجی بدست آمده، در شکل ۱۱-۳ نشان داده شده است.



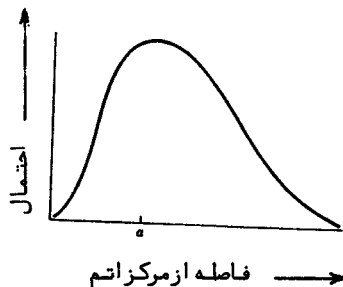
ش. ۱۱-۳ نمایش فضای پخش الکترون $1s$.

در شکل (a) احتمال وجود الکترون $1s$ در هر نقطه مشخص از فضا را به عنوان تابعی از فاصله الکترون از هسته نشان می‌دهد. محلی که احتمال یافتن الکترون بیشتر است، در نزدیکی هسته است و در هیچ نقطه‌ای این احتمال صفر نیست حتی در محل‌های خیلی دور از هسته نیز شانس خیلی کمی وجود دارد.

شکل (b) یک نوع دیگر نشان دادن توزیع الکترونی است در این شکل شدت سایه‌ها احتمال نسبی وجود الکترون $1s$ را نشان می‌دهد. از روی این شکل می‌توان الکترون را به صورت یک ابر الکترونی دور هسته مجسم نمود. گاهی اوقات راحت تر است که شکل این ابر الکترونی را رسم نمود، شکل (c). با باختر شدن این که اتم سه بعدی است، شکل (c) را می‌توان کره‌ای فرض نمود که احتمال یافتن الکترون درون کره ۹۰٪ است. چون این طرز نمایش، جانشین اوربیتال ساده بور شده است، صحیح تر

است که بگوئیم این اشکال نمایانگر اوربیتال های $1s$ هستند.

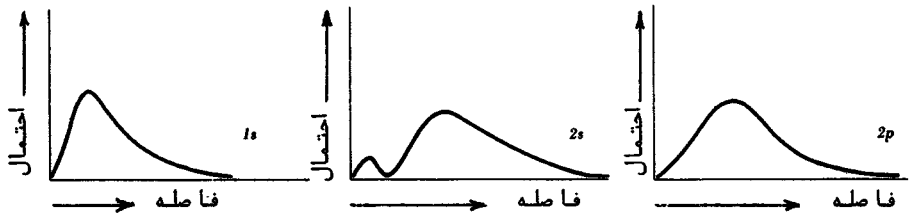
یک راه دیگر برای توضیح یک الکترون در یک اوربیتال $1s$ وجود دارد. این روش، نظریه قدیمی مدارهای الکترونی را به فرضیه احتمال ارتباط میدهد. ابتدا این سؤال پیش میآید که اگر از هسته شروع کنیم، در امتداد یک خط مستقیم بخارج پیش برویم، شانس پیدا کردن الکترون $1s$ چقدر تغییر میکند؟ واضح است که این شانس کم میشود، همانطور که در شکل (a) ۱۱-۳ دیدید. فرض کنید که ما به راهمان به خارج از اتم ادامه میدهم و در شعاع r از هسته، شانس پیدا کردن الکترون را در تمام نقاط موجود در سه بعد تعیین می کنیم. با زاویه دورتر شده و شانس پیدا کردن الکترون را در یک شعاع بزرگ تر تعیین میکنیم. شانس پیدا کردن الکترون $1s$ چقدر تغییر میکند؟ این موضوع به دو عامل بستگی دارد. اول اینکه، هرچه از هسته دورتر شویم شانس پیدا کردن الکترون کم میشود، دوم اینکه، هرچه از هسته دورتر شویم، تعداد مکان هائی که باید تحقیق شود بیشتر میشود. از نظر ریاضی میتوان اتم را به لایه های متحدالمرکز (مثل پیاز) تقسیم نمود و برای هر مقدار احتمال وجود الکترون را در یک واحد حجم تعیین نموده و در حجم آن مدار ضرب نمود. نتیجه این عملیات برای الکترون $1s$ در شکل ۱۲-۳ نشان داده شده است.



ش. ۱۲-۳ دیاگرام احتمال الکترون $1s$.

همانطور که دیده میشود، احتمال یافتن الکترون به یک ماکزیم رسیده و بعد کاهش پیدا میکند. فاصله a که در آن فاصله احتمال یافتن الکترون به ماکزیم میرسد را میتوان شعاع مدار الکترونی دانست. الکترونهائی که در سطوح مختلف انرژی قرار دارند

از نظر دیاگرام توزیع احتمالی متفاوت میباشند، شکل ۳-۱۳ دیاگرام توزیع احتمالی الکترون های $1s$ ، $2s$ و $2p$ را مقایسه میکند.

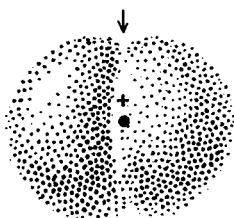


ش. ۳-۱۳ دیاگرام احتمال برای الکترون های مختلف.

قابل توجه است که ماکزیمم احتمال برای الکترون $1s$ در فاصله ای کمتر از هسته، نسبت به الکترون $2s$ و $2p$ است. و ماکزیمم احتمال برای الکترون های $2s$ و $2p$ در فاصله تقریباً یکسان از هسته میباشند. این موضوع با این حقیقت که الکترون های $2s$ و $2p$ از نظر انرژی به یکدیگر نزدیک هستند و انرژی ایمن الکترون ها بطور قابل ملاحظه ای از انرژی الکترون های $1s$ بیشتر است، مطابقت دارد.

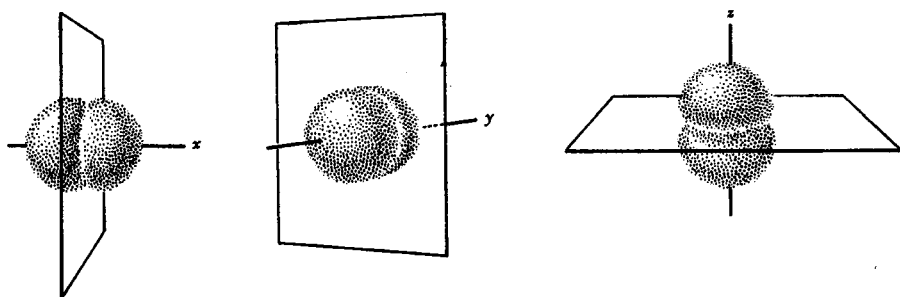
برآ مدگی کوچک مخصوصی که در مورد الکترون $2s$ دیده میشود، نشان میدهد که الکترون $2s$ در مقایسه با الکترون $2p$ ، وقت بیشتری را در نزدیکی هسته میگذرانند و این جابجوی این واقعیت است که احتمال الکترون $2s$ به هسته کمی محکم تر است و احتمال الکترون $2p$ است. (انرژی پائین تر)، همانطور که در شکل دیده می شود تمام دیاگرام های توزیع یکدیگر را میپوشانند و این دلالت بر این امر دارد که الکترون های مدار خارجی تر، در ناحیه ای که توسط الکترون های داخلی تراشغال شده، نفوذ

می‌کنند. در واقع الکترون‌های s و p یک اختلاف اساسی با یکدیگر دارند که از شکل ۳-۱۳ معلوم نمی‌شود. این اختلاف در پخش فضایی آنهاست. پخش فضایی الکترون‌های s کروی و متقارن است، به این ترتیب که احتمال یافتن الکترون، در یک فاصله معین از هسته، در تمام جهات یکسان است، در صورتی که احتمال یافتن الکترون‌های p در بعضی جهات، بیشتر از جهات‌های دیگر است. در واقع الکترون‌های p را می‌توان بصورت دو کره که در دو طرف هسته قرار دارد، نشان داد. شکل ۳-۱۴ و بسه آن اوربیتال $2p$ گویند.



ش. ۳-۱۴ دیاگرام پخش فضایی الکترون $2p$.

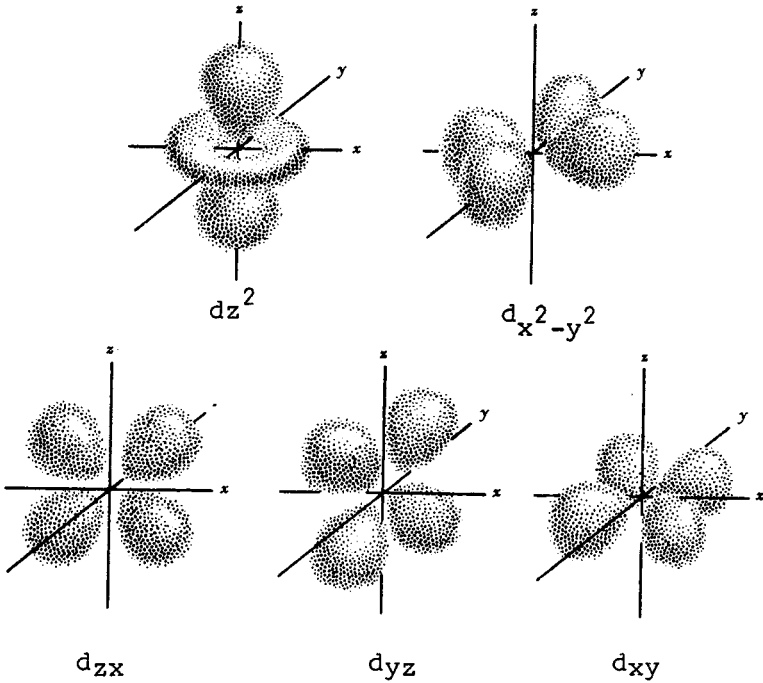
احتمال یافتن الکترون در هر دو نیمه اوربیتال یکسان است، مدار فرعی p از سه اوربیتال p تشکیل می‌شود که همگی بر یکدیگر عمودند. این اوربیتال‌ها را بر حسب محوری که حول آن محور، احتمال وجود الکترون ماکزیمم است، با علامتات P_x ، P_y ، P_z مشخص می‌کنند. شکل ۳-۱۵.



ش. ۳-۱۵ اشکال اوربیتال‌های $2P_x$ ، $2P_y$ ، $2P_z$

مدار فرعی d از ۵ اوربیتال تشکیل شده است و مدار فرعی f از ۷ اوربیتال

بخش فضائی اوربیتال های d در شکل ۳-۱۶ نشان داده شده است .



ش. ۳-۱۶ اشکال اوربیتال های d .

چون تصویری که از تئوری مدرن " الکترون ها در اتم " داریم، تا حدودی خیالی

است ، نکات مهم را خلاصه میکنیم .

۱. ما نمی توانیم مسیر حرکت یک الکترون را بدانیم .

۲. ما فقط می توانیم ناحیه ای از فضا را که احتمال قرار گرفتن الکترون در آن

زیاد است رسم کنیم .

۳. شکل فضائی این ناحیه (اوربیتال) برای الکترون هائی که در سطوح

انرژی متفاوت هستند ، فرق می کند .

۴. در یک اتم معین، هر چه عدد کوانتائی اصلی بیشتر باشد ، حجم ناحیه فضائی

دورهسته بیشتر توسعه مییابد .

۵۵ پخش الکترونی، برای مدار فرعی s ، دورهسته بصورت کروی و متقارن است .

۵۶ پخش الکترونی، برای مدارهای فرعی f, d, p درجهت های معینی از فضا بوده و دورهسته تقارن کروی ندارند .

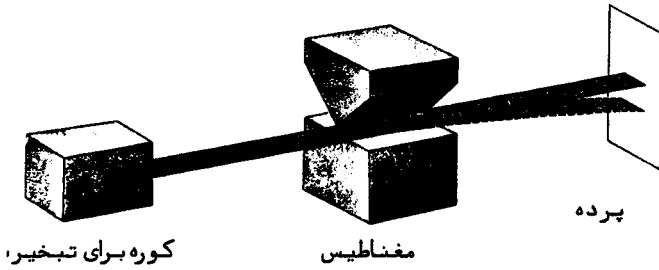
۳۰۵ اسپین الکترون

در قسمت قبلی، خاطر نشان گردید که مدار فرعی s فقط یک اوربیتال، مدار فرعی p سه اوربیتال، مدار فرعی d پنج اوربیتال و مدار فرعی f ، ۷ اوربیتال دارد. چون این مدارهای فرعی به ترتیب با ۲، ۶، ۱۰ و ۱۴ الکترون پر میشوند، بنا بر این در هر اوربیتال باید ۲ الکترون قرار بگیرد. دو الکترونی که در یک اوربیتال قرار میگیرند از یک نظر با هم تفاوت ندارند، آنها دارای اسپین مخالف میباشند. دلیل صحبت کردن درباره اسپین الکترون، مشاهداتی است که روی خصوصیات مغناطیسی مواد انجام گرفته است .

یک تجربه قدیمی و آشنا این است که جامدات بخصوصی مثل آهن، بوسیله مغناطیس به شدت جذب میشوند، به این مواد *ferromagnetic* گویند. مواد دیگر مثل گاز اکسیژن و سولفات مس با شدت کمی بوسیله مغناطیس جذب میشوند. به این مواد *paramagnetic* گویند. مواد دیگری مانند سدیم کلرید بوسیله مغناطیس، به طور جزئی دفع میشوند، به این مواد *diamagnetic* گویند، عقیده بر این است که هر سه نوع رفتار مغناطیسی ذکر شده مربوط به الکترون ها در آنها میباشد .

اطلاعاتی که در مورد رفتار مغناطیسی اتم های جداگانه بدست آمده است، از آزمایشاتی نظیر آزمایشی که برای اولین بار توسط Stern و Gerlach انجام گرفت، بدست آمده است. در این آزمایش دسته باریکی از اتم های غنشی نقره (از تبخیر نقره)، از میان دو قطب یک میدان مغناطیسی مخصوص عبور داده شد. نتیجه بدست آمده این بود که این دسته، به دو دسته جداگانه تقسیم شد، نیمی از این شعاع باریک در

یک جهت ونیم دیگر در جهت مخالف ، منحرف گردید . شکل ۱۷-۳.



ش. ۱۷-۳ آزمایش Stern و Gerlach.

برای تفسیر نتیجه مشاهده شده ، فرض میشود که هر الکترون مثل یک مغناطیس کوچک عمل مینماید . مغناطیس بودن الکترون را میتوان در اثر چرخش الکترون بدور خودش دانست . میدانیم که هر بار ی که به چرخد یک مغناطیس است . برای الکترون دو جهت چرخش امکان دارد . یکی در جهت چرخش عقربه های ساعت و دیگری در جهت مخالف چرخش عقربه های ساعت ، این دو جهت چرخش با دو میدان مغناطیسی که آرایش میدان های مخالف دارند ، مطابقت میکند . ساختمان الکترونی اتم نقره به این ترتیب است

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$
 الکترون $5s$ در مدارهای فرعی پر قرار دارند . اگر دو الکترون با اسپین مخالف داشته باشیم ، ممکن است که انتظار داشته باشیم یکدیگر را جذب کنند ، همانطور که دو مغناطیس عمل میکنند ، اما نیروی دافعه الکتریکی ، به دلیل دارا بودن بار منفی یکسان ، خیلی بیشتر از نیروی جاذبه مغناطیسی است . بنا بر این هر وقت که دو الکترون اجباراً " به هم نزدیک میشوند ، مثل وقتی که در یک مدار فرعی پر قرار میگیرند ، هر الکترون با الکترونی که دارای اسپین مخالف است ، زوج میشود . چنین زوج الکترونی مغناطیس نیست ، چون مغناطیسی که در اسپین یکی بوجود آمده است ، بوسیله دیگری خنثی میشود .

در اتم نقره فقط الکترون $5s$ است که زوج نشده ، و اسپین خنثی نشده این الکترون است که به اتم نقره خاصیت مغناطیسی میدهد . دو انحرافی که در آزمایش

Stern Gerlach مشاهده شد، نتیجه جدا شدن دو نوعاً متمنقره است که اختلاف این دو نوعاً تمدرجهت چرخش الکترون زوج نشده آنها است. اسپین الکترون های یک نوعاً متمنقره، درجهت چرخش عقربه های ساعت و اسپین الکترون های نوع دیگر درجهت مخالف چرخش عقربه های ساعت میباشند. هر اتمی که تعداد الکترون های فرداً ردها بد خاصیت مغناطیسی نشان دهد. وقتی که تمام الکترون های یک اتم زوج شوند، هیچ گونه خاصیت مغناطیسی وجود ندارد.

۳.۶. اعداد کوانتائی

کشف اسپین الکترون، خصوصاً تی را که لازمه تفسیر الکترون در اتم بود، کامل نمود. هر الکترون بر حسب چهار عدد که اعداد کوانتائی نامیده میشود، توصیف میگردد.

اول عدد کوانتائی اصلی است که با n نشان داده میشود و ترتیب دسته بندی الکترون ها را بر حسب زیر اشدن فاصله آنها از هسته میدهد. بنابراین بترتیب انرژی های الکترونی مربوط میشود. ولی چون انرژی الکترونی بستگی زیادی به عدد کوانتائی دوم دارد، این عدد با l نشان داده میشود و عدد کوانتائی اوربیتال نامیده میشود چون نوع اوربیتالی را که یک الکترون اشغال میکند بر حسب قرینه بودن پخش فضائی آن توصیف میکند. (مثلاً الکترون های s حول هسته، پخش متقارن کروی و الکترونهای p دور هسته، در جهات بخصوصی پخش میشوند). مقادیر مجاز برای l ، $0, 1, 2, \dots, (n-1)$ میباشد. $l=0$ مشخص کننده مدار فرعی s است، $l=1$ مربوط به مدار فرعی p $l=2$ مربوط به مدار فرعی d و $l=3$ مربوط به مدار فرعی f است.

عدد کوانتائی سوم که با m نشان داده میشود، عدد کوانتائی مغناطیسی است و اطلاعاتی در مورد چرخش اوربیتال با الکتریکی میدهد که باعث پیدایش مغناطیس میشود. این مغناطیس باعث میشود که در حضور یک میدان مغناطیسی، اوربیتالهای درون یک مدار فرعی، به سطوح انرژی مختلف تجزیه شوند، این تجزیه را اثر

Zeeman گویند و به طریق تجربی قابل رویت است، که در غیاب میدان مغناطیسی فقط یک خط طیفی دیده میشود و با به کار بردن میدان مغناطیسی این خط، به چند خط تجزیه میشود.

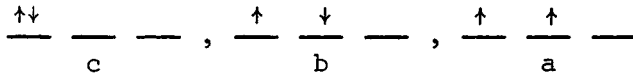
برای هر مقدار l مقادیر مجاز m عبارت است از $0, \dots, +1, \dots, -1$ مثلاً " در مورد مدار فرعی p که $l=1$ است مقادیر مجاز m عبارت است از $1, 0, -1$ و برای مدار فرعی d که در آن $l=2$ است، مقادیر مجاز m عبارت است از $2, 1, 0, -1, -2$ چنانچه ملاحظه می کنید، سه مقدار مجاز برای مدار فرعی p و 5 مقدار مجاز برای مدار فرعی d وجود دارد که این مقادیر مربوط به سه نوع اوربیتال P_x, P_y, P_z (سه نوع اوربیتال p) و d_{xz}, d_{yz}, d_{xy} و $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ (سه نوع اوربیتال d) است.

عدد کوانتایی چهارم که با s نشان داده میشود $\frac{1}{2}$ عدد کوانتایی اسپین است که میتواند مقادیر $+\frac{1}{2}$ و $-\frac{1}{2}$ دارا باشد. آرایش اسپین ها را اغلب با دو فلش در جهت های مخالف نشان میدهند $\uparrow \downarrow$

هنگامی که هر چهار عدد کوانتایی مشخص باشد، یک الکترون در یک اتم کاملاً توصیف میگردد. یک اصل اساسی به نام اصل محدودیت Pauli وجود دارد که میگوید در یک اتم هیچ دو الکترونی نمی توانند کاملاً یکسان باشند، یعنی هر چه را عدد کوانتایی آنها یکسان باشد. به دلیل این محدودیت و محدودیت های که در مقادیر مجاز اعداد کوانتایی وجود دارد، تعداد الکترون های هر مدار به $2n^2$ محدود میگردد.

علاوه بر اصل محدودیت پولی، یک قاعده مهم دیگر نیز وجود دارد که مکان میدهد الکترون ها بطور صحیح پخش شوند، آن قاعده Hund است، که به سادگی این طور بیان میشود. آرایش الکترونی که در آن مغناطیس اسپین زیادتر باشد، انرژی پائین تری دارد. موردی را در نظر بگیرید که در آن 2 الکترون p داشته باشیم اگر سه اوربیتال مدار فرعی p را با سه خط افقی نشان دهیم آرایش های مختلف دو الکترون

به قرار زیر است :

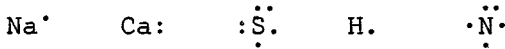


آرایی که (a) در آن اسپین الکترون ها موازی و هرا الکترون در یک اوربیتال جداگانه قرار دارد را نظرا انرژی پائین ترین مقدار دارد . در این حالت اسپین کل مجموع اسپین های دو الکترون $(+1/2) + (+1/2) = S$ معادل 1+ میشود . در حالی که اسپین کل در دو آرایی دیگر صفر است $S = (+1/2) + (-1/2)$

موقعیت اسپین با لاترا آن جهت که در جدا نگه داشتن الکترون ها از یکدیگر موثر است ، مساعده است . در حالت (b) چون اسپین الکترون های یکسان نیست ، امکان فرار الکترون و قرار گرفتن در اوربیتال الکترون دیگر وجود دارد . در حالی که حالت (a) ، این فرار امکان ندارد ، چون اصل محدودیت پولی مانع از آن است که دو الکترون با اسپین یکسان در یک اوربیتال جای بگیرند . در حالت (c) که دو الکترون در یک اوربیتال قرار دارد ، نیروی دافعه الکترونی ماکزیمم است ، بنا بر این پایدارترین حالت آن است که تعداد الکترون های جفت نشده با اسپین موازی به حداکثر برسد . این قاعده در آرایی الکترونی اتم های کربن و ازت رعایت شده است $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ و $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1$ ، دو اوربیتال p_x ، p_y را اشغال نموده است و در مورد N ، سه الکترون p هر یک منفردا در سه اوربیتال p_x ، p_y ، p_z قرار میگیرند .

پس از آن که هر یک از سه اوربیتال دارای یک الکترون شد ، عمل جفت شدن صورت میگیرد . در مورد اکسیژن آرایی الکترونی عبارت است از $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$ چون انرژی لازم برای فائق آمدن بر نیروی دافعه بین الکترونی و افزودن یک الکترون به اوربیتالی که دارای یک الکترون است ، کمتر از انرژی لازم برای قرار دادن آن الکترون در اوربیتال خالی بالاتر (2s) میباشد ، این قاعده کلی، در بر کردن تمام ملایه های فرعی رعایت میشود .

قبل از اینکه ارتباط بین خصوصیات اتمها و آرایش الکترونی را بگوئیم بهتر است که یک روش ساده برای نشان دادن آرایش الکترونی را پیشنهاد کنیم. همانطور که گفته شد الکترون های خارجی ترین مدار، تعیین کننده بسیاری از خصوصیات اتم میباشند. تعداد الکترون های لایه خارجی یک اتم بوسیله سمبل الکترونی آن نشان داده میشود، مانند:



چنانچه مشاهده میشود، سمبل الکترونی، از سمبل عنصر، که بوسیله نقطه هائی احاطه شده است، تشکیل میشود. حروف نمایانگر هسته و تمام الکترون های مدارهای داخلی است و نقاط دور حروف الکترون های لایه آخری را نشان میدهد. با این الکترون ها گاهی، الکترون های ظرفیت گویند چون عقیده بر این است که این الکترونها مسئول اصلی ظرفیت یا قابلیت ترکیب اتمها هستند.

۳۰۸. اندازه های اتمی

اندازه یک اتم، خصوصیت مشکلی برای اندازه گیری است، به دو دلیل، یکی این که احتمال وجود الکترون هیچگاه، حتی در فواصل بسیار زیاد از هسته، معادل صفر نیست. به همین دلیل انتخاب فاصله ای که بعنوان مرز یک اتم بکار میرود، یک انتخاب اختیاری است. دوم این که احتمال پخش الکترون تحت تاثیر اتمهای مجاور قرار دادن اندازه یک اتم تا حدودی از یک موقعیت به موقعیت دیگر متفاوت است،

بنا بر این در هر جدول شعاع اتمی باید بخوا طرداشت که این مقدار فقط از نظر مقایسه نسبی اندازه ها معنی دار است. شکل ۱۸-۳ شعاع اتمی عناصر را بر حسب نانومتر (10^{-9} m) داده است. این جدول از اندازه گیری فواصل بین مرکزهای دو اتم

مجاورد عنصر خالص بدست آمده ، فواصل بین اتم‌ها را میتوان بوسیله اشعه X و مطالعات طیفی اتم‌های متصل به یکدیگر ، تعیین نمود .

بطور کلی ، شعاع اتمی در هر تناوب از چپ به راست کاهش یافته و در هر گروه از بالا به پایین افزایش می‌یابد . چرا ؟

1 H 0.037																	2 He —
3 Li 0.123	4 Be 0.089											5 B 0.080	6 C 0.077	7 N 0.074	8 O 0.074	9 F 0.072	10 Ne —
11 Na 0.157	12 Mg 0.136											13 Al 0.125	14 Si 0.117	15 P 0.110	16 S 0.104	17 Cl 0.099	18 Ar —
19 K 0.203	20 Ca 0.174	21 Sc 0.144	22 Ti 0.132	23 V 0.122	24 Cr 0.117	25 Mn 0.117	26 Fe 0.117	27 Co 0.116	28 Ni 0.115	29 Cu 0.117	30 Zn 0.125	31 Ga 0.125	32 Ge 0.122	33 As 0.121	34 Se 0.117	35 Br 0.114	36 Kr —
37 Rb 0.216	38 Sr 0.191	39 Y 0.162	40 Zr 0.145	41 Nb 0.134	42 Mo 0.129	43 Tc 0.127	44 Ru 0.124	45 Rh 0.125	46 Pd 0.128	47 Ag 0.134	48 Cd 0.141	49 In 0.150	50 Sn 0.141	51 Sb 0.141	52 Te 0.137	53 I 0.133	54 Xe —
55 Cs 0.235	56 Ba 0.198	* —	72 Hf 0.144	73 Ta 0.134	74 W 0.130	75 Re 0.128	76 Os 0.126	77 Ir 0.126	78 Pt 0.129	79 Au 0.134	80 Hg 0.144	81 Tl 0.155	82 Pb 0.154	83 Bi 0.152	84 Po 0.153	85 At —	86 Rn —
87 Fr —	88 Ra —	† —	104 Ku —	105 Ha —													

* —	57 La 0.169	58 Ce 0.165	59 Pr 0.165	60 Nd 0.164	61 Pm 0.163	62 Sm 0.166	63 Eu 0.185	64 Gd 0.161	65 Tb 0.159	66 Dy 0.159	67 Ho 0.158	68 Er 0.157	69 Tm 0.156	70 Yb 0.170	71 Lu 0.158
† —	89 Ac —	90 Th 0.165	91 Pa —	92 U 0.142	93 Np —	94 Pu —	95 Am —	96 Cm —	97 Bk —	98 Cf —	99 Es —	100 Fm —	101 Md —	102 No —	103 Lr —

ش: ۳-۱۸ شعاع اتمی عناصر (شماره نوشته شده بالای هر عنصر، عدد اتمی و شماره پائین شعاع اتمی بر حسب نانومتر m^{۹-۱۰} میباشد) .

Li	Be	B	C	N	O	F	
۰/۱۲۳	۰/۰۸۳	۰/۰۸۰	۰/۰۷۷	۰/۰۷۴	۰/۰۷۴	۰/۰۷۲	شعاع اتمی nm
+۳	+۴	+۵	+۶	+۷	+۸	+۹	بار هسته
۲e ⁻	۲e ⁻	۲e ⁻	۲e ⁻	۲e ⁻	۲e ⁻	۲e ⁻	K تعداد الکترون در مدار
۱e ⁻	۲e ⁻	۳e ⁻	۴e ⁻	۵e ⁻	۶e ⁻	۷e ⁻	L " " "

ش. ۱۹-۳ تغییر شعاع اتمی در یک تناوب .

شکل ۱۹-۳ تغییر شعاع اتمی را در تناوب دوم جدول نشان میدهد، در این شکل تغییر بار هسته و افزایش الکترونی نیز نشان داده شده. در عناصر تناوب دوم، بار هسته از ۳ تا ۹ تغییر کرده است. این تغییر بار هسته چنانچه اثری روی الکترونهای مدار K و الکترون های مدار L دارد؟ در هر یک از این عناصر، دو الکترون در مدار K وجود دارد. که با نیروی متناسب با بار هسته، بطرف هسته کشیده میشوند. هر چه بار هسته زیادتر شود این الکترون ها با نیروی بیشتری به طرف هسته کشیده میشوند و در نتیجه ما کمیم منحنی احتمال پخش به هسته نزدیک تر میشود. در نتیجه مدار K کوچک تر میشود. در مورد مدار L موضوع پیچیده تر است. بین الکترون های L و هسته، الکترون های K قرار گرفته اند، بنابراین وجود این الکترون ها، باعث میشود که بار مثبت هسته کاهش یابد. مثلاً "در لیتیم، الکترون مدار L با بار مثبت ۳+ بطرف هسته کشیده نمیشود، بلکه به دلیل وجود دو الکترون K در بین مسیر، بار مثبت موثری که الکترون L را بطرف هسته جذب میکند بیشتر به ۱+ نزدیک است. و به همین ترتیب در مورد الکترون های L موجود در بریلیوم، بار موثر هسته برای جذب الکترون های L به ۲+ نزدیک است. با وجودی که این سپر الکترونی در سر راه باعث کاهش بار مثبت هسته میشود ولی با زهم در یک تناوب از چپ به راست الکترونهایی در L با نیروی بیشتری بطرف هسته کشیده میشود. در نتیجه مدار L نیز کوچک تر میگردد.

گفتیم که شعاع اتمی در یک گروه از بالا به پایین زیاد می‌شود. چرا؟ شکل ۲۰-۳

اندازه اتم‌های قلیائی را می‌دهد.

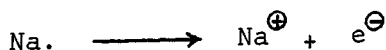
عنصر	شعاع اتمی nm	بار مثبت هسته	آرایش الکترونی
Li	۰/۱۲۳	+۳	۲، ۱
Na	۰/۱۵۷	+۱۱	۲، ۸، ۱
K	۰/۲۰۳	+۱۹	۲، ۸، ۸، ۱
Rb	۰/۲۱۶	+۳۷	۲، ۸، ۱۸، ۸، ۱
Cs	۰/۲۳۵	+۵۵	۲، ۸، ۱۸، ۱۸، ۸، ۱

ش. ۲۰-۳ تغییر شعاع اتمی در یک گروه

به ترتیب که پائین تر می‌رویم، تعداد مدارها می‌افزاید، زیاد می‌شود. هر چه تعداد مدارها را اضافه می‌شود، اتم بزرگ‌تر می‌شود. میدانیم که با زیاد شدن بار هسته، هر مدار کمی کوچک‌تر می‌شود ولی اضافه شدن یک مدار چنان اثر بزرگی دارد که کوچک شدن جزئی مدارها را خنثی می‌کند.

۳۰۹. انرژی یونیزاسیون

این مطلب که الکترون‌های خارجی اتم‌ها در واکنش‌های شیمیائی بکار می‌روند ما را متوجه عملیاتی می‌کند که بوسیله آن بتوان این الکترون‌ها را از اتم‌ها بیرون کشید. وقتی یک الکترون از یک اتم خنثی گرفته شود، ذره باقیمانده بار مثبت خواهد داشت. به این ذره "یون" و این عمل را "یونیزاسیون" گویند.



انرژی یونیزاسیون یا پتانسیل یونیزاسیون، انرژی مورد نیاز برای بیرون

کشیدن یک الکترون از یک اتم می باشد. معمولاً "پتانسیل یونیزاسیون را بر حسب الکترون ولت eV بیان میکنند. هر الکترون ولت معادل 1.6×10^{-19} ژول است شکل ۳-۲۱، پتانسیل را برای اتم های تناوب دوم جدول، نشان میدهد.

عنصر	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
الکترون ولت	۵/۴	۹/۳	۸/۳	۱۱/۳	۱۴/۵	۱۳/۶	۱۷/۴	۲۱/۶
بار هسته	+۳	+۴	+۵	+۶	+۷	+۸	+۹	+۱۰
تعداد الکترون در مدار K	$2e^-$	$2e^-$	$2e^-$	$2e^-$	$2e^-$	$2e^-$	$2e^-$	$2e^-$
تعداد الکترون در مدار L	$1e^-$	$2e^-$	$3e^-$	$4e^-$	$5e^-$	$6e^-$	$7e^-$	$8e^-$

ش. ۳-۲۱ پتانسیل یونیزاسیون برای عناصر تناوب دوم جدول.

به طوریکه مشاهده میشود، پتانسیل یونیزاسیون بطور نسبتاً "یکنواخت" (با چنداستثنا) از چپ به راست زیاد میشود. این استثناء در مورد B و O دیده میشود این عناصر بلافاصله بعد از عناصری قرار دارند که مدار فرعی آنها کاملاً "پر" است. چون با تکمیل یک مدار فرعی، عنصر بعدی باید از اوربیتال با انرژی بالاتر استفاده نماید. در اوربیتال بالاتر، الکترون با نیروی کمتری به هسته متصل است بعد از عناصری که در آن اوربیتال های فرعی بصورت نیمه پر هستند، عنصر بعدی باید دو الکترون را در یک اوربیتال جاده و نیروی دافعه بین الکترون ها، جدا کردن یکی از آنها را آسانتر میکند.

چرا بیرون کشیدن یک الکترون از نئون مشکل تر از بیرون کشیدن یک الکترون از لیتیم است؟ در این مورد دو عامل را باید به حساب آورد. اول اینکه در یک تناوب بار مثبت هسته از چپ به راست زیاد میشود و این بنوبه خود باعث افزایش پتانسیل یونیزاسیون میگردد. دوم اینکه اندازه اتم از چپ به راست کوچک تر میشود، که این نیز بنوبه خود باعث زیاد شدن پتانسیل یونیزاسیون میگردد، چون هر قدر الکترون به هسته نزدیک تر باشد، مشکل ترمیم توان آن را بیرون کشید، و آخرین عنصر تناوب که مدار ۸

الکترونی دارد (به ا و کت Octet معروف است) نسبت به سایر عناصر پرا لترین بتا نسیل یونیزاسیون را دارد .

بتا نسیل یونیزاسیون در عناصر یک گروه چگونه تغییر میکند ؟ شکل ۲۲ - ۳
بتا نسیل یونیزاسیون عناصر قلیا ئی را نشان میدهد ، در این مورد بتا نسیل یونیزاسیون عناصر ، از بالا به پایین گروه ، یک کاهش تدریجی دیده میشود .

عنصر	بتا نسیل یونیزاسیون eV	آرایش الکترونی
Li	۵/۴	$2e^- 1e^-$
Na	۵/۱	$2e^- 8e^- 1e^-$
K	۴/۳	$2e^- 8e^- 8e^- 1e^-$
Rb	۴/۲	$2e^- 8e^- 18e^- 8e^- 1e^-$
Cs	۳/۹	$2e^- 8e^- 18e^- 18e^- 1e^-$

ش . ۲۲ - ۳ بتا نسیل یونیزاسیون عناصر قلیا ئی .

در این کاهش ، فقط اندازه اتم موثر است ، اتم لیتیم خیلی کوچک است ، بطور متوسط ، الکترونی که با ید خارج گردد ، نزدیک به هسته است و این الکترون محکم تر از الکترون در سدیم ، به هسته اتمال دارد ، چون در سدیم الکترون بطور متوسط دور تر از هسته قرار دارد . زیاد شدن بار هسته ، توسط الکترون هائی که در مسیر قرار گرفته اند خنثی شده و تاثیر درازدبیا دانرژی یونیزاسیون ندارد .

۳.۴۰ الکترون خواهی Electron Affinity

یکی از عوامل مهم در تعیین خصوصیات شیمیائی ، تمایل یک اتم برای گرفتن الکترون اضافی است . برای تعیین این خصوصیت ، مقدار انرژی آزاد شده در اثر اضافه شدن یک الکترون به یک اتم خنثی ، اندازه گیری میشود . هنگامی که یک اتم خنثی ، از یک منبعی ، یک الکترون بگیرد ، یک یون منفی تشکیل میگردد .



مقدار انرژی آزاد شده در این مرحله، الکترون خواهی نامیده میشود. بنا بر این الکترون خواهی، شدت اتصال یک الکترون اضافی را در یک اتم تعیین مینماید. شکل ۲۳-۳ این مقادیر را برای عناصر گروه VII میدهد.

عنصر	الکترون خواهی eV	آرایش الکترونی
F	۳/۴۵	$2e^- 7e^-$
Cl	۳/۶۱	$2e^- 8e^- 7e^-$
Br	۳/۳۶	$2e^- 8e^- 18e^- 7e^-$
I	۳/۰۶	$2e^- 8e^- 18e^- 18e^- 7e^-$

ش. ۲۳-۳ الکترون خواهی عناصر گروه VII.

عناصر گروه VII چون درست راست هرتناوب قرار دارند (جائی که اندازه اتمها کوچک و اثر بار مثبت هسته زیاد است)، مقادیر الکترون خواهی بالادارند. مقدار الکترون خواهی فلئوئورد مقایسه با کلر غیره منتظره است و باید مربوط به نیروی دافعه موجود بین ۸ الکترون قشر خارجی این اتم کوچک باشد. ولی کاهش الکترون خواهی از کلر به ید، غیره منتظره نیست، چون در یک گروه از بالا به پایین، اندازه اتم زیاد میشود، درید الکترون اضافی به مدار پنجم میرود و چون این مدار نسبت به مدارهای چهارم و سوم، از هسته دورتر است، الکترون اضافه شده در آن مدار، اتصال محکمی به هسته ندارد. با دانستن الکترون خواهی و پتانسیل یونیزاسیون، میتوان پیشگویی نمود که چه اتمی میتواند از اتم دیگر الکترون بگیرد. متأسفانه تعیین الکترون خواهی مشکل است و مقادیر فقط برای چند عنصر اندازه گیری شده است.

لازم به تذکر است که الکترونگا تیویته، خصوصیت متفاوتی است که قابلیت جذب الکترون اتمها را در یک مولکول تعیین میکند و در فصل های بعدی مورد بحث قرار میگیرد. الکترونگا تیویته تا حدودی به الکترون خواهی مربوط میباشد.

3.1- پتانسیل یونیزاسیون 40 عنصر اولیه را کشیده و نشان دهید که چگونه منحنی شما قانون تناوبی را نشان میدهد.

3.2- با استفاده از جدول تناوبی، تناوب و گروه عناصر زیر را که عدد اتمی آن ها داده شده است مشخص کنید.

3, 10, 31, 37, 49, 84, 87

بدون مراجعه به جدول میتوانید بگوئید که کدام یک از عناصر زیر جزو عناصر واسطه هستند؟

3.3- خصوصیات زیر را درجه گروه‌های پیدایشی می‌کنید؟

(a) معمولاً "غیرفعال"

(b) ترکیب هیدروژنه آنها در آب خاصیت اسیدی دارد

(c) محلول‌های بازی تشکیل می‌دهند و در آب هیدروژن متصاعدی کنند.

(d) جریان الکتریسیته را هدایت می‌کنند.

3.4- ماکزیمم الکترون را در تراز، تراز فرعی و یا اوربیتال‌های زیر تعیین کنید.

(a) $2P_x$

(b) $n=2$

(c) $n=4$

(d) $3d$

3.5- وقتی عناصر حرارت داده شوند، طیف خطی مشاهده میشود. در اثر حرارت چه

عملی اتفاق می‌افتد؟

3.6- ماکزیمم تعداد الکترون در ترازهای با عدد کوانتالی اصلی، یک، دو، سه و چهار چیست؟ چرا این تعداد دقیقاً " مساوی تعداد عناصر موجود در تناوب نیست .

3.7- در هر یک از داده های زیر توزیع الکترون را مشخص کنید .

(a) یک الکترون در اتم هیدروژن

(b) دو الکترون در اوربیتال 1s

(c) سه الکترون در اتم لیتیم

(d) یک الکترون در اوربیتال $2p_x$

3.8- خصوصیات کامل الکترون را در یک اتم با استفاده از چهار عدد کوانتالی بیان کنید .

3.9- چرا اصل Pauli: جوابگوی قانون تناوبی است .

3.10- برای عنصر زیر سمبل های الکترونی را بنویسید .

He O Cl Mg P Kr Pb

3.11- با استفاده از جدول تناوبی بگوئید کدامیک از ترکیبات هیدروکسیل شده

خاصیت بازی و کدامیک خاصیت اسیدی دارند .

IOH Ca(OH)₂ KOH ClO(OH) NO₂(OH)

CO(OH)₂

3.12- یک اتم غنشی دو الکترون K، 8 الکترون L، 10 الکترون M، 2

الکترون N دارد. (a) تعداد الکترونها S چقدر است؟ (b) وزن

اتمی عنصر؟ (c) تعداد کل الکترونها؟ (d) عدد اتمی آن؟

* 3.13- برای خارج کردن دو الکترون از خارجی ترین مدارات تمهای موجود در یک مول کلسیم چقدر انرژی بر حسب کیلوژول مورد نیاز است؟
اولین و دومین انرژی یونیزاسیون کلسیم بترتیب 6.11 ، 11.9 الکترون ولت است .

* * *

3.14- در کدامیک از اتمهای زیر ، بخش بار غیرکروی است ؟
H , He , C , O , Cl , Li , N , P Mg

* * *

3.15- در یک تناوب از چپ به راست پتانسیل یونیزاسیون بالا می رود؟ چگونه جواب بگوهستید؟

* * *

3.16- در حالیکه مدار N هنوز پر نشده است ، چگونه الکترون ها به مدار O میروند؟

* * *

3.17- اثر هریک از عملیات زیر را روی اندازه اتم بیان کنید .
(a) دادن 2 الکترون به اتم (b) گرفتن یک الکترون از اتم

* * *

3.18- روند تغییر شعاع اتمی را در اتمهای 57 تا 71 توضیح دهید .

* * *

3.19- توضیح دهید که چرا آرایش الکترونی $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^5, 4s^1$ Cr می باشد؟

* * *

3.20- توضیح دهید که چرا در هر گروه زیاد شدن بار هسته و تعداد الکترون ها باعث زیاد شدن اندازه اتم میشود ولی در هر تناوب زیاد شدن بار هسته و تعداد الکترون ها باعث کاهش اندازه اتم میشود .

* * *

* 3.21- انرژی مورد نیاز برای یونیزاسیون هریک از داده های زیر را بر حسب

کیلوزول تعیین کنید .

(a) یک مول سدیم (b) یک گرم اکسیژن (c) 10^{23} اتم نئون

* * *

3.22- عناصر زیر با عددا تمی مشخص شده اند . بدون مراجعه به جدول بگوئید که

کدامیک از آن ها با عنصر $Z=33$ در یک تناوب و در یک گروه قرار دارند؟

$Z = 25, 15, 51, 41, 37$

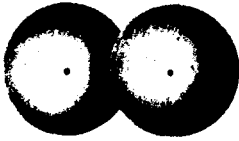
* * *

* 3.23- شعاع داده شده برای اتم آهن 0.117 نا نومتر است .

حجم یک مول آهن و دانه سسته آهن را محاسبه کنید .

چرا دانه سسته واقعی آهن با جواب شما متفاوت است ؟
 $d=7.86 \text{ g/cm}^3$

* * *



الکترون‌ها در مولکول‌ها

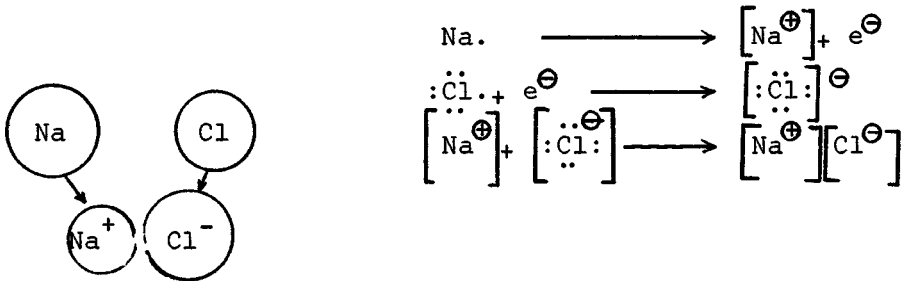
۴

تئوری اتمی تا حد زیادی توانست خصوصیات شیمیائی اتم‌ها را تفسیر نماید، حال با ایده‌ای که از ساختن یک اتم‌داریم، امیدواریم که بتوانیم به سئوالات زیر پاسخ دهیم، چرا بعضی از اتم‌ها با یکدیگر متحد میشوند و یک ترکیب جدید تشکیل می‌دهند؟ چرا تعداد معینی از یک نوع اتم، با تعداد معین یک نوع اتم دیگر با هم متحد میشوند؟ چرا به هم پیوستن اتم‌ها باعث می‌شود که جسمی با خصوصیات جدید داشته باشیم؟ اصولاً شیمیست‌ها سعی می‌کنند که واکنش‌های شیمیائی و محصول بدست آمده از آنها را از روی خصوصیات اتم‌های عناصر بکار رفته تفسیر نمایند. برای شیمیست فرانس "اتم" است.

این فرضیه که وقتی اتم‌ها متحد میشوند، هسته بدون تغییر باقی می‌ماند، کاملاً صحیح است. چون جرم در واکنش‌های شیمیائی تغییر نمی‌کند. بنا بر این خصوصیات دیگر، ممکن است که به قسمت -ارج از هسته و یا الکترون‌های اتم‌ها مربوط باشد. در یک اتم تنها، هر الکترون فقط تحت تاثیر هسته خودش است وقتی دوا تم به یکدیگر نزدیک میشوند، الکترون‌های هر اتم تحت تاثیر الکترون‌ها و هسته اتم دیگر قرار می‌گیرد. این تاثیر متقابل ممکن است باعث جذب دوا تم شود. در این حالت یک تغییر آرایش الکترونی در جهت رسیدن به یک حالت پایدار تر صورت می‌گیرد. در این حالت نیروئی که باعث به هم نگه داشتن اتم‌ها در نزدیک یکدیگر می‌گردد به پیوستن شیمیائی معروف است. تشکیل یک پیوند شیمیائی همواره نشان می‌دهد که مولکول در حالت پایدارتری (انرژی پایین‌تر) نسبت به اتم‌های جداگانه قرار می‌گیرد.

آرایش الکترونی گازهای نادر، از پایداری خاصی برخوردار است، به همین جهت اتم‌های دیگر طوری تغییر آرایش می‌دهند که آرایش الکترونی مشابه گازهای نادر پیدا نمایند.

یکی از انواع پیوندهای شیمیایی پیوندیونی است که در آن الکترون‌ها از یک اتم به اتم دیگر منتقل میشوند. (تشکیل پیوندیونی بین اتم‌هایی که پتانسیل یونیزاسیون پائین دارند با اتم‌هایی که الکترون‌خواهی زیاد دارند، بهتر صورت میگیرد) مثل پیوند بین اتم سدیم و اتم کلر. انرژی یونیزاسیون اتم سدیم پائین است یعنی برای خارج کردن یک الکترون از اتم سدیم انرژی زیادی مورد نیاز نیست. از طرف دیگر الکترون‌خواهی اتم کلر زیاد است، یعنی وقتی یک الکترون به مدار خارجی کلر اضافه شود، مقدار قابل ملاحظه‌ای انرژی آزاد میشود. فرض کنید که این دو اتم به یکدیگر برخورد نمایند، همانطور که در شکل ۴-۱ نشان داده شده، در اثر برخورد یک الکترون از سدیم به کلر منتقل میشود. سدیم به دلیل از دست دادن یک الکترون بار مثبت پیدا میکند و کلر به دلیل گرفتن یک الکترون، بار منفی پیدا میکند. بنابراین دو یون با بار الکتریکی مخالف تشکیل شده و یکدیگر را جذب میکنند.



ش. ۴-۱ تشکیل پیوندیونی

انرژی مورد نیاز برای مرحله اول، معادل انرژی یونیزاسیون اتم سدیم $5/1 \text{ eV}$ است. انرژی آزاد شده در مرحله دوم، معادل الکترون‌خواهی اتم کلر $3/61 \text{ eV}^{-}$ است. در مرحله سوم، به دلیل نیروی جاذبه بین یون‌های مثبت و منفی $5/1 \text{ eV}$ انرژی آزاد میشود. باید توجه داشت که فقط به دلیل این که انرژی‌های آزاد شده در مرحله دوم و سوم مجموعاً "بیشتر از انرژی مورد نیاز برای مرحله اول است"، پیوندیونی تشکیل میگردد. بنابراین تشکیل بلور سدیم کلرید را نیز انرژی امکان پذیر است.

در تشکیل ترکیبات، از طریق انتقال الکترون، باید الکترون های ازدست داده شده درست معادل الکترون های گرفته شده باشد. واکنش بین سدیم و کلر، احتیاج به یک اتم سدیم برای هر اتم کلر دارد. یک مثال پیچیده تر، ترکیب کلسیم با کلر است. هر اتم کلسیم با بدو الکترون ظرفیت خود را ازدست بدهد تا بصورت Ca^{++} در بیا یسد. برای این که موازنه برقرار باشد، باید دو اتم کلر، هر یک، یک الکترون بگیرد، ترکیب تشکیل شده کلسیم کلرید را ی یک اتم کلسیم با دو بار مثبت، در مقابل دو اتم کلر، هر یک با یک بار منفی، می باشد. فرمول این ترکیب $CaCl_2$ و عدد ۲ نوشته شده زیر کلر، نشان میدهد که در این ترکیب، دو اتم کلر برای هر اتم کلسیم، وجود دارد.

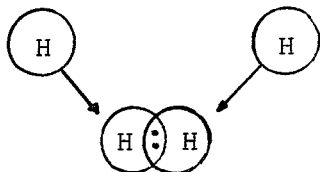
چون عموماً، عناصری که در سمت چپ جدول تناوبی قرار دارند، دارای پتانسیل یونیزاسیون پائین، و عناصری که در سمت راست جدول قرار دارند، الکترون خواهی زیاد دارند، بین این عناصر به راحتی پیوندیونی تشکیل میشود. بنابراین فلزات قلیائی (گروه I) عموماً با هالوژن ها (گروه VII) ترکیب شده و ترکیبات یونی تشکیل میدهند. بطور مشابه، بیشتر عناصر گروه II با هالوژن ها و با عناصر گروه VI ترکیب شده و پیوندیونی تشکیل میدهند. (MgO)

ترکیبات یونی عموماً، شبیه سدیم کلرید بوده، اغلب سفید رنگ، سرد و شکننده هستند. در حرارت معمولی در آب حل میشوند و محلول های حاصله های جریان الکتریسیته است، این ترکیبات در دمای نسبتاً بالا ذوب میشوند.

۴۰۲. پیوند کووالنت

اکثر پیوندها را نمیتوان با فرض انتقال کامل الکترون، از یک اتم به اتم دیگر، بطور مناسبی تفسیر نمود. مثلاً در مولکول H_2 ، غیر منطقی است که بگوئیم یک اتم هیدروژن، یک الکترون از یک اتم هیدروژن دیگر گرفته است. در این موارد، فرض بر این است که الکترون ها بین اتمها به اشتراک گذاشته شده اند.

هنگامی که دو اتم هیدروژن به یکدیگر نزدیک میشوند، هر الکترون تحت تاثیر نیروی جاذبه هر دو هسته قرار میگیرد، با وجودی که این نیروی جاذبه وجود دارد ولیکن کوچک تر از آن است که جوابگوی جاذبه کلی پیوند باشد. شکل ۲-۴.



ش. ۲-۴ تشکیل پیوند کووالانت

عامل مهم برای تشکیل پیوند، فضای اضافی است که در اختیار هر الکترون قرار میگیرد. همانطور که میدانید از خصوصیات ذرات کوچک این است که، هرگاه حجمی که در آن قرار داده شده اند کاهش پیدا کند، انرژی جنبشی آن ذره زیادتر میشود. — عبارت دیگر، اگر یک الکترون در اربیتال یک اتم محبوس باشد، انرژی جنبشی آن زیادتر از وقتی است که آن الکترون در یک اوربیتال اضافی مربوط به اتم دیگر پخش شود. پخش بار بصورتی است که الکترون ها تمام مولکول را اشغال میکنند و زمان مساوی در نزدیکی هر هسته میگذرانند. بنا بر اصل Pauli چون هیچ دو الکترونی نمی توانند در یک ناحیه یکسان از فضا قرار بگیرند. مگر این که اسپین آنها مختلف باشد، بنا بر این دو الکترونی که زوج اشتراکی را تشکیل میدهند، باید دارای اسپین های مخالف باشند.

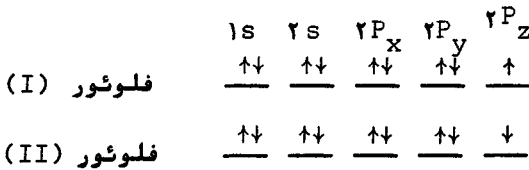
راه قراردادی بیان تشکیل پیوند کووالانت استفاده از سمبل های الکترونی است.



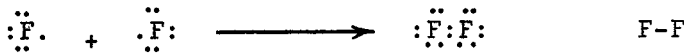
فرمول هیدروژن که بصورت H_2 نوشته میشود، نشان میدهد که هر مولکول ۲ اتم دارد. مولکول دو اتمی است. در این مورد، الکترون های ۱ اتم های هیدروژن به اشتراک گذاشته شده و تشکیل یک پیوند ساده s-s داده اند. فاصله بین مرکز دو اتم هیدروژن، طول پیوند را تشکیل میدهد. اتصال ساده را با یک خط تنهانی نشان

میدهند. H-H

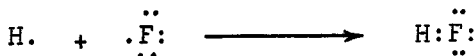
در مورد مولکول F_2 ، پیوند کوولانت از به اشتراک گذاشتن الکترون های p دوا تم تشکیل میگردد. در اتم فلور آرایش الکترونی بصورت زیر است.



$1s^2 2s^2 2p^5$ ، تمام مدارهای فرعی به غیر از مدار $2p$ که میتواند ۶ الکترون بگیرد، پر است. از سه اوربیتال $2p$ ، $2p_x$ و $2p_y$ پر است و فقط اوربیتال $2p_z$ یک الکترون دارد. چون اوربیتال های p جهت دار هستند، برای اینکه هر الکترون بتواند از اوربیتال $2p_z$ اتم دیگر استفاده کند، باید محور اوربیتال ها در امتداد یکدیگر قرار بگیرد. در این حالت الکترون ها بین دوا تم به اشتراک گذاشته شده و پیوند کوولانت ساده $p-p$ تشکیل میگردد. دوا الکترونی که زوج مشترک را تشکیل میدهند باید اسپین متفاوت داشته باشند. بر حسب سمبل های الکترونی تشکیل پیوند در F_2 را میتوان بصورت زیر بیان نمود:



در مورد مولکول HF زوج الکترون اشتراکی، بین اوربیتال $1s$ اتم هیدروژن و اوربیتال $2p$ اتم فلور، تشکیل میشود. برای این که الکترون $1s$ اتم هیدروژن بتواند از اوربیتال $2p$ اتم فلور استفاده کند، باید مرکز خود را بر محورها و اوربیتال $2p$ منطبق نماید، در این حالت پیوند کوولانت ساده $s-p$ تشکیل میشود.



یک تفاوت اساسی بین این پیوند ساده و پیوند ساده در H_2 و F_2 وجود دارد. این تفاوت به دلیل آن است که هیدروژن و فلور با نیروی جاذبه یکسان زوج الکترون اشتراکی را جذب نمیکنند و چون تمایل فلور برای جذب زوج الکترون بیشتر است، مدت زمانی را که الکترون ها بطور متوسط با فلور میگذرانند، بیشتر از زمانی است

که با اتم هیدروژن میگذرانند .

در هریک از پیوندهای که توضیح داده شد ، اتم‌هایی که پیوند را تشکیل داده‌اند به آرایش الکترونی پایدار ، گازهای نجیب ، رسیده‌اند . اتم هیدروژن با تشکیل پیوند به آرایش گاز زهلیوم ، اتم فلور با تکمیل اوربیتال های p به آرایش گاز نئون رسیده است . به غیر از مورد هیدروژن ، در اکثر ترکیبات شیمیایی ، پیوندهای کوولانت بنحوی تشکیل میشوند که مدارهای فرعی s و p خارجی ترین مدارشان را پر نمایند . این پایه قانون اوکتت است که میگوید : وقتی اتم‌ها متحد میشوند ، پیوندهای کوولانت به نحوی تشکیل میگردند که هر اتم با هشت الکترون احاطه گردد .

دو عامل برای توصیف پیوند کوولانت معمولاً " بکار میرود ، یکی طول پیوند که فاصله بین دو مرکز اتم‌هاست و دیگر ، انرژی پیوند ، انرژی مورد نیاز برای شکستن پیوند ، میباشد . شکل ۳-۴ طول پیوند و انرژی پیوند را برای چند مولکول دو اتمی داده است . طول پیوند بر حسب نانومتر و انرژی پیوند بر حسب کیلوژول با زاء هر مول از مولکول‌ها است .

مولکول	l nm	D KJ/mol
H ₂	۰/۰۷۴	۴۳۲
Li ₂	۰/۲۶۷	۱۰۵
B ₂	۰/۱۵۹	۲۸۹
C ₂	۰/۱۳۱	۶۲۸
N ₂	۰/۱۰۹	۹۴۱
O ₂	۰/۱۲۱	۴۹۴
F ₂	۰/۱۴۳	۱۵۱
Cl ₂	۰/۱۹۹	۲۳۹
Br ₂	۰/۲۲۸	۱۹۰
I ₂	۰/۲۶۷	۱۴۹

ش. ۳-۴ طول پیوند l و انرژی پیوند D.

از مقایسه انرژی پیوند مولکول های تناب دوم مشاهده میشود که بر قدرت ترین پیوند دز مولکول N_2 است. چرا قدرت پیوند در N_2 تقریباً دو برابر قدرت پیوند در O_2 است؟ چرا پیوند F_2 ضعیف تر از پیوند N_2 و O_2 است؟

از مقایسه قدرت پیوند در عناصر گروه VII می بینیم که به غیر از F_2 ، هر چه در گروه به پایین برویم پیوند ضعیف تر میشود. چرا باید F_2 خارج از این روال قرار بگیرد؟ یک عامل مهم این است که در یک تناب هر چه از سمت چپ به سمت راست برویم، تعداد زوج الکترون های آزاد (زوج الکترون هائی که بین اتمها به اشتراک گذاشته نمیشوند) زیاد میشود. نیروی دافعه بین این زوج الکترون های آزاد باعث ضعیف شدن پیوند میگردد. این اثر مخصوصاً در مورد F_2 که کوچک ترین هالوژن است بسیار مهم است.

چرا قدرت پیوند در N_2 بیشتر از O_2 است؟ بایدها نیست که به غیر از پیوند ساده، برای این اتمها به حالت اکتت برسند میتوانند ۲ یا ۳ زوج الکترون به اشتراک بگذارند.

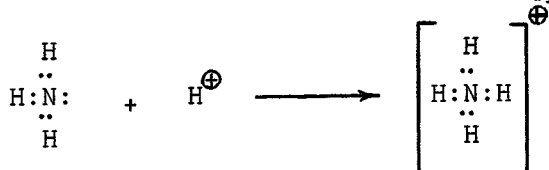
در مورد اکسیژن میتوان تصور نمود که دو زوج الکترون مشترک دارند، در نتیجه پیوند را "دوگانه" گویند. در مورد مولکول ازت میتوان تصور نمود که سه زوج الکترون مشترک دارند، در نتیجه پیوند را "سه گانه" گویند.



در مورد دوا تمیکسان طول پیوند ساده بیشتر از پیوند دوگانه و طول پیوند دوگانه نیز بیشتر از پیوند سه گانه است. بدیهی است که هر چه تعداد زوج الکترون های مشترک بین دوا تم زیادتر باشد آن دوا تم با نیروی بیشتری به یکدیگر متصل میباشد در نتیجه انرژی پیوند بیشتر است.

در تمام موارد گفته شده، برای تشکیل زوج الکترون مشترک، هریک از اتمها

یک الکترون به اشتراک گذاشته اند ولی مواردی نیز وجود دارد که یکی از اتم‌ها هر دو الکترون را به اشتراک میگذارد، مثل واکنش آمونیاک با H^+ . این نوع پیوند را کوئوردینیت کووالنت گویند.



هنگامی که یون آمونیم تشکیل می‌گردد، هر چهار پیوند هیدروژن ازت یکسان هستند، هرچند که نحوه تشکیل یکی از پیوندها به سه پیوند دیگر متفاوت است.

۴.۳. قطبی بودن پیوندها

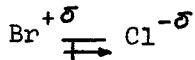
چون الکترون‌های مشترک بین دو اتم متفاوت، بطور غیریکنواخت پخش میشوند لزماًست کهروشی برای توضیح نحوه پخش بار الکتریکی در یک پیوند، داشته باشیم. معمولاً پیوندها را به قطبی و غیرقطبی دسته‌بندی میکنند، مثلاً پیوند در H_2 و Cl_2 غیرقطبی است ولی پیوند در HCl قطبی است. چرا پیوندهای کووالنت بین H_2 و Cl_2 غیرقطبی است؟ در هر دو مورد مرکز ثقل پخش بارهای منفی روی مرکز مولکول قرار دارد. چون زوج اشتراکی بطور یکنواخت بین دو اتم پخش شده است. مولکول از نظر الکتریکی خنثی است چون نه تنها دارای تعداد مساوی بار مثبت و منفی است (پروتون‌ها و الکترون‌ها) بلکه مرکز بارهای مثبت و منفی نیز بر یکدیگر منطبق است.

در مورد HCl پیوند قطبی است چون جاذبه کلر برای زوج الکترون اشتراکی بیشتر از هیدروژن است، الکترون‌های پیوند مدت زمان بیشتری را در نزدیکی اتم کلر میگذرانند. در نتیجه در نزدیکی اتم کلر تراکم بار منفی بیشتر است و در نزدیکی اتم هیدروژن جزیی بار مثبت بوجود می‌آید.



یک مثال دیگر از پیوند کووالنت قطبی، پیوند بین کلروبروم در مولکول $BrCl$

است. هریک از اتم‌های Cl و Br یک جای خالی در مدار فرعی p دارند، در نتیجه به اشتراک گذاشتن این اوربیتال‌های نیمه‌پر p، یک پیوند کووالانت ساده تشکیل میشود، به هر حال اتم بروم بزرگ‌تر از اتم کلر است و نیروی جاذبه کمتری برای الکترون دارد، بنابراین زوج الکترون بیشتر اوقات در نزدیکی اتم کلر است، بسه همین جهت در گوشه‌ای از مولکول که کلر قرار گرفته، جزئی با رمنفی و در گوشه‌ای که بروم قرار گرفته جزئی با رمثبت بوجود می‌آید.

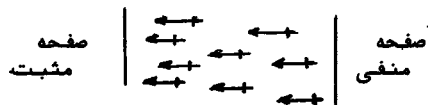


با ید توجه داشت که مولکول بطور کلی از نظر الکتریکی خنثی است، چون به همان تعداد که با رمثبت وجود دارد، با رمنفی هم وجود دارد. اما در پخش الکتریکی یک عدم تقارن وجود دارد. به مولکول‌هایی که در آن مرکز با رمثبت بر مرکز با رمنفی منطبق نیست، "مولکول‌های قطبی" گویند. این نوع مولکول (یا پیوند) را یک دی‌پل یا دو قطبی گویند. یک دی‌پل، از یک با رمثبت و یک با رمنفی مساوی، که با فاصله‌ای از یکدیگر قرار گرفته‌اند، تشکیل میشود. حاصل ضرب بار در فاصله رادی‌پل همان گویند و از نظر کمی، هر دی‌پل را با دی‌پل معان توضیح میدهند.

هما‌نطور که در شکل ۴-۴ نشان داده شده، وقتی یک دو قطبی در میدان الکتریکی قرار بگیرد، بطوری می‌چرخد که گوشه مثبت آن بطرف صفحه منفی، و گوشه منفی آن بطرف صفحه مثبت قرار بگیرد. چون مراکز مثبت و منفی جزئی از یک مولکول هستند، مولکولها فقط می‌چرخند و هیچ مها جرتی بطرف صفحات انجام نمیگیرد.



دی‌پل در غیاب میدان الکتریکی



دی‌پل در یک میدان الکتریکی

ش. ۴-۴ رفتار دی‌پل‌ها

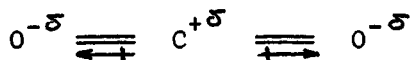
رفتار دوقطبی ها، در یک میدان الکتریکی، یک وسیله تجربی برای تشخیص مولکول های قطبی از غیرقطبی است. با این روش، خصوصیتی اندازه گیری میشود که به آن ثابت دی الکتریک گویند و به روش زیر میتوان آن را اندازه گرفت. میدانید که یک خازن الکتریکی (دو صفحه فلزی موازی مثل شکل ۴-۴) قابلیت ذخیره انرژی الکتریکی دارد و ظرفیت هر خازن یعنی مقدار بار که میتوان روی صفحات قرار داد، در هر ولتاژ معین، به ماده ای که بین دو صفحه قرار میگیرد، بستگی دارد. و ثابت دی الکتریک هر ماده عبارت است از:

$$\text{ظرفیت خازن وقتی ماده بین دو صفحه قرار بگیرد} = \frac{\text{ثابت دی الکتریک ماده}}{\text{ظرفیت خازن وقتی بین دو صفحه خلاء باشد}}$$

به طور کلی، موادی که از مولکول های قطبی تشکیل شده اند، دارای ثابت دی الکتریک بالاتری هستند و هنگامی که این مواد بین صفحات خازن قرار بگیرند، خازن میتواند بار بیشتری ذخیره نماید. دلیل این امر اینست که میتوان به طریق زیر توجه نمود. همانطور که در شکل ۴-۴ نشان داده شده، یک دوقطبی در یک خازن باردار، به طوری میچرخد که خود را با جهت میدان هماهنگ نماید، به این ترتیب که گوشه مثبت آن به طرف صفحه منفی و گوشه منفی آن به طرف صفحه مثبت قرار میگیرد. این عمل بطور جزئی بار صفحات را خنثی میکند و اجازه میدهد که بار بیشتری اضافه گردد. بنابراین اندازه گیری ثابت دی الکتریک، اطلاعاتی در مورد قطبی بودن مولکول میدهد. این حقیقت که گاز هیدروژن اساساً هیچ تاثیری روی ظرفیت خازن نمیگذارد (ثابت دی الکتریک ۱/۰۰۴۶ در مقایسه با ۱/۰۰۰۰ برای خلاء) تاکید میکند، که مولکول H_2 غیرقطبی است.

در مورد مولکول های دواتمی، میتوان پیشگویی کرد که این مولکول قطبی یا غیرقطبی است. اگر دو اتم مشابه باشند، پیوند بین آنها غیرقطبی و در نتیجه مولکول غیرقطبی است. اگر دو اتم مختلف باشند، پیوند تا حدی قطبی و در نتیجه مولکول قطبی است. هر قدر قابلیت کشیدن الکترون اتمها بیشتر تفاوت داشته باشد، قطبیت مولکول بیشتر میشود. قطبی بودن مولکول های را که بیشتر از دو اتم دارند، بسادگی نمیتوان

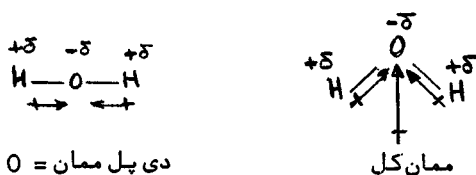
پیشگویی نمود، چون ممکن است که در چنین مولکول‌ها‌ی کلیه پیوندها قطبی باشند اما کل مولکول غیرقطبی باشد. دی‌اکسیدکربن یک مثال خوب است. همانطور که در شکل ۴-۵ می‌بینید دواتم‌اکسیژن بااتم‌کربن پیوند دارند.



ش. ۴-۵. مولکول غیرقطبی CO_2 که در آن دی‌پل‌هر پیوند $C=O$ به وسیله دیگری خنثی میشود.

اکسیژن الکترون‌های اشتراکی را بیشتر از کربن جذب میکند، بطوری که هر پیوند $C=O$ قطبی است و زوج الکترون اشتراکی بیشتر اوقات در نزدیکی اتم‌های اکسیژن هستند ولیکن بدلیل خطی بودن مولکول، اثر یک دی‌پل دقیقاً "بوسیله اثر دی‌پل دیگر خنثی میشود، در نتیجه هرگاه مولکول‌های دی‌اکسیدکربن در یک میدان الکتریکی قرار داده شوند، مولکول‌ها تمایلی به چرخش نشان نمیدهند. هر عمل چرخشی یک پیوند به دلیل عمل چرخشی مخالف پیوند دیگر خنثی میشود و هر دو هم‌انطور که انتظار داریم ثابت دی‌الکتریک دی‌اکسیدکربن پائین است.

آب یک مولکول سه‌اتمی است، که در آن دواتم‌هیدروژن به یک اتم‌اکسیژن پیوند دارند، دواتم‌کان مختلف برای ساختمان آب وجود دارد، میتواند ساختمان خطی داشته باشد که در آن سه‌اتم‌روی یک خط مستقیم قرار بگیرند و یا این‌که آنها به فرم یک زنجیر خمیده باشند. هر دواتم‌کان در شکل ۴-۶ نشان داده شده است.



ش. ۴-۶. آرایش‌های ممکن H_2O

این واقعیت که ثابت دی‌الکتریک آب بالاست، ساختمان خمیده را تأیید میکند.

باید توجه داشت که در یک پیوند شیمیایی بین دو اتم A و B ، تمام درجات بلاریته امکان دارد و به ما هیت اتم های A و B بستگی دارد. اگر A و B در قابلیت جذب الکترون یکسان باشند پیوند غیر قطبی است. اگر قابلیت جذب الکترون اتم B زیادتر باشد ، الکترون های اشتراکی بیشتر در نزدیک اتم B هستند و پیوند بیشتر قطبی میشود ، در حد نهائی ، زوج الکترون اصلا " به اشتراک گذاشته نشده و تمام وقت خود را ، با اتم B میگذرانند ، در نتیجه یک یون منفی B و یک یون مثبت A تشکیل میشود و پیوند ۱۰۰٪ یونی خواهد بود .

۴.۴ . الکترونگاتیویته

در قسمت قبل را جمع به قابلیت نسبی جذب زوج الکترون مشترک ، توسط اتم های تشکیل دهنده پیوند ، صحبت شد . این خاصیت را " الکترونگاتیویته " گویند و اندازه کمی این خصوصیت را میتوان با در نظر گرفتن خصوصیات مختلف مولکول ها ، از قبیل ممان دو قطبی و انرژی مورد نیاز برای شکستن پیوند ، بدست آورد. برای عناصر مختلف مقادیر عددی تعیین شده است شکل ۷-۴ ، تمایل نسبی یک اتم را برای تشکیل پیوند و رفتن به موقعیت منفی ، نشان میدهد .

1 H 2.1																	2 He —				
3 Li 1.0	4 Be 1.5															5 B 2.0	6 C 2.5	7 N 3.0	8 O 3.5	9 F 4.0	10 Ne —
11 Na 0.9	12 Mg 1.2															13 Al 1.5	14 Si 1.8	15 P 2.1	16 S 2.5	17 Cl 3.0	18 Ar —
19 K 0.8	20 Ca 1.0	21 Sc 1.3	22 Ti 1.5	23 V 1.6	24 Cr 1.6	25 Mn 1.5	26 Fe 1.8	27 Co 1.8	28 Ni 1.8	29 Cu 1.9	30 Zn 1.6	31 Ga 1.6	32 Ge 1.8	33 As 2.0	34 Se 2.4	35 Br 2.8	36 Kr —				
37 Rb 0.8	38 Sr 1.0	39 Y 1.2	40 Zr 1.4	41 Nb 1.6	42 Mo 1.8	43 Tc 1.9	44 Ru 2.2	45 Rh 2.2	46 Pd 2.2	47 Ag 1.9	48 Cd 1.7	49 In 1.7	50 Sn 1.8	51 Sb 1.9	52 Te 2.1	53 I 2.5	54 Xe —				
55 Cs 0.7	56 Ba 0.9	57-71 La-Lu 1.1-1.2	72 Hf 1.3	73 Ta 1.5	74 W 1.7	75 Re 1.9	76 Os 2.2	77 Ir 2.2	78 Pt 2.2	79 Au 2.4	80 Hg 1.9	81 Tl 1.8	82 Pb 1.8	83 Bi 1.9	84 Po 2.0	85 At 2.2	86 Rn —				
87 Fr 0.7	88 Ra 0.9	89-103 —	104 Ku —	105 Ha —																	

ش. ۷-۴ . جدول الکترونگاتیویته عناصر

فلوئور، نسبت به سایر عناصر، بالاترین مقدار الکترونگاتیویته را دارا می‌باشد (۴/۰). گازهای نجیب، بی‌بندشیمیائی زیادی تشکیل نمی‌دهند و مقادیر آنها، با وجودی که پائین است، هنوز مورد توافق نیست. بطور کلی، آنچه به راسته در تناوب (با زیاد شدن بار هسته)، الکترونگاتیویته زیاد می‌شود. عناصری که در انتهای چپ جدول تناوبی قرار دارند، دارای الکترونگاتیویته پائین و عناصری که در انتهای راست جدول قرار دارند، با استثنای گروه 0 (گازهای نجیب)، الکترونگاتیویته بالا دارند. در جدول الکترونگاتیویته برای عناصر گروه VII مقادیر $F, 4/0$ و $Cl, 3/0$ و $Br, 2/8$ و $I, 2/5$ تعیین شده است، برخلاف ترتیب الکترون خواهی، این کاهش منظم است، بطور کلی الکترونگاتیویته در یک گروه، از بالا به پائین کاهش می‌یابد (هرچه اندازه بزرگ تر می‌شود).

مقادیر الکترونگاتیویته چه فایده‌ای دارند؟ از این مقادیر برای پیشگویی نوع پیوند (یونی یا کووالنت) استفاده می‌شود. چون الکترونگاتیویته قابلیت نسبی اتم‌ها را برای جذب زوج الکترون پیوند، نشان می‌دهد، اگر الکترونگاتیویته دو عنصر خیلی متفاوت باشد مثل $Na (0/9)$ و $Cl (3/0)$ انتظار می‌رود که این دو عنصر پیوندیونی تشکیل دهند. بنابراین، الکترونگاتیویته نیز این موضوع را که عناصر قلیائی و عناصر گروه II با عناصر گروه‌های VI و VII، پیوندیونی تشکیل می‌دهند، تأکید می‌نماید. و از طرف دیگر از دو عنصر با الکترونگاتیویته تقریباً یکسان مثل $C (2/5)$ و $I (2/1)$ ، پیوند کووالنت انتظار می‌رود. در واقع مرز مشخصی بین پیوند کووالنت و پیوندیونی نیست، هرگاه اختلاف الکترونگاتیویته دو عنصر از $1/9$ بیشتر باشد پیوند بیش از 50% خصوصیت یونی دارد. از الکترونگاتیویته برای پیشگویی بلاریته نسبی پیوندهای کووالنت نیز استفاده می‌شود. هرچه در الکترونگاتیویته دو عنصر از یکدیگر دورتر باشد، پیوند قطبی تر است. بنابراین پیوند بین هیدروژن ($2/1$) و ازن ($3/0$)، قطبی تر از پیوند بین هیدروژن ($2/1$) و کربن ($2/5$) است. در هر دو این پیوندها انتهای هیدروژن به دلیل دارا بودن الکترونگاتیویته پائین تر جزئی مثبت است.

یکی از روش‌های تعیین الکترون‌گاتیویته، استفاده از انرژی پیوند است. انرژی پیوند، انرژی مورد نیاز برای شکستن پیوند و تشکیل اتم‌های خنثی می‌باشد. این انرژی به طریق تجربی قابل اندازه‌گیری است. ارتباط بین انرژی پیوند و الکترون‌گاتیویته در مثال زیر نشان داده می‌شود.

برای تجزیه عدد آوگا در مولکول H_2 به اتم‌های جداگانه H ، 431 KJ حرارت لازم است. بنابراین انرژی پیوند H_2 ، 431 KJ برای عدد آوگا در پیوند، یا برای یک پیوند $10^{-22} \times 7/16 \text{ KJ}$ می‌باشد. چون سهم هر دو اتم هیدروژن در اشتراک زوج الکترون یکسان است، منطقی است که بگوئیم سهم هر اتم هیدروژن در انرژی پیوند معادل نصف انرژی پیوند و برابر با $10^{-22} \times 3/58 \text{ KJ}$ است. بطور مشابه در مورد انرژی پیوند مولکول Cl_2 ، سهم هر اتم Cl در انرژی پیوند $10^{-22} \times 1/99 \text{ KJ}$ بدست آمده است.

حال پیوند HCl را در نظر بگیرید، این پیوند قطبی است ولی ابتدا فرض می‌کنیم که غیرقطبی باشد، و زوج الکترون بطور مساوی به اشتراک گذاشته شود. در نتیجه سهم H را در پیوند HCl معادل سهم H در پیوند H_2 و سهم Cl را در HCl معادل سهم Cl در Cl_2 فرض می‌کنیم، با محاسبه $10^{-22} \times 3/58 \text{ KJ}$ برای هیدروژن و $10^{-22} \times 1/99 \text{ KJ}$ برای Cl ، انرژی پیوند HCl معادل $10^{-22} \times 5/57 \text{ KJ}$ میشود، درحالی‌که انرژی پیوند HCl به طریق تجربی، خیلی بیشتر از این مقدار است، $10^{-22} \times 7/09 \text{ KJ}$. از این نتیجه می‌گیریم که HCl با ید خیلی پایدارتر از مدلی که فرض کردیم باشد.

پایداری HCl را میتوان به دلیل اشتراک نامساوی زوج الکترون، بیس اتم‌ها دانست. اگر زوج الکترون بیشتر وقت خود را در نزدیکی کربگردانند، گسوسه

مولکول که کلر قرار دارد جزئی با رمنفی پیدا میکند و گوشه ای که H قرار دارد، جزئی با رمثبت پیدا میکند. گوشه های مثبت و منفی یکدیگر را جذب میکنند، پس انرژی اتصال اضافی وجود دارد و مقدار این انرژی اتصال اضافی، بستگی به قابلیت نسبی اتم ها در کشیدن زوج الکترون دارد. هر قدر اختلاف بار بین گوشه های مولکول، بیشتر باشد، انرژی اتصال اضافی بیشتر است. بنابراین میتوان مقادیر نسبی الکترونگاتیویته را از روی اختلاف بین انرژی پیوند تجربی و محاسبه شده، با فرض اشتراک مساوی، تعیین نمود. شکل ۸-۴ مقادیر تجربی انرژی پیوند هیدروژن هالیدها (HX) را با مقادیر محاسبه شده آنها مقایسه کرده است.

انرژی، KJ برای عدد آوگا در پیوند (6.02×10^{23} پیوند)				
پیوند	X=F	X=Cl	X=Br	X=I
H-H	۴۳۱	۴۳۱	۴۳۱	۴۳۱
X-X	۱۵۱	۲۳۹	۱۹۰	۱۴۹
H-X	محاسبه شده ۲۹۳	۳۳۶	۳۱۱	۲۹۰
H-X	تجربی ۵۶۵	۴۲۷	۳۵۹	۲۹۵
اختلاف	۲۷۲	۹۱	۴۸	۵

ش. ۸-۴ انرژی پیوندها

اختلاف در مورد HF از همه بیشتر و در مورد HI کمتر است. چون انرژی پیوند محاسبه شده و تجربی در مورد HI تقریباً یکی است، نشان میدهد قابلیت جذب الکترون های مشترک، دو اتم H و I یکسان است. مقادیر تعیین شده الکترونگاتیویته هالوژن ها، با اختلاف نشان داده شده در جدول ۸-۴ مطابقت دارد.

اندازه گیری ممان دو قطبی نیز، مقادیر الکترونگاتیویته را تأیید می کند. دی پل ممان اندازه گیری شده برای هیدروژن هالیدها بر حسب واحد debye عبارت است از: HF ۱/۹۴؛ HCl ۱/۰۸؛ HBr ۰/۷۸؛ HI ۰/۳۸. کاهش پلاریته از HF به HI، تمایل اتم ها را در جهت اشتراک مساوی الکترون ها نشان میدهد، که

مطابق با کاهش الکترونگاتیویته از F به I است .

۴.۶. اشباع ظرفیت

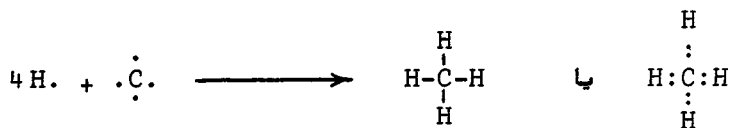
فرمول ترکیبات که از نتایج تجربی بدست آمده ، نشان داده است که محدودیتی در قابلیت ترکیب هراتم با اتم های دیگر وجود دارد ، مثلاً " در ترکیب کلسیم با کلسر ، در ترکیب حاصله بیش از دو اتم کلر با زاء هراتم کلسیم وجود ندارد ، و هنگامی که کربن با هیدروژن ترکیب میشود ، بیش از چهار اتم هیدروژن در مقابل هراتم کربن وجود ندارد اگرما کلمه ظرفیت را برای توضیح قابلیت متصل شدن اتم ها به یکدیگر بکاربریم ، میتوان گفت ظرفیتی که یک اتم برای اتم های دیگر نشان میدهد محدود است یک حالت اشباع ظرفیت وجود دارد . یک وسیله معمول برای توضیح این اشباع ظرفیت ، به کار بردن فرمول الکترونی بر حسب اکتت الکترون ها است .

ترکیباتی را که فلوروربا سدیم ، کلسیم و آلومینیوم تشکیل میدهد در نظر بگیرید عقیده بر این است که چون الکترونگاتیویته فلورور خیلی بیشتر از الکترونگاتیویته این عناصر است ، هر سه این ترکیبات یونی هستند . در ترکیب فلوروربا سدیم ، با زاء هراتم سدیم یک اتم فلورور وجود دارد . این موضوع را میتوان با توجه به این که هراتم سدیم یک الکترون ظرفیت دارد . Na . هراتم فلورور ۷ الکترون ظرفیت $\ddot{\text{F}}:$ دارد جواب داد . اگر اتم فلورور یک الکترون از اتم سدیم بگیرد ، در نتیجه یون فلورور $\ddot{\text{F}}:^-$ و یون سدیم Na^+ تشکیل میگردد ، یون سدیم هیچ الکترون ظرفیت دیگری ندارد که به اتم های دیگر فلورور بدهد . بنا بر این در فلورید سدیم فقط یک اتم فلورور با یک اتم سدیم متحد میشود . توجه داشته باشید که قانون اکتت نیز رعایت شده است .

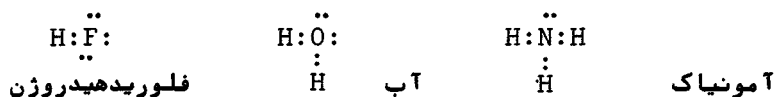
در ترکیب فلوروربا کلسیم ، با زاء هراتم کلسیم ، دو اتم فلورور وجود دارد ، چون کلسیم دو الکترون ظرفیت دارد که میتواند به دو اتم فلورور بدهد Ca ، وقتی فلورور با آلومینیوم ترکیب میشود ، در مقابل هراتم آلومینیوم ، سه اتم فلورور وجود دارد چون

Al. ، سه الکترون ظرفیت دارد . باید توجه داشت که این فرمول ها تغذا دو اقمی اتم ها در مولکول را نمیدهند ، چون ترکیبات ذکر شده از تجمع تعداد بی نهایت زیاد یون های مثبت و منفی تشکیل شده است . و در این مورد این چنین جامدهای یونی ، اشباع ظرفیت تعداد نسبی یون های مثبت و منفی را نشان میدهد .

در مورد پیوندهای کووالانته نه فقط تعداد نسبی اتم ها ثابت است ، بلکه تعداد واقعی اتم ها در مولکول نیز محدود است ، مثلاً در ترکیب کربن با هیدروژن بیش از چهار اتم هیدروژن برای هر اتم کربن وجود ندارد . و ترکیب حاصله (متان) از مولکول های مجزا تشکیل شده که هر یک از آنها یک اتم کربن و چهار اتم هیدروژن دارد چطور میتوان اشباع ظرفیت را در متان جواب داد ؟ هر اتم کربن چهار الکترون ظرفیت دارد . \dot{C} . و هر هیدروژن یک الکترون ظرفیت H . ، چون الکترون گاتویته کربن $\frac{2}{5}$ و هیدروژن $\frac{1}{1}$ است ، انتظار میرود که به جای پیوند یونی ، پیوند کووالانته تشکیل گردد . اگر اتم کربن ، برای تشکیل هر پیوند کووالانته ، یک الکترون به اشتراک بگذارد ، چهار پیوند کووالانته تشکیل میشود .



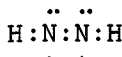
ترکیبات هیدروژن با فلور ، اکسیژن و ازت مثال های دیگری از اشباع ظرفیت هستند .



در این ترکیبات زوج الکترون هائی وجود دارد که ظاهراً " بین اتم ها با اشتراک گذاشته نمیشود و فقط هنگامی از آنها استفاده میشود که یک اتم ، در مدار ظرفیت خود ، جای خالی برای دو الکترون داشته باشد . اشباع ظرفیت ، فقط در مورد پیوند بیست اتم های متفاوت نیست و در مورد تشکیل اتمال کووالانته بین اتم های یکسان نیز صادق است .

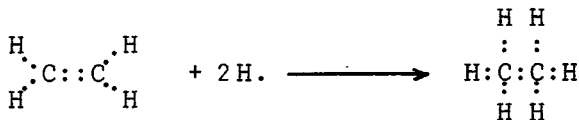


پراکسید هیدروژن



هیدرازین

علاوه بر اشباع و غیر اشباع در مورد ترکیبات کربن نیز به کلمات اشباع و غیر اشباع، بین دو اتم کربن مجاور، پیوند دوگانه و سه گانه وجود دارد. به این دلیل، به این ترکیبات غیر اشباع گویند که: این ترکیبات میتوانند با اتمها ترکیبات اضافی تشکیل دهند.



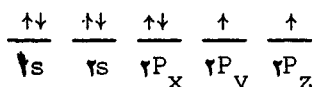
ترکیب سمت چپ، اتیلن، غیر اشباع است و هر اتم کربن دو الکترون با اتم کربن مجاور به اشتراک میگذارد. ترکیب سمت راست، اتان، اشباع است و اتمهای کربن با به اشتراک گذاشتن یک الکترون با یکدیگر پیوند دارند.

یک ترکیب غیر اشباع دیگر، استیلن است که در مولکول آن ۲ اتم کربن و دو اتم هیدروژن وجود دارد. این اتمها در یک خط مستقیم قرار دارند و اتمهای کربن در مرکز قرار گرفته اند. فرمول الکترونی این مولکول چگونه است؟ هر اتم کربن چهار الکترون ظرفیت، و هر اتم هیدروژن یک الکترون ظرفیت دارد. روی هم ۱۰ الکترون پیوندی وجود دارد. پیوندهای بین هیدروژن و کربن ۴ الکترون را در برمی گیرد، بنابراین ۶ الکترون باقی میماند. برای تبعیت از قانون اوکتت، این ۶ الکترون، به صورت سه زوج الکترون اشتراکی بین دو اتم کربن قرار میگیرد. این پیوند سه گانه است.



فرمول الکترونی یک مولکول، در مورد شکل فضای مولکول، چیزی نشان نمیدهد و شکل هندسی مولکول ها یک مبحث مشکل است و ما فقط به موارد ساده اشاره می کنیم. مولکول های که فقط دو اتم دارند، الزاماً خطی هستند، ولی مولکول های که بیش از دو اتم دارند، اشکال جالبی دارند. مثلاً ترکیبات هیدروژن با عناصر تناوب دوم اشکال مختلفی دارا میباشند. مولکول HF دو اتمی و خطی است. مولکول H_2O چگونه است؟

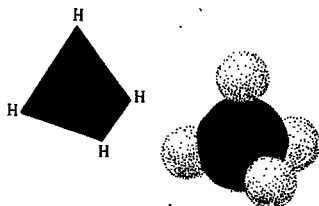
برای جوابگویی به این سؤال باید ما هیت اوربیتال های را که در پیوند هیدروژن و اکسیژن بکار میروند، در نظر بگیریم. اختصاصاً "پخش فضائی ابر الکترونی را به دور هر هسته در نظر بگیریم، فرض کنید که مولکول H_2O از به هم پیوستن یک اتم اکسیژن با دو اتم هیدروژن تشکیل شده باشد. هر اتم هیدروژن یک الکترون در اوربیتال $1s$ دارد. این اوربیتال به صورت کره ای متقارن به دور هسته قرار دارد. اتم اکسیژن دارای آرایش الکترونی زیر است.



چنانچه می بینید و الکترون زوج نشده در اوربیتال $2p$ اتم اکسیژن قرار دارد، و میتوان پیوند $O-H$ را از به اشتراک گذاشتن الکترون های s اتم های هیدروژن و الکترون های زوج نشده $2p$ اکسیژن تصور نمود. اشتراک باید در جهت اوربیتال های $2p$ صورت بگیرد، و چون اوربیتال های p بر یکدیگر عمودند، بر اساس این تصویر ساده، انتظار داریم که دو اتم $O-H$ بر یکدیگر عمود باشند، ولی در واقع بنظور نیست و این پیوندها با یکدیگر زاویه 104.5° دارند. علت این اختلاف را بعداً توضیح میدهیم.

متان ساختمان چهار وجهی دارد که در شکل ۹-۴ نشان داده شده است. اتم کربن

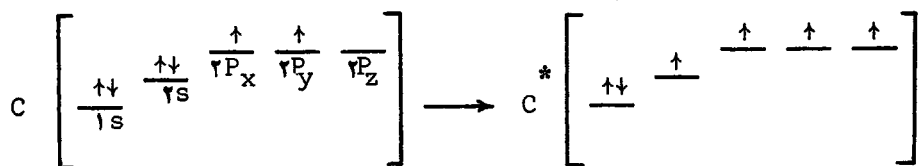
در مرکز چهار روجهی و اتم های هیدروژن درجهها رگوشه آن قرار دارند و زاویه بین پیوندهای C-H برابر ۲۸°، ۱۰۹° است .



ش. ۹۰-۴ مولکول چهار روجهی متان

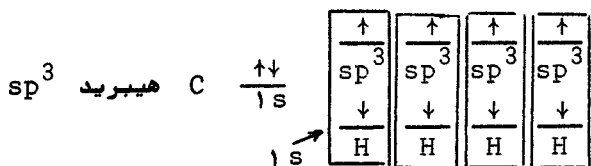
مشکل این است که چرا زوایا ۹۰ درجه نیست و دیگر این که چرا هر چهار رهیونند C-H یکسان است ، در حالی که فقط سه اوربیتال p وجود دارد؟ برای این که چهار رهیونند با اتم مرکزی تشکیل گردد ، باید از چهار اوربیتال استفاده شود ، از سه اوربیتال ۲p و یک اوربیتال ۲s . در این حالت از چهار اوربیتال موجود ، سه اوربیتال مشابه یکدیگر و جهت دار بوده و یک اوربیتال کروی میباشد . این نوع آرایش اوربیتال ها نمیتواند تنها به موجود بین چهار رهیونند اتم کربن در ترکیبات شاخ مانند CH_4 و CCl_4 را توجیه نماید .

این اشکال بوسیله پولینگ برطرف شد و با ابراز نظریه ای موسوم به " دورگه شدن اوربیتال های اتمی " پذیرفت که اوربیتال های که در تشکیل پیوندهای شیمیایی شرکت میکنند ، اوربیتال های خالص اتمی s و p نیستند ، بلکه بایکدیگر ترکیب شده و اوربیتال های دورگه بوجود میآوردند . آرایش الکترونی کربن در حالت پایه بقرار زیر است :

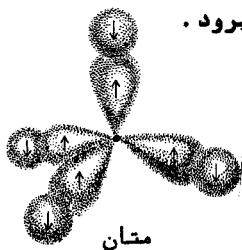


اوربیتال خالی $2p_z$ از نظر انرژی در سطح بالاتری از اوربیتال $2s$ قرار دارد ولی از آنجا که آزاد شده در اثر تشکیل پیوندهای اضافی بیشتر از انرژی لازم برای رفتن یک الکترون از یک سطح انرژی پایین تر به سطح انرژی بالاتر است ،

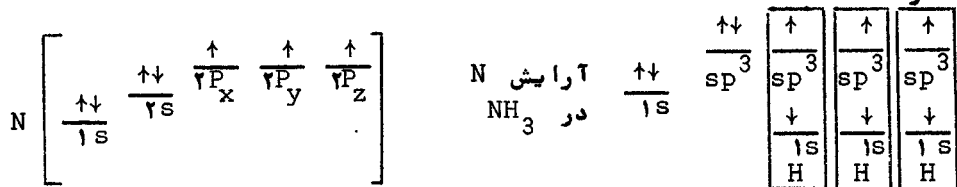
میتوان تصور نمود که یک الکترون از اوربیتال $2s$ به اوربیتال خالی $2p_z$ رفت است، در این حالت برای این که چهار اوربیتال مشابه داشته باشیم، یک اوربیتال s و سه اوربیتال p با یکدیگر ترکیب شده و چهار اوربیتال مشابه sp^3 بوجود میآورند این اوربیتال های هیبریدیگ قسمت خصوصیت s و سه قسمت خصوصیت p دارد و بهترین فرم هندسی که به اوربیتال های sp^3 امکان استفاده از حداکثر فضا برای همپوشانی و وجود آوردن اوربیتال های مولکولی را میدهد، آن است که این اوربیتال ها با زاویه $109^\circ 28'$ از یکدیگر قرار بگیرند.



حال در هر یک از این اوربیتال ها یک الکترون وجود دارد که با الکترون موجود در اوربیتال $1s$ چهار اتم هیدروژن همپوشانی نموده و چهار پیوند ساده sp^3-s بوجود میآورند. استفاده از اوربیتال های هیبریدیگ برای توجیه شکل فضائی مولکولهای دیگر مانند آمونیاک و آب نیز یکا ر میروند.



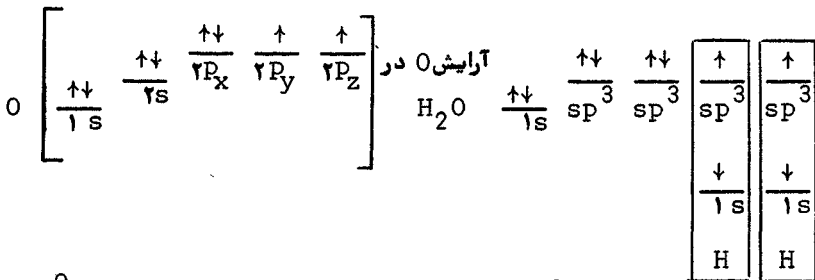
حتی اگر چهار پیوند وجود نداشته باشد، اوربیتال های اتم از در مولکول آمونیاک، اوربیتال p خالص نیست، بلکه اوربیتال هیبرید از نوع sp^3 است. آمونیاک ساختمان چهاروجهی دارد و گوشه های آن زوج الکترون غیر پیوندی قرار دارد.



چون زوج الکترون غیر پیوندی فقط به هسته اتم از متعلق است، از

الکترون های دیگر که بین هسته اتمات زت و اتم هیدروژن مشترک هستند، آزاد تر بوده و فضای بیشتری را اشغال میکنند. به همین دلیل زوایای بین پیوندهای N-H در آمونیاک از ۲۸'، ۱۰۹° کوچک تر میگردد. (۳، ۱۰۷°). عزم قطبی مولکول آمونیاک نیز به دلیل وجود زوج الکترون غیر پیوندی و تراکم بار منفی در یک گوشه مولکول میباشد.

بطور مشابه، اوربیتال های اتم اکسیژن در مولکول آب نیز، اوربیتال هیبرید از نوع sp^3 است و ساختمان فضائی مولکول آب، چهاروجهی است، در دو اوربیتال sp^3 ، دوزوج الکترون غیر پیوندی قرار دارد.

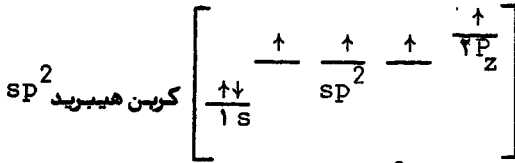


دوزوج الکترون غیر پیوندی موجود، باعث فشرده شدن بیشتر زاویه $H-O-H$ میگردد. و این زاویه حدود ۱۰۵ درجه است. بطور کلی، نیروی دافعه بین زوج الکترون ها به ترتیب زیر کاهش مییابد.

زوج الکترون پیوندی - زوج الکترون آزاد > زوج الکترون آزاد - زوج الکترون آزاد > زوج الکترون پیوندی - زوج الکترون پیوندی

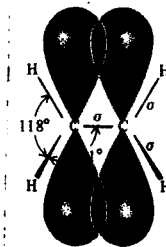
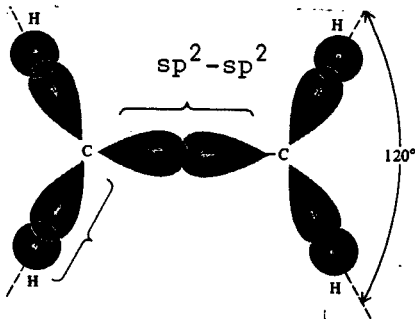
خصوصیات مولکول های متان، آمونیاک و آب با هیبریداسیون sp^3 توجیه گردید، ولی ترکیبات دیگری مانند تیلن وجود دارند که خصوصیات آنها را نمیتوان با هیبریداسیون sp^3 توجیه نمود. این مولکول مسطح است و ساختمان چهاروجهی ندارد. برای توجیه ساختمان مسطح اتیلن باید هیبریداسیون به طریق دیگری صورت بگیرد. در این حالت انتقال یک الکترون از ترازانرژی $2s$ به ترازانرژی $2p_z$

صورت میگیرد و از هیبریداسیون یک اوربیتال $2s$ و دو اوربیتال $2p$ سه اوربیتال هیبرید sp^2 تشکیل میشود و اوربیتال $2p_z$ دست نخورده باقی میماند.



بهترین فرم هندسی که سه اوربیتال sp^2 امکان استفاده از حداکثر فضای برای همپوشانی و وجود آوردن اوربیتال های مولکولی میدهد، آن است که این اوربیتال ها با زاویه 120° درجه از هم قرار بگیرند. در این حالت محورها اوربیتال $2p_z$ عمود بر سطح اوربیتال های هیبرید sp^2 میباشد.

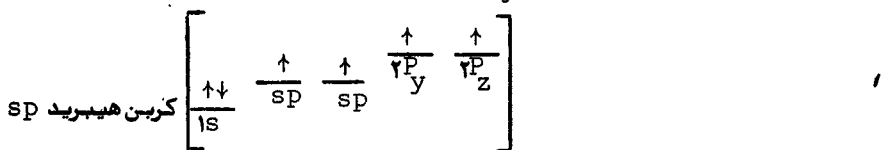
در مولکول اتیلن، دو اتم کربن با منطبق کردن محوره های اوربیتال های sp^2 یک اتصال σ sp^2-sp^2 تشکیل میدهند. دو اوربیتال sp^2 دیگر هر اتم کربن، با اوربیتال $1s$ اتم های هیدروژن پیوند σ sp^2-s تشکیل میدهد. در اثر همپوشانی اوربیتال های sp^2 دو اتم کربن، اوربیتال های $2p_z$ به یکدیگر نزدیک شده و از طریق همپوشانی جانبی با یکدیگر ترکیب میشوند. پوشش جانبی اوربیتال های p نوع دیگر از پیوند شیمیایی را به نام پیوند π بوجود میآورد. پیوند π مانند پیوند σ یک پیوند ساده است که در آن دو الکترون بین دو اتم به اشتراک گذاشته شده است.



ش. ۱۰-۴ مولکول مسطح اتیلن

به مجموع پیوند σ و پیوند π ، اتصال دو گانه گویند. پیوند π که از همپوشانی جانبی اوربیتال های p بوجود آمده است از پیوند σ ضعیف تر بوده و آسانتر شکسته میشود .

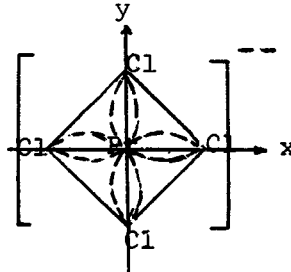
برای توجیه فرم هندسی مولکول استیلن به فرمول C_2H_2 به نوع دیگری هیبریداسیون اتم کربن نیاز داریم ، این مولکول خطی است و هر چهار اتم در یک خط قرار دارند. انتقال یک الکترون از تراز انرژی $2s$ به تراز انرژی $2p$ صورت میگیرد و از هیبریداسیون یک اوربیتال $2s$ و یک اوربیتال $2p$ دواوربیتال مشابه sp بوجود میآید. اوربیتال های $2p_y$ و $2p_z$ دست نخورده باقی میمانند .



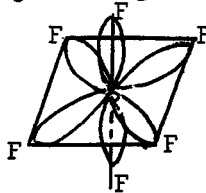
بهترین فرم هندسی که به دواوربیتال مشابه sp ، امکان استفاده از حداکثر فضا برای همپوشانی و بوجود آوردن اوربیتال مولکولی میدهد ، آن است که این دو اوربیتال در یک خط و با زاویه 180° از هم قرار بگیرند. اوربیتال های $2p_y$ و $2p_z$ نسبت به یکدیگر زاویه 90° درجه دارند. در مولکول استیلن، دواتم کربن با منطبق کردن محورهای اوربیتال های sp یک پیوند σ $sp-sp$ تشکیل میدهند و از همپوشانی جانبی اوربیتال های p دو پیوند π تشکیل میشود. بنابراین در مولکول استیلن اتم های کربن با یک پیوند سه گانه (یک پیوند σ و دو پیوند π) به یکدیگر متصل هستند .

چون اوربیتال های هیبرید sp بیشتر از اوربیتال های هیبرید sp^2 و sp^3 دارای خصوصیت اوربیتال s میباشد، در نتیجه کوتاه تر هستند، به همین دلیل پیوند σ $sp-sp$ کوتاه تر از پیوند σ sp^2-sp^2 و این نیز منبوه خود، کوتاه تر از پیوند σ sp^3-sp^3 میباشد. هیبریدهای sp^3 ، sp^2 و sp بیشتر برای توضیح پیوند عناصر تنناوب دوم و سوم مورد استفاده قرار میگیرد. برای عناصر دیگر که اوربیتال های d مورد استفاده قرار میگیرند، انواع دیگر هیبریداسیون امکان

دارد. دوتی نوع هیبریدی که اغلب بکار میرود، d^2sp^3 و dsp^2 میباشد. اوربیتال های هیبرید dsp^2 که از هیبریداسیون اوربیتال $d_{x^2-y^2} + s + P_x + P_y$ به دست می آید، مسطح بوده و جهت آنها بطرف گوشه های یک مربع است، مانند $[PtCl_4]^{2-}$ که چهار اتم کلر در گوشه های یک مربع و اتم پلاتین در مرکز مربع قرار دارد. زاویه بین اوربیتال ها 90° است.

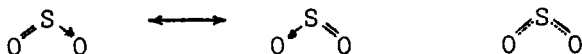


اوربیتال های هیبرید d^2sp^3 ، شش اوربیتال یکسان است، که از هیبریداسیون اوربیتال های $d_{x^2-y^2} + d_{z^2} + s + P_x + P_y$ و P_z تشکیل شده است، این اوربیتال ها در جهت گوشه های یک هشت وجهی قرار دارند.

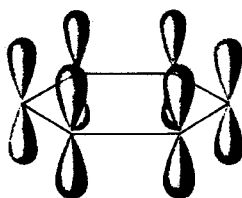


مولکول SF_6 ساختمان ۸ وجهی دارد، اتم گوگرد از اوربیتال های هیبرید d^2sp^3 استفاده میکند و در هر یک از این اوربیتال ها یک الکترون دارد که آن را با الکترون موجود در اوربیتال p هر فلورین به اشتراک میگذارد و ۶ پیوند σ از نوع d^2sp^3-p تشکیل میدهد.

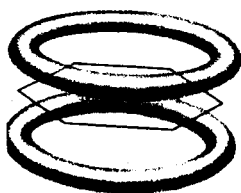
در تمام مثال های ذکر شده، از همپوشانی اوربیتال ها، اوربیتال مولکولی نتیجه شده است، اوربیتال مولکولی حاصله فقط دو اتم درگیر در پیوند را پوشانیده است ولی همیشه اینطور نیست و در بعضی موارد، در تشکیل اوربیتال مولکولی، بیشتر از دو اتم شرکت میکنند. در مواردی که با رزونانس سروکار داریم بین نوع اوربیتال مولکولی، وجود دارد، دیدیم که برای توضیح خصوصیات SO_2 ، ساختمان های یک و دوموردنیا زبوندند.



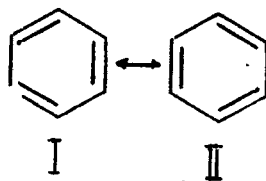
بر اساس اوربیتال مولکولی، این زوج الکترون فقط یک اوربیتال مولکولی تنها را اشغال میکند (از نوع π) که روی هر سه اتم را میپوشاند. این اوربیتال π در اثر همپوشانی جانبی یک اوربیتال اتمی p از هر سه اتم بوجود آمده و در آن یک زوج الکترون پیوندی قرار دارد. ارزش هر پیوند بطور متوسط $\frac{1}{2}$ پیوند است. یک مثال دیگر از این اوربیتال های چند مرکزی، اوربیتال مولکولی بنزن است.



اوربیتالهای p جداگانه



اوربیتال مولکولی



ش. ۱۱-۴ اوربیتال مولکولی بنزن

در بنزن، خصوصیات مشاهده شده نشان میدهد که تمام پیوندها یکسان هستند و مولکول مسطح است، بنابراین هیبریداسیون اتم کربن از نوع sp^2 با زاویه 120° میباشد. در نتیجه هر اتم کربن یک اوربیتال نیمه پر p دارد که عمود بر صفحه مولکول میباشد. هر اوربیتال 2p میتواند با اوربیتال p اتم کربن سمت راست و چپ خود همپوشانی نماید، در نتیجه اوربیتال مولکولی واحدی تشکیل میگردد که به صورت دو حلقه پیوسته از الکترون های π در بالا و پایین صفحه مولکول قرار میگیرد. شکل ۱۱-۴. بنابراین الکترون های π در مولکول بنزن جای مشخص و معینی نداشته، بلکه در بالا و پایین صفحه بطور یکنواخت گسترده شده اند. به همین دلیل بجای هر دو ساختمان I و II از ساختمان III استفاده میشود.



4.1- در مورد هر یک از داده‌های زیر تعداد دئسی اتمها را که بتوانند تشکیل

ترکیب یونی بدهند بنویسید.

Ba , H (d Mg , Br (c Ca , S (b Li , O (a

4.2- با استفاده از فرمول نقطه‌ای ، تعداد الکترونها ی مشترک را در هر یک از

داده‌های زیر تعیین کنید .

Br₂ , N₂ , CO₂ , H₂O₂

4.3- کدامیک از ملکول‌های زیر قطبی و کدام غیر قطبی هستند .

HI , N₂ , CO , P₄ , OF₂

4.4- با توجه به جدول الکترون‌گاتیوینته، برای H_a چه مقدار پیش بینی می‌کنید

از روی جدول عناصری انتخاب کنید که ترکیب آن با هیدروژن اتصال غیر

قطبی بدهد .

کدام دو عنصر بیشترین تمایل را برای تشکیل پیوندیونی دارند؟

4.5- با فرمول نقطه‌ای نشان دهید که هر یک از ترکیبات زیر به ظرفیت اشباع

رسیده‌اند .

H, S C, F Na, Cl Na, S

4.6- با فرمول نقطه‌ای نشان دهید که کدامیک از ترکیبات زیر می‌توانند یک

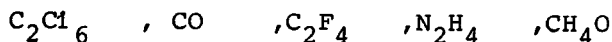
زوج الکترون قبول کنند .

CH₄ I₃N BF₃ AlCl₃ N₂

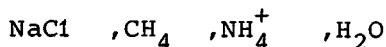
4.7- فرمول نقطه‌ای یونها ی زیر را بنویسید .

OH⁻ H₃O⁺ NH₂⁻ NH₄⁺ , ClO₃⁻ , SO₄²⁻

4.8- با در نظر گرفتن قانون اکتت کدا میک از ترکیبات زیر پیوند چندگانه دارند؟



4.9- در هر یک از داده های زیر نوع پیوند را معین کنید.



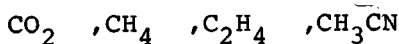
4.10- پخش بار را در ملکول های غیر قطبی CCl_4 ، O_2 ، ملکول یونی KCl و ملکول های قطبی H_2O ، CO بکشید.

4.11- عناصر A و B و C بترتیب یک، پنج و شش الکترون ظرفیت دارند فرمول الکترونی ساده ترین ترکیب این عناصر را با هیدروژن بنویسید.

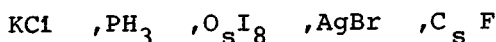
4.12- چرا الکترونگاتیویته گازهای نادر داده نشده است؟

4.13- فرمول الکترونی SH_2 ، $CHCl_3$ را رسم کنید. کدا میک از این دو ترکیب همان دو قطبی دارند؟ توضیح دهید.

4.14- اختلاف پیوند δ^- و δ^+ چیست؟ تعداد پیوندهای δ^- و δ^+ را در ملکول های زیر تعیین کنید.

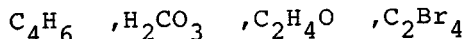


4.15- با استفاده از جدول الکترون گاتیویته بگوئید پیوند بین اتمهای ملکول های زیریونی است یا کووالنت.



* * *

4.16- هریک از ملکولهای زیریک یا چندپیوندوگا نه یا سه گانه دارند. برای هر ترکیب فرمول نقطه ای موافق با قانون اکتت بنویسید.



* * *

4.17- اتمهای A، B، C، D دریک تناوب قرار دارند و بترتیب یک، چهار، شش، و هفت الکترون ظرفیت دارند.

(a) فرمول ترکیب تشکیل شده از A و D و B و C؟ D؟

(b) در مقایسه با الکترون گاتیو بته A با D آیا پیوند AD یونی است یا کووالانت.

(c) فرمول الکترونی ترکیب حاصله از B و D را بنویسید.

(d) کدامیک از اتمها انرژی یونیزاسیون بالاتری دارند؟

* * *

4.18- با فرمول نقطه ای شکل ملکول OF را نشان دهید، با توجه بان که ملکول دارای دی پل ممان می باشد. توضیح دهید چرا زاویه پیوند 103 درجه است.

* * *

4.19- ملکول اوزون O_3 دارای ساختمان خفیده است که در آن دو اتم اکسیژن بیکدیگر متصل نمی باشد. ساختمان های شرکت کننده در هیبریدرزونانس را رسم نموده و بگوئید چرا بیش از یک ساختمان وجود دارد.

* * *

* 4.20- وقتی دو مول اتم هیدروژن بیکدیگر نزدیک میشوند یک مول ملکول H_2

تشکیل میشود 431 کیلوژول انرژی آزاد میشود.

(a) دو منبع که در این انرژی سهم دارند بگوئید.

(b) چندبرابراین مقدار انرژی برای یونیزاسیون یک مول اتم H لازم

است؟

پتانسیل یونیزاسیون اتم هیدروژن 13.6 eV است.



ومعادلات شیمیائی

از کوشش‌هایی که دانشمندان برای درک دنیای فیزیکی نمودند، مفاهیم ساده شده متعددی بدست آمده است، یکی این که تمام مواد مختلف بی‌شمار را ترکیب کمتر از ۱۰۰ عنصر شیمیایی بدست می‌آید. بعد، تئوری اتمی ماده و نهایتاً این فرضیه مهم که در طی یک واکنش شیمیایی، اتم‌ها فقط تغییرات محدودی میکنند. — برای توضیح مواد و تغییرات آنها، شیمیست‌ها از علامات و نوشته‌های تندنویسی استفاده میکنند. هر فرمول ساده نتیجه قرن‌ها مشاهده و تحقیق است. فرمول‌ها و معادلات زبان شیمی هستند و در فصل‌های قبل، اصول زیربنایی و فرضیاتی را که برای فهم آنها لازم بود، مطالعه کردیم، در این فصل اختصاراً این فرمول‌ها و معادلات را مورد بحث قرار میدهیم.

۵.۱. ساده‌ترین فرمول

ساده‌ترین فرمول، که به آن فرمول تجربی نیز گویند، حداقل اطلاعات را درباره یک ترکیب میدهد چون فقط تعداد نسبی اتم‌ها را در یک ترکیب میدهد. روش قراردادی نوشتن ساده‌ترین فرمول آن است که سمبل عناصر را نوشته و با اعدادی که در زیر آنها نوشته میشود، تعداد نسبی این عناصر مشخص میشود. فرمول $A_x B_y$ ترکیبی را نشان میدهد که در آن x اتم A برای هر y اتم B وجود دارد. به دلیل این که بیس مول‌ها و اتم‌ها ارتباط وجود دارد، فرمول ساده، تعداد نسبی مول‌های اتم‌ها را در ترکیب نشان میدهد، به این ترتیب در ترکیب $A_x B_y$ ، x مول عنصر A برای هر y مول عنصر B وجود دارد.

ساده‌ترین فرمول، همیشه نتیجه بدست آمده از یک تجربه است، روش به دست آوردن ساده‌ترین فرمول در مثال فوق نشان داده شده است.

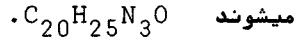
فرض کنید شما شیمیستی هستید که باید فرمول تجربی * LSD را تعیین کند. شما آن را میسوزانید و محصولات حاصله را احتراق نشان می‌دهد که LSD ۷۴/۲۷٪ کربن، ۱۲/۹۹٪ ازت، ۷/۷۹٪ هیدروژن و ۴/۹۵٪ اکسیژن دارد. ساده‌ترین فرمول این ترکیب چیست؟

برای حل این مسئله ابتدا درصدها را به وزن و سپس به مول تبدیل می‌کنیم. برای سهولت فرض می‌گیریم دقیقاً ۱۰۰ گرم جسم داریم. میدانیم که وزن اتمی کربن ۱۲/۰۱ amu و یک مول کربن ۱۲/۰۱ گرم وزن دارد.

$$\frac{74/27 \text{ g C}}{12/01 \text{ g/mole}} = 6/184 \text{ مول C} \quad \frac{7/79 \text{ g H}}{1/008 \text{ g/mole}} = 7/228 \text{ مول H}$$

$$\frac{12/99 \text{ g N}}{14/007 \text{ g/mole}} = 0/927 \text{ مول N} \quad \frac{4/95 \text{ g O}}{15/999 \text{ g/mole}} = 0/309 \text{ مول O}$$

در نتیجه فرمول تجربی LSD $C_6/184, H_7/228, N_0/927, O_0/309$ بدست می‌آید. از تقسیم تمام اعداد بدست آمده به کوچک‌ترین آنها (۰/۳۰۹) این اعداد ساده میشوند



+++++

۵.۲ فرمول مولکولی

میزان اطلاعاتی که از فرمول مولکولی بدست می‌آید، بیشتر از فرمول تجربی است، چون در فرمول مولکولی اعداد نوشته شده در زیر عناصر، تعداد واقعی اتم‌های یک عنصر را در یک مولکول می‌دهد. یک مولکول، مجموعه‌ای از اتم‌هاست که آنقدر محکم به هم نگه داشته شده اند که به راحتی می‌توان بعنوان یک واحد با آن عمل نمود. برای نوشتن فرمول مولکولی باید بدانیم که در تشکیل یک واحد مولکولی، چند اتم شرکت دارد.

برای بدست آوردن تعداد واقعی اتم‌ها، از روش‌های تجربی مختلفی استفاده میشود، مثلاً اندازه‌گیری‌های اشعه X که محل اتم‌ها را در جامدات تعیین میکنند

* LSD یک داروی هالوسیانوزنیک بنام لیزرژیک اسیددی اتیل آمید است.

و یا اندازه گیری برخی خصوصیات گازها و محلول ها که به تعداد آنها در هر مجموعه مولکولی بستگی دارد، این اطلاعات به دست می آید. شکل ۱-۵ فرمول مولکولی و فرمول ساده چند ترکیب را نشان می دهد.

فرمول ساده	فرمول مولکولی	ترکیب
CH	C_6H_6	بنزن
CH	C_2H_2	استیلن
O	O_2	اکسیژن
H_2O	H_2O	آب
$C_{12}H_{22}O_{11}$	$C_{12}H_{22}O_{11}$	سوکروز
CH_2O	$C_6H_{12}O_6$	گلوکز
C_5H_7N	$C_{10}H_{14}N_2$	نیکوتین

ش. ۱-۵ فرمول مولکولی و فرمول ساده

در بعضی موارد مثل آب و سوکروز، فرمول ساده و فرمول مولکولی یکی است ولی در موارد دیگر، اینطور نیست. به همین جهت از یک فرمول نمیتوان تعیین کرد که فرمول ساده است یا فرمول مولکولی.

۵-۳. وزن فرمولی و وزن مولکولی

وزن فرمولی یک ترکیب، مجموع اوزان اتمی، تمام اتم های موجود در فرمول آن ترکیب است. برای $NaCl$ وزن فرمولی برابر با مجموع وزن اتمی سدیم $22/9898$ amu و وزن اتمی کلر $35/443$ amu یعنی $58/443$ amu است.

برای $C_{12}H_{22}O_{11}$ ، وزن فرمولی عبارت است از: وزن اتمی کربن $12 \times$ با اضافه وزن اتمی هیدروژن $22 \times$ به اضافه وزن اتمی اکسیژن $11 \times$ ، رویهم $342/30$ amu

میباشد. در تمام موارد وزن فرمولی بستگی به فرمول نوشته شده دارد. اگر فرمول مولکولی نوشته شود به وزن فرمولی " وزن مولکولی " گویند. مثلاً $\frac{342}{30}$ وزن مولکولی سوکروز است.

چنانچه ملاحظه میکنید، وزن فرمولی بر حسب واحد جرم اتمی داده شده است مقدار داده ای که جرم آن بر حسب گرم، معادل وزن فرمولی باشد یک مول گویند. در مورد $C_{12}H_{22}O_{11}$ که وزن فرمولی آن $\frac{342}{30}$ amu است. یک مول از ترکیب $\frac{342}{30}$ گرم وزن دارد. برای اتمها گفتیم که یک مول از اتمها حاوی، عدد آوگا دروا تم میباشد (6.02×10^{23}) ، برای مولکولها هم یک مول به تعداد عدد آوگا دروا تم مولکول دارد. یعنی یک مول سوکروز حاوی عدد آوگا دروا تم مولکول $C_{12}H_{22}O_{11}$ میباشد. برای هر ترکیبی که فرمول مولکولی آن معلوم باشد، یک مول حاوی عدد آوگا دروا تم مولکول میباشد. با وجودی که فرمولها از روی درصد های تعیین شده تجربی بدست میآیند، گاهی اوقات لازم است که از روی فرمول درصد عناصر تشکیل دهنده را محاسبه نمود.

+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

مثال ۲:

کلسترول یک ترکیب آلی است که تقریباً در تمام بافتها وجود دارد و عقیده بر آن است که مسئول سخت شدن شریانها است. فرمول مولکولی آن $C_{27}H_{46}O$ است. درصد سازندگان آنرا محاسبه کنید.

1 mole	$C_{27}H_{46}O$			
27 mole	C	یا	$27 \times 12/01$	$g C = 324/27$ g C
46 mole	H	یا	$46 \times 1/008$	$g H = 46/37$ g H
1 mole	O	یا	$1 \times 16/00$	$g O = 16/00$ g O
				$386/64$ g "کلا"

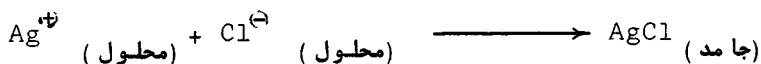
$$\%C = \frac{324/27}{386/64} gC \times 100 = 83/87 \%$$

$$\%H = \frac{46/37}{386/64} gH \times 100 = 11/99 \%$$

$$\%O = \frac{16/00}{386/64} gO \times 100 = 4/14 \%$$

+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

با خط زدن یون ها ئی را که در واکنش هیچگونه تغییری نکرده اند ، خارج کرده
و واکنش خالص را بصورت زیر نشان میدهند .

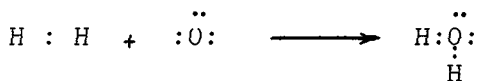


واکنش ها ئی که در آنها ، الکترون از یک اتم به اتم دیگر منتقل می شود ، به
واکنش های " اکسیداسیون - احیاء " معروف هستند . بسیاری از واکنش ها در این
دسته قرار میگیرند . مثلاً " ترکیب اتم سدیم با اتم کلر را میتوان در نتیجه انتقال یک
الکترون از سدیم به کلر دانست . شکل ۳-۵ .



ش. ۳-۵ واکنش شیمیائی با انتقال الکترون

یک مثال دیگر از واکنش های اکسیداسیون - احیاء واکنش تشکیل آب از هیدروژن
و اکسیژن است .



در حالت اولیه زوج الکترون بین دو هسته هیدروژن به اشتراک گذاشته شده است
و چون دو هسته یکسان هستند ، هریک بطور مساوی در این زوج الکترون سهیم هستند و
هر اتم هیدروژن $\frac{1}{2}$ سهم را دارا است . در حالت نهائی هیدروژن و اکسیژن در زوج الکترون
شریک هستند و چون اکسیژن الکترون گاتر از هیدروژن است ، این زوج الکترون
مشترک ، بطور مساوی بین دو هسته دو اتم قرار نمی گیرد و بیشتر به اتم اکسیژن تعلق
دارد تا اتم هیدروژن . در طی واکنش تغییر در اشتراک الکترون ها صورت گرفته است ،
یک انتقال جزئی الکترون ها .

۵.۵. عدد اکسیداسیون

به منظور دنبال کردن ، انتقال الکترون در واکنش های اکسیداسیون - احیاء

راحت تراست که عدد اکسیداسیون را بکار ببریم. عدد اکسیداسیون اینطور تعریف میشود
 عدد اکسیداسیون، باری است که وقتی الکترون ها را با قوانین اختیاری محاسبه
 کنیم، ظاهراً "به یک" متعلق میگیرد.

اولین قانون این است که، الکترون های که بین دو اتم غیریکسان بسسه
 اشتراک گذاشته شده اند، به حساب اتم الکترون گاتر منظور میشوند. قانون دوم
 این است که، الکترون های که بین دو اتم یکسان به اشتراک گذاشته شده اند، بطور
 مساوی بین اتم های شرکت کننده، تقسیم میشوند.

عدد اکسیداسیون هیدروژن در مولکول H_2 چیست؟ در اینجا زوج الکترون بین
 دو اتم یکسان به اشتراک گذاشته شده است. طبق قانون دوم، نیمی از الکترون ها به
 حساب هر اتم منظور میشود، همانطور که با خط در شکل ۴-۵ نشان داده شده است. چون
 هیچ الکترون اضافی به اتم هیدروژن تعلق نمیگیرد. بارها اتم هیدروژن صفر و عدد
 اکسیداسیون هیدروژن در مولکول H_2 صفر است.



ش. ۴-۵ تعیین عدد اکسیداسیون در H_2O

اعداد اکسیداسیون برای اتم های هیدروژن و اکسیژن در مولکول H_2O چقدر
 است؟ چون اکسیژن الکترون گاتر است، طبق قانون اول، زوج الکترون
 اشتراکی به حساب اتم اکسیژن منظور میشود، همانطور که خط کشیده شده در شکل ۵-۵
 نشان میدهد.



ش. ۵-۵ طرز محاسبه الکترون ها برای تعیین عدد اکسیداسیون در آب.

چون در این تقسیم، دو الکترون اضافی به حساب اتم اکسیژن میآید، بنا بر

این بارظاهری اتم اکسیژن ۲- و عدد اکسیداسیون آن ۲- است. درحالیکه در مورد اتم هیدروژن، بنظر میرسد که یک الکترون از دست داده، بنا براین عدد اکسیداسیون اتم هیدروژن ۱+ میباشد.

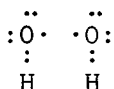
برای هر مولکول میتوان تصاویر الکترونی رسم نموده و الکترون‌ها را با این روش محاسبه نمود و در نتیجه اعداد اکسیداسیون اتم‌های مختلف را در هر مولکول بدست آورد، ولی این کار دشوار است و راحت‌ترین است که دستورات عملی زیر را که از این طریق محاسبه بدست آمده است بکار برید.

۱. در عناصر آزادی ترکیب نشده عدد اکسیداسیون هر اتم صفر است. این قانون عمومیت دارد و بستگی به پیچیدگی ساختمان مولکول ندارد. هیدروژن در H_2 ، سدیم در Na ، گوگرد در S_8 ، اکسیژن در O_2 ، فسفر در P_4 ، همگی دارای عدد اکسیداسیون صفر میباشند.

۲. در یون‌های ساده، (ذره باردار فقط از یک اتم تشکیل شده) عدد اکسیداسیون معادل بار یون است. در این موارد بارظاهری اتم، بار واقعی یون است. بنا براین در (Al^{+++}) عدد اکسیداسیون اتم آلومینیوم ۳+ است، آهن که میتواند بصورت Fe^{++} و Fe^{+++} باشد در دارای عدد اکسیداسیون ۲+ و در Fe^{+++} دارای عدد اکسیداسیون ۳+ میباشد. در یون‌های اکسید O^{--} ، عدد اکسیداسیون اکسیژن ۲- است. خوب است که بخاطر داشته باشیم که عناصر گروه I جدول تناوبی، لیتیم، سدیم، پتاسیم، روبیدیم، مسمزیم، فرانسیم فقط یون‌های ۱+ تشکیل میدهند و عدد اکسیداسیون آنها در تمام ترکیبات ۱+ است. عناصر گروه II جدول تناوبی، بریلیوم، منیزیم، کلسیم، استرونیوم، باریم، رادیوم، فقط یون‌های ۲+ تشکیل میدهند و بنا براین اعداد اکسیداسیون آنها در تمام ترکیبات ۲+ است.

۳. در بیشتر ترکیبات اکسیژن دار، عدد اکسیداسیون اتم اکسیژن ۲- است.

فقط دو استثنا وجود دارد، یکی در مورد پراکسیدها است، ترکیبات اکسیژن داری که در آن اتم‌های اکسیژن به یکدیگر پیوند دارند. در پراکسیدها عدد اکسیداسیون اتم اکسیژن ۱- است. شکل ۶-۵ طرز محاسبه الکترون‌ها را نشان می‌دهد.



ش. ۶-۵ عدد اکسیداسیون 0 در H_2O_2 ۱-

عدد اکسیداسیون H در H_2O_2 +1

استثنا دوم در مواردی است که اکسیژن با فلئوئور پیوند دارد، این ترکیبات بندرت وجود دارند، در این ترکیبات مثل OF_2 ، چون فلئوئور الکترون‌گاتر از اکسیژن است هر دو الکترونی که اکسیژن به اشتراک گذارده، به حساب اتم فلئوئور منظور می‌شود و عدد اکسیداسیون 0 +۲ میشود.

۴ در بیشتر ترکیبات هیدروژن دار، عدد اکسیداسیون هیدروژن ۱+ است. این قانون تقریباً "بیشتر ترکیبات هیدروژن دار را در بر می‌گیرد و فقط در مورد هیدریدها صدق نمی‌کند. چون در هیدریدها، هیدروژن به یک اتمی پیوند دارد که از خودش کمتر الکترون‌گاتر است. مثلاً" در NaH چون هیدروژن الکترون‌گاتر از سدیم است، بنابراین الکترون‌ها به حساب هیدروژن منظور میشوند، بنابراین عدد اکسیداسیون هیدروژن ۱- میباشد.

۵ تمام اعداد اکسیداسیون باید مطابق با حفظ باشد، باین معنی که مجموع تمام بارهای ظاهری در یک جزء باید مساوی با خالص ذره باشد. این قانون چه در مورد مولکول‌های خنثی و یون‌های کمپلکس صادق است.

الف. برای مولکول‌های خنثی مجموع اعداد اکسیداسیون اتم‌ها باید صفر شود.

ب. برای یون‌های کمپلکس (ذرات بار داری که بیش از یک اتم دارند)، مجموع اعداد

اکسیداسیون تمام اتم‌ها باید مساوی با ریون باشد.

مولکول خنثی آب را در نظر بگیرید. عدا اکسیداسیون هیدروژن +۱ است. چون دوا تم هیدروژن وجود دارد با رظا هری مربوط به هیدروژن ها +۲ است عدا اکسیداسیون اکسیژن -۲ است، پس مجموعا عدا اکسیداسیون اتم های موجود در مولکول آب مساوی (۰) است. به این ترتیب اگر عدا اکسیداسیون یکی از اتم ها در یک مولکول خنثی مجهول باشد، میتوان آن را محاسبه نمود. مثلاً " عدا اکسیداسیون گوگرد در مولکول H_2SO_4 چقدر است؟ عدا اکسیداسیون هیدروژن +۱ و چون دوا تم هیدروژن وجود دارد پس عدا اکسیداسیون مربوط به اتم های هیدروژن +۲ است. عدا اکسیداسیون اکسیژن -۲ است و چون چهار اتم اکسیژن وجود دارد پس عدا اکسیداسیون مربوط به اتم های اکسیژن -۸ میشود $-8 = -2 \times 4$ ، چون مولکول H_2SO_4 خنثی است، برای حفظ بار مولکول که مفراست باید با رظا هری مربوط به گوگرد +۶ باشد و چون فقط یک اتم گوگرد وجود دارد، بنا بر این عدا اکسیداسیون اتم گوگرد در مولکول H_2SO_4 +۶ میباشد.

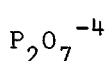
عدا اکسیداسیون را برای یک اتم حساب میکنند، بنا بر این اگر باری مربوط به چند اتم یکسان باشد، آن بار به نسبت مساوی بین اتم ها تقسیم میشود. در مولکول $Na_2Cr_2O_7$ ، عدا اکسیداسیون اتم سدیم +۱ است و چون ۲ اتم سدیم وجود دارد پس بار مربوط به اتم های سدیم +۲ میشود. عدا اکسیداسیون اکسیژن -۲ است و چون ۷ اتم اکسیژن وجود دارد پس بار مربوط به اتم های اکسیژن -2×7 معادل -۱۴ میباشد. برای حفظ خنثی بودن مولکول باید سهمی از بار که مربوط به کروم میشود $-12 = -14 + 2$ باید معادل +۱۲ گردد، تا بتواند -۱۲ بار موجود را خنثی نماید. چون دوا تم کروم وجود دارد پس سهم هر یک معادل $6 = \frac{12}{2}$ میشود، بنا بر این عدا اکسیداسیون کروم در مولکول سدیم دی کرومات، +۶ میباشد.

گاهی اوقات اعدا اکسیداسیون، که با این روش قرار دادی محاسبه میشود، به نظر عجیب می آید. مثلاً " درسوکروز $C_{12}H_{22}O_{11}$ ، عدا اکسیداسیون اتم کربن مفرد می آید، چون با رظا هری مربوط به اتم های هیدروژن (+۱) ۲۲ با بار مربوط به

اتم‌های اکسیژن (۲-) ۱۱ خنثی میشود و به نظر میرسد که اتم‌های کربن هیچ سهمی در بارمولکول ندارند. اعداد اکسیداسیون کسری نیز امکان دارد، مثلاً "درمولکول $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ عدد اکسیداسیون گوگرد مساوی $\frac{1}{4}^{\circ}$ + میباشد.

دریون‌های کمپلکس نیز با رظا هری تمام اتم‌ها در مجموع با ید مساوی با ریون باشد. دریون هیدروکسید OH^- علامت منفی نشان میدهد که با رکل یون ۱- است، عدد اکسیداسیون هیدروژن ۱+ و عدد اکسیداسیون اکسیژن ۲- است، مجموع اعداد اکسیداسیون اتم‌های هیدروژن و اکسیژن ۱- و برابر با ریون است. در $\text{P}_2\text{O}_7^{-4}$ بار یون ۴- است. برای محاسبه عدد اکسیداسیون اتم P به طریق زیر عمل میشود.

عدد اکسیداسیون اکسیژن ۲- است و چون هفت اتم اکسیژن وجود دارد پس بار ظاهری مربوط به اتم‌های اکسیژن (۲-) ۷ برابر ۱۴- است، برای این که با ریون حفظ شود پس باید سهم اتم‌های فسفر در بار این یون ۱۰+ باشد و چون دو اتم فسفر وجود دارد پس عدد اکسیداسیون اتم فسفر $\frac{1}{4}^{\circ}$ + معادل ۵+ است.

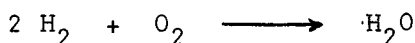


+5 -2

اعداد اکسیداسیون اتم‌ها را در مواضع لزوم زیر اتم‌ها مینویسند تا با بار واقعی یون که در بالا نوشته میشود، اشتباه نشود. با ایدتا کید کرد که اعداد اکسیداسیون واقعی نبوده و فقط با رظا هری اتم‌ها را نشان میدهد. در این مورد ۴- بار واقعی یون است ولی ۵+ برای فسفر و ۲- برای اکسیژن اعداد تعیین شده قراردادی هستند.

۵.۶. اکسیداسیون - احیاء

اکسیداسیون به تغییر شیمیائی گویند که در آن عدد اکسیداسیون یک اتم بیشتر شود و احیاء یک تغییر شیمیائی است که در آن عدد اکسیداسیون یک اتم کاهش یابد.



در تشکیل آب از هیدروژن و اکسیژن، عدد اکسیداسیون اتم هیدروژن از صفر به ۱+ تغییر کرده است، میتوان گفت هیدروژن اکسید شده است. عدد اکسیداسیون اتم

اکسیژن از صفر به ۲- تغییر کرده است، میتوان گفت اکسیژن احیا شده است. در واکنش سوختن سوکروز در اکسیژن و تشکیل دی اکسید کربن، عدد اکسیداسیون اتم کربن از صفر به ۴+ تغییر کرده است، بنا بر این قنداکسیده شده، در اکسیداسیون واحیا از دیاد و کاهش اعداد اکسیداسیون نتیجه انتقال الکترون ها است. تنها راهی که میتوان الکترون ها را از یک اتم دور کرد این است که آنها به طرف اتم دیگر کشیده شوند، در این مرحله عدد اکسیداسیون اتم اول زیاد شده و عدد اکسیداسیون اتم دوم کم میشود. اکسیداسیون واحیا همیشه با ید هم زمان صورت بگیرد تا جبران یکدیگر را بنمایند.

عامل اکسیدکننده به ترکیبی گفته میشود که عدد اکسیداسیون یکی از اتم های آن بتواند کاهش پیدا کند. مثلاً اگر در ریک واکنش $KClO_3$ به KCl تبدیل شود، عدد اکسیداسیون هراتم کلر از ۵+ به ۱- تغییر میکند، یعنی ۶- کاهش یافته است، (این کاهش در اثر گرفتن ۶ الکترون از یک اتم دیگر است)، بنا بر این $KClO_3$ با ید باعث اکسیداسیون شود و بعنوان یک ماده اکسیدکننده عمل میکند. بطور مشابه عامل احیا کننده به ترکیبی گفته میشود که عدد اکسیداسیون یکی از اتم های آن بتواند افزایش یابد. در واکنشی که $C_{12}H_{22}O_{11}$ به CO_2 تبدیل میشود، عدد اکسیداسیون هراتم کربن از صفر به ۴+ تغییر کرده است یعنی ۴+ افزایش یافته است (این افزایش در اثر آزادست دادن چهار الکترون است) بنا بر این $C_{12}H_{22}O_{11}$ یک عامل احیا کننده است.

با ید تا کید کرد که اصطلاح " عامل اکسیدکننده " و " عامل احیا کننده " به کل مولکول مربوط میشود نه به یک اتم تنها، مثلاً $KClO_3$ ماده اکسیدکننده است نه اتم کلر ۵+. شکل ۷-۵ اصطلاحات مورد استفاده در توضیح اکسیداسیون احیا و شکل ۸-۵ چند مثال از این نوع واکنش ها را نشان میدهد. در شکل ۸-۵ دو نکته قابل توجه است. گوگرد در واکنش سوم بعنوان یک عامل اکسیدکننده و در واکنش پنجم بعنوان عامل احیا کننده عمل نموده است. نکته دوم این که در واکنش آخر H_2O_2 هم بعنوان عامل اکسیدکننده و هم بعنوان عامل احیا کننده عمل نموده است. یعنی خودش را اکسید و احیا نموده است اصطلاحاً "گویند آب اکسیژنه autooxidation"

(خود اکسایش) انجام میدهد .

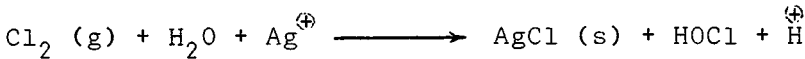
اصطلاح	تغییر در عدد اکسیداسیون	تغییر در الکترون ها
اکسیداسیون	افزایش	ازست دادن الکترون ها
احیاء	کاهش	گرفتن الکترون ها
عامل اکسیدکننده	کاهش	الکترون میگیرد
عامل احیاء کننده	افزایش	الکترون میدهد
جسم اکسید شده	افزایش	الکترون از دست میدهد
جسم احیاء شده	کاهش	الکترون میگیرد

ش . ۷ - ۵ اصطلاحاتی که برای توضیح اکسیداسیون - احیاء مورد استفاده قرار میگیرند .

محصولات بدست آمده	→	عامل احیاء کننده	+	عامل اکسیدکننده
H_2O +۱ -۲		H_2 ۰		O_2 ۰
$CO_2 + H_2O$ +۴ -۲ -۲		CH_4 -۴		O_2 ۰
SZn -۲ +۲		Zn ۰		S ۰
HCl +۱ -۱		H_2 ۰		Cl_2 ۰
$KCl + SO_2$ -۱ +۴		S ۰		$KClO_3$ +۵
$H_2O + O_2$ -۲ ۰		H_2O_2 -۱		H_2O_2 -۱

ش . ۸ - ۵ مثال هایی از واکنش های اکسیداسیون - احیاء

معادلات شیمیائی به زبان تندنویسی، اطلاعاتی در مورد واکنش های شیمیائی میدهند. این اطلاعات نشان میدهد که چه موادی در واکنش بکار میروند، از هر یک از مواد چند واحد فرمولی بکار می رود و چه موادی تشکیل میگردند. در معادلات موادی که بدون تغییر باقی میمانند حذف میشود. برای نوشتن معادلات شیمیائی موادی را که در حین واکنش از بین میروند (مواد واکنش دهنده)، در طرف چپ و موادی را که پدیدار میگردند (محصولات نتیجه شده) را در طرف راست مینویسند. این مواد با یک فلش یک طرفه \longrightarrow ، یا علامت مساوی = و یا دو فلش \rightleftharpoons بسته به نقطه نظر موردتأکید واکنش شیمیائی از یکدیگر جدا میشوند.



مواد واکنش دهنده و محصولات بدست آمده با فرمول های مناسب مشخص شده اند، این سمبل ها را میتوان یک مول از اتم ها و یا یک مول از هروا حد فرمولی به حساب آورد حروف g و s نشان دهنده حالت گازی و حالت جامد است. اگر چنین علامتسی نباشد فرضاً معنی آن را باید مورد نظر است.

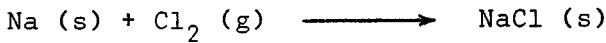
یک معادله شیمیائی وقتی با ارزش است که سه مورد زیر را در بر بگیرد:

۱. با حقایق تجربی تطبیق نماید، به این معنی که ذراتی را که از بیین میروند و تشکیل میگردند بیین کند.
۲. موافق با قانون بقا جرم باشد. چون جرم از بیین نمیروند، بنا بر این اگر یک اتم از یک ترکیب ناپدید میشود یا پدید میآید در ترکیب دیگر ظاهر شود.
۳. معادله شیمیائی باید موافق با بقا بار الکتریکی باشد، چون بار را نمیتوان از بیین برد یا بداند آنرا به حساب آورد.

موارد ۳ و ۲ را میتوان به این صورت نیز بیان نمود " معادله باید موازنه باشد " یک معادله هنگامی موازنه است که تعداد انواع اتم های مختلف در هر دو طرف

یکسان باشد و کل با رنیز در هر دو طرف یکسان باشد .

چطور میتوان یک معادله را موازنه نمود؟ یک متدکه فقط برای واکنش‌های ساده مورد استفاده قرار میگیرد " با زرسی " است مثلا" در مورد واکنش سدیم با مدبا کلرید و اتمی گازی، کلرید سدیم را متشکیل میشود .



برای موازنه این واکنش می بینیم که دو اتم کلر در سمت چپ داریم ، بنا بر این باید دو اتم کلر در سمت راست داشته باشیم و چون در فرمول کلرید سدیم یک اتم کلر در مقابل هر اتم سدیم قرار دارد ، بنا بر این نمیتوان ضریب Cl را در NaCl تغییر داد فقط میتوانیم ضریب ۲ جلوی مولکول NaCl قرار دهیم . حال که ۲ اتم سدیم در طرف راست داریم ، باید دو اتم سدیم هم در طرف چپ داشته باشیم ، بنا بر این عدد ۲ جلوی سدیم میگذاریم . معادله به صورت زیر در میآید و از طریق با زرسی موازنه شده است .

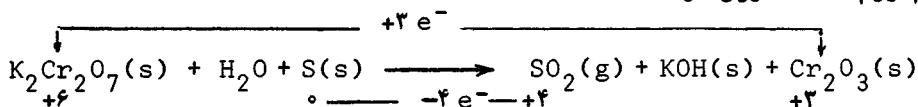


واکنش‌های پیچیده تری هستند که در آنها انتقال الکترون صورت میگیرد و موازنه به طریق با زرسی مشکل است ، مثلا" در واکنشی که بین دی کرومات پتاسیم ، گوگرد و آب صورت میگیرد ، محصولات حاصله دی اکسید گوگرد ، هیدروکسید پتاسیم و اکسید کرومیک است .

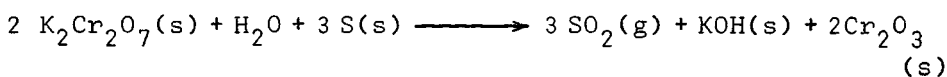


با وجودی که میتوان این معادله را از طریق با زرسی موازنه نمود ولی ساده تر است که از طریق انتقال الکترون ها موازنه کنیم ، اکسیداسیون و احیاء . و از آنجا که انتقال الکترون مورد نظر است فقط باید اتم‌ها ئی را که عدد اکسیداسیون آنها تغییر میکنند در نظر بگیریم و قوانین مربوط به تعیین عدد اکسیداسیون را در مورد آنها بکار ببریم .

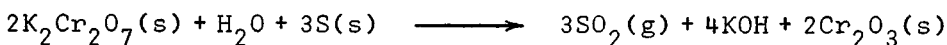
عدد اکسیداسیون گوگرد از صفر به +۴ تغییر کرده است و عدد اکسیداسیون کروم از +۶ به +۳ تغییر کرده است. بنظر میرسد که هر اتم گوگرد ۴ الکترون از دست داده و هر اتم کروم ۳ الکترون گرفته است.



چون هر اواحد فرمولی $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ دو اتم کروم دارد، بنابراین هر اواحد فرمولی $6e^-$ میگیرد و این الکترون ها باید از طرف اتم گوگرد تامین شود. به منظور کرومات پتاسیم، سه اتم گوگرد موجود با شدتاً عمل کامل گردد. هر اواحد فرمولی دی کرومات پتاسیم $6e^-$ میگیرد. دو اواحد فرمولی $12e^-$ میگیرد و در مقابل هر اتم گوگرد ۴ الکترون میدهد. سه اتم گوگرد ۱۲ الکترون میدهد. بنابراین بین الکترون های داده شده و گرفته شده یک تساوی برقرار است. بنا براین باید ضریب ۲ در جلوی دی کرومات پتاسیم و اکسید کرومیک قرار داد و عدد ۳ در جلوی گوگرد و SO_2 گذاشت. با وجودی که قسمت مشکل کارانجام شده ولی معادله هنوز موازنه نیست.



برای موازنه کارمل باید ضرایب دیگر نیز با ضرایب تعیین شده موافقت داشته باشند. این عمل را با بازرسی میتوان انجام داد. از معادله بالامی بینیم که چهار اتم پتاسیم در طرف راست داریم، بنابراین باید ضریب ۴ جلوی KOH بگذاریم. در نتیجه معادله به صورت زیر درمیآید.



ولی با زهم معادله موازنه نیست، با محاسبه هیدروژن ها و یا اکسیژن های طرف راست موازنه کارمل میگردد. این محاسبه نشان میدهد که ۲ مولکول آب موردنیاز است. معادله موازنه به صورت زیر است.



مراحل را به صورت زیر خلاصه می کنیم :

۵۱ اعداد اکسیداسیون را برای اتم‌هایی که عدد اکسیداسیون آنها تغییری
نمی‌کند، تعیین نمایید.

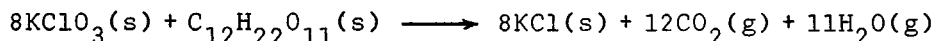
۵۲ تعداد الکترون‌هایی را که هراتم منتقل می‌کند، معین کنید.

۵۳ تعداد الکترون‌هایی که باید به ازن هرواحد فرمولی انتقال یابد، تعیین
کنید.

۵۴ بین الکترون‌های گرفته شده و الکترون‌های از دست داده، با قرار دادن
ضرایب مناسب جلوی عوامل اکسیدکننده و احیاءکننده، تساوی برقرار نمایید.

۵۵ ضرایب دیگر را بر اساس بقا ماده موازنه نمایید.

یک معادله شیمیایی از دو جهت با ارزش است، یکی این که اطلاعاتی در مقیاس
اتمی میدهد و دیگری این که در مقیاس آزمایشگاهی نیز اطلاعاتی میدهد. معادله زیر را
در نظر بگیرید.



بر مبنای اتمی، معادله بیان میکند که ۸ واحده فرمولی KClO_3 (هرواحد
فرمولی حاوی یک اتم پتاسیم، یک اتم کلر و سه اتم اکسیژن)، با یک واحده فرمولی
 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ عمل کرده و ۸ واحده فرمولی KCl و ۱۲ واحده فرمولی CO_2 و یازده
واحده فرمولی H_2O نتیجه شده است. ضرب کردن معادله در یک عدد یکسان هیچ تغییری
در ارزش معادله نمی‌دهد. ضرب کردن معادله در عدد ۲ و گاه در مقیاس اتمی رابطه مقیاسی
که برای آزمایشگاه مفیدتر است، تبدیل میکند. میدانید که عدد ۲ و گاه دروازه هرواحد
فرمولی یک مول است. بنابراین معادله نشان میدهد که ۸ مول KClO_3 با یک مول
 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ عمل کرده و ۸ مول KCl ، ۱۲ مول CO_2 و ۱۱ مول H_2O
تشکیل میگردد.

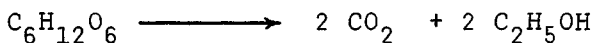
با در نظر گرفتن وزن فرمولی ترکیبات مختلف، از این معادله اطلاعات کمی
بیشتری بدست می‌آید. ۸ مول KClO_3 ، ۹۸۰/۴۲۴ گرم وزن دارد (۸ × ۱۲۲/۵۵۳)،

یک مول سوکروز $342/302$ گرم وزن دارد، ۸ مول KCl ، $596/44$ گرم وزن دارد
 ($8 \times 74/555$) ، 12 مول CO_2 ، $528/12$ گرم ($12 \times 44/01$) وزن دارد و یازده
 مول آب $198/17$ ($11 \times 18/015$) گرم وزن دارد. کل وزن در دو طرف معادله یکسان
 و برابر $1322/73$ گرم است. در این معادله جرم محفوظ مانده است و باید اینطور
 باشد. از روی یک معادله موازنه شده میتوان مسائل مربوط به ارتباطات وزنی را حل
 نمود. با مثال زیر این موضوع نشان داده میشود.

+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

مثال ۳:

اولین معادله شیمیائی نوشته شده، تخمیر شیرها نگور است که بوسیله آن توان
 لوازیه نوشته شد. با روش مدرن میتوان نوشت که یک قند مثل گلوکز
 $C_6H_{12}O_6$ ، به اتیل الکل و دی اکسید کربن تبدیل شده است. از یک
 کیلوگرم گلوکز چند گرم اتیل الکل به دست میآید؟



g mole گلوکز

1 180

$$x \quad 1000 = \frac{1000}{180} = 5/55 \quad \text{مول گلوکز}$$

از معادله بالا داریم که هر یک مول گلوکز، ۲ مول اتیل الکل میدهد، پس
 $5/55$ مول گلوکز $11/1 = 2 \times 5/55$ مول اتیل الکل میدهد و در نهایت باید
 جواب مول را به گرم تبدیل نمود.

mole اتیل الکل

گرم

1

46

11/1

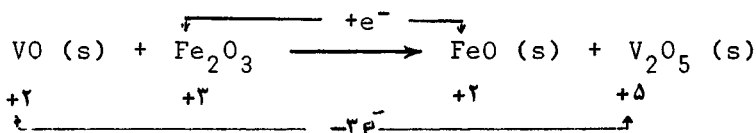
$$x = 11/1 \times 46 = 510/6 \quad \text{g} \quad \text{الکل}$$

+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

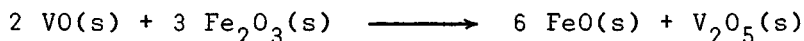
+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

مثال ۴:

از واکنش اکسید وانادیم (VO) با اکسید آهن (Fe_2O_3) ، (V_2O_5) و
 FeO بدست میآید. از ۲ گرم (VO) و ۵/۷۵ گرم Fe_2O_3 چند گرم
 V_2O_5 بدست میآید؟
 برای حل این مسئله ابتدا باید معادله موازنه را نوشت.



هراتم و نادیم $3e$ از دست داده و هراتم آهن یک e گرفته است. چون دریک واحد فرمولی Fe_2O_3 ، ۲ اتم آهن داریم پس هر واحد فرمولی ۲ الکترون میگیرد. برای این که الکترون های گرفته شده و داده شده مساوی باشد، باید ۲ واحد فرمولی VO داشته باشیم تا ۶ الکترون بدهد و سه واحد فرمولی Fe_2O_3 داشته باشیم تا ۶ الکترون بگیرد.



چون دو ماده عمل کننده داریم. ابتدا با بدبینیم کدما یک از مواد محدود کننده واکنش هستند، و کدما یک باقی میماند. برای این کار داده ها را به مول تبدیل میکنیم. معادله نشان میدهد که برای هر ۲ مول VO ، ۳ مول Fe_2O_3 لازم است. ۲ گرم VO و ۵/۷۵ گرم Fe_2O_3 داریم.

VO mole	g			
1	۶۶/۹۴			
x	۲	=	۰/۰۲۹۹	mole VO

Fe_2O_3 mole	g			
1	۱۵۹/۶۹			
x	۵/۷۵	=	۰/۰۳۶	mole Fe_2O_3

چون به ازاء هر ۲ مول VO به ۳ مول Fe_2O_3 نیاز داریم.

VO mole	Fe_2O_3 mole			
۲	۳			
۰/۰۲۹۹	x	=	۰/۰۴۹۹	mole Fe_2O_3

چون فقط ۰/۰۳۶ مول Fe_2O_3 داریم و این کمتر از حد لازم برای عمل با VO و اضافی باقی میماند. VO محدود کننده واکنش است. و VO اضافی باقی میماند.

V_2O_5 mole	Fe_2O_3 mole			
1	۳			
x	۰/۰۳۶ = ۰/۰۱۲۰			mole V_2O_5

V_2O_5 mole	g			
1	۱۸۱/۹			
۰/۰۱۲۰	x	=	۲/۱۸	g V_2O_5

+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

متدبا لادر حل مسائل شیمیائی، که معادله آنها شناخته شده است، مورد استفاده

قرار میگیرد. ولی هنوز مواردی وجود دارد که شیمیست هانتوا نسته اند معادله کامل

واکنش را بنویسند. در این موارد، گاهی این مسائل را بدون استفاده از معادله موازنه شده، حل میکنند. در این متدکه مختصراً "به آن اشاره میکنیم، از کمیتی به نام اکی و لان استفاده میشود. یک اکی ولان ماده اکسیدکننده، وزنی از ماده است که بتواند عدد آوگا دروا الکترون بگیرد و یک اکی ولان ماده احیاء کننده وزنی از ماده است که بتواند عدد آوگا دروا الکترون از دست بدهد، بنابراین هر اکی ولان از هر ماده اکسیدکننده با یک اکی ولان از هر ماده احیاء کننده عمل میکند.

هنگامی که H_2 بعنوان عامل احیاء کننده عمل میکند، دویون H^+ تشکیل میدهد، در نتیجه هر مولکول H_2 ، ۲ الکترون از دست میدهد و هر مول H_2 ، ۲ ضربدر عدد آوگا دروا الکترون میدهد. بنابراین هر مول H_2 حاوی ۲ اکی ولان ماده احیاء کننده H_2 است. در نتیجه یک اکی ولان H_2 ، $\frac{1}{2}$ مول H_2 است.

+++++

مثال ۵:

درواکنشی که سولفید هیدروژن با پرمنگنات عمل نموده و MnO_2 ، K_2SO_4 تشکیل میدهد. نشان دهید که چند گرم سولفید هیدروژن با $\frac{6}{32}$ گرم پرمنگنات عمل میکند.

عدد اکسیداسیون Mn از ۷+ در پرمنگنات به ۴+ در MnO_2 تغییر کرده است بنابراین هر مول پرمنگنات ۳ مول الکترون میگیرد. وزنی از پرمنگنات که یک مول الکترون بگیرد برابر $\frac{158}{3} = \frac{52}{680}$ گرم است.

$KMnO_4$ g
اکی ولان ۱ ۵۲/۶۸۰

x ۶/۳۲ = ۰/۱۲۰ اکی ولان پرمنگنات

هر اکی ولان ماده اکسیدکننده، یک اکی ولان ماده احیاء کننده لازم دارد. بنابراین این ۰/۱۲۰ اکی ولان پرمنگنات، ۰/۱۲۰ اکی ولان SH_2 لازم دارد. عدد اکسیداسیون گوگرد از ۰- در SH_2 به ۶+ در K_2SO_4 تغییر کرده است. هر مول SH_2 ، ۸ مول الکترون از دست داده، وزنی از SH_2 که یک مول الکترون از دست بدهد $\frac{34}{8} = \frac{4}{26}$ گرم است.

SH_2 g
اکی ولان ۱ ۴/۲۶

۰/۱۲۰ x = ۰/۵۱۱ g SH_2

+++++

با بد توجه داشت که وزن اکی ولان هر ماده ممکن است از یک واکنش بیک واکنش دیگر تغییر نماید. در واکنش بالا که KMnO_4 به MnO_2 تبدیل می شد. وزن اکی ولان پرمنگنات $\frac{158/04}{3} = 52/68$ گرم است، ولی در واکنش دیگر ممکن است KMnO_4 به Mn_2O_3 تبدیل شود که در این حالت تغییر عدد اکسیداسیون از +۷ به +۳ میشود، بنابراین هر مول KMnO_4 ، ۴ مول الکترون میگیرد وزن اکی ولان پرمنگنات در این حالت $\frac{158/04}{4} = 39/51$ گرم است.

5.1- ساده ترین فرمول را برای هریک از داده های زیر بنویسید.

(a) در برابر هر دو اتم اکسیژن یک اتم ازت دارد.

(b) در برابر هر مول اتم H و اتم N، 3 مول اتم O دارد.

(c) 7 گرم N، 8 گرم O دارد.

(d) N_2H_4

5.2- فرمول ملکولی اسپرین $C_9H_8O_4$ است، ترکیب درصد عناصر آن را محاسبه کنید.

5.3- پلی اتیلن حاوی 85.7% وزنی C و 14.3% H می باشد، ساده ترین

فرمول آن چیست.

* 5.4- در هریک از داده های زیر چند مول H_2O وجود دارد.

(a) 100 گرم H_2O

(b) 1×10^{24} ملکول H_2O

(c) وزن آبی که از 1 گرم H و 16 گرم O بدست می آید.

5.5- وزن هریک از داده های زیر بر حسب گرم چقدر است؟

(a) یک مول CO_2

(b) یک ملکول CO_2

(c) کربن موجود در یک مول CO_2

5.6- عدداکسیداسیون هریک از اتم ها را در ترکیبات زیر تعیین کنید.

CO_2 , $HClO$, $HClO_4$, K_2SO_4 , $Na_2Cr_2O_7$

5.7- در یون های زیر، عدداکسیداسیون هریک از اتم ها را تعیین کنید.

$CrCl_6^{-3}$, $S_2O_3^{-2}$, I_3^- , HSO_4^- , $H_3P_2O_7^-$

* * *

* 5.8- واکنشی را که در آن $KClO_3$ به KCl احیا شود و گلوکز $C_6H_{12}O_6$ به CO_2 اکسید شود در نظر بگیرید .

(a) وزن اکی والان ماده اکسیدکننده چقدر است ؟

(b) وزن اکی والان ماده احیا کننده چقدر است ؟

(c) برای اکسید کردن 10 گرم قند، چند گرم $KClO_3$ لازم است ؟

* * *

* 5.9- 3.01×10^{24} ملکول از یک ترکیب خالص حاوی 10 مول اتم C و 355 گرم

Cl و 1.2×10^{25} اتم H می باشد. فرمول ملکولی ترکیب چیست ؟

* * *

* 5.10- در هریک از داده های زیر چند مول وجود دارد .

(a) 26 گرم بنزن C_6H_6

(b) 1×10^{20} ملکول بنزن

(c) وزنی از بنزن که حاوی 12 گرم کربن است .

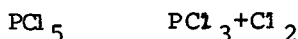
(d) وزن بنزنی که از واکنش 123 مول استیلن تهیه شود .

* * *

* 5.11- در معادله زیر تعیین کنید که :

(a) از تجزیه 121.2 گرم PCl_5 چقدر Cl بدست می آید .

(b) از تجزیه 56.8 گرم PCl_5 چقدر PCl_3 بدست می آید .



* * *

* 5.12- فرمول ملکولی اسید بنزوئیک $C_7H_6O_2$ است . وزن اکسیژن و کربن را

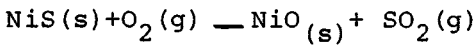
بر حسب گرم در هریک از داده های زیر تعیین کنید .

(a) 221 گرم بنزوئیک اسید

(b) 0.576 مول بنزوئیک اسید .

* * *

* 5.13- درواکنش زیر



- (a) وزن اکی ولان ماده احیاکننده چقدر است ؟
(b) وزن اکی والین ماده اکسیدکننده چقدر است ؟
(c) در 0.7 مول ماده احیاکننده چندان اکی والین وجود دارد ؟

* * *

5.14- چند گرم دی اکسیدکربن از هریک از داده های زیر بدست میاید؟

(a) 22 گرم CO و 14.1 گرم O₂

(b) 18.1 گرم CO و 7.2 گرم O₂

* * *

* 5.15- در هریک از داده های زیر چند مول وجود دارد ؟

(a) 16.5 گرم V₂O₅

(b) 122.3 گرم SO₂

* * *

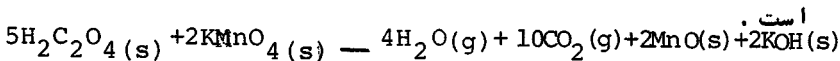
* 5.16- از تجزیه ترکیب X نتایج زیر بدست آمده است .

31.8%O , 9.3 %N , 3.3%H , 55.6%C

ساده ترین فرمول ترکیب X را بنویسید .

* * *

* 5.17- درواکنش زیر برای هریک از داده های زیر چند مول KMnO₄ موردنیاز

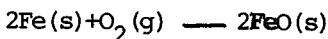


(a) 58.7 گرم H₂C₂O₄

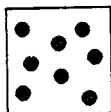
(b) 321 گرم H₂C₂O₄

* * *

5.18- معادله موازنه شده زیر داده شده است :



- (a) دریک مول Fe چندان اکی والین وجود دارد ؟
(b) وزن اکی والین Fe و اکی والین O₂ چقدر است ؟



۶ حال که به اندازه کافی با اصطلاحات شیمیائی آشنا شده ایم، میتوان نیم مطالعه منظمی را در مورد موادی که دنیای ما را تشکیل میدهند، شروع کنیم. برای مطالعه هر ماده ابتدا باید به حالت آن توجه کرد، به این معنی که ببینیم جامد، مایع و یا گاز است. این نوع دسته بندی از آن جهت اهمیت دارد که، خصوصیات یک ماده نشان میدهد تقریباً "برای کلیه موادی که همان حالت را دارند، مشترک است. بنابراین با دانستن خصوصیات موادی در هر سه حالت جامد، مایع و گاز، مطالعه موادی نهایی ساده میشود.

حالت گازی از بسیاری جهات ساده ترین و قابل فهم ترین حالت است و به همین دلیل ابتدا مورد بحث قرار میگیرد. در حالت گازی مولکولها کمتر تحت تاثیر مولکولهای اطراف قرار میگیرند و با صراحت میتوان گفت، آنچه در مورد مولکولها گفته میشود، فقط در مورد گازها صحیح است.

در این فصل مشاهدات عمومی در مورد خصوصیات حالت گازی، تئوریهای که برای توصیف این مشاهدات بکار میروند و نهایتاً "انحرافات که از رفتار ایده آل گازها مشاهده میشود، مورد بحث قرار میگیرد.

۶۰۱. حجم

رفتار گازها بر حسب سه متغیر، حجم، دما و فشار تفسیر میشود. حجم هر ماده، فضای است که بوسیله آن ماده اشغال میشود و برای گازها، حجم نمونه گاز، حجم ظرفی است که آن گاز در آن قرار دارد. معمولاً "حجم را با واحدهای لیتر (l)، میلی لیتر (ml) یا سانتی متر مکعب (Cm^3 CC) تعیین میکنند. هر سانتی متر مکعب، حجم مکعبی است که هر ضلع آن یک سانتی متر است و یک لیتر ۱۰۰۰ برابر سانتی متر مکعب است، در

نتیجه یک میلی لیتر $\frac{1}{1000}$ لیتر است .

در مورد مایعات و جامدات ، با تغییر فشار روی دما حجم تغییر زیادی نمیکنند و به همین جهت برای مایعات و جامدات ، تعداد مول نمونه ، معمولاً" برای تعیین حجم نمونه کافی است . ولیکن برای گازها این کافی نیست مثلاً" ، یک میلی لیتر هیدروژن در فشار و دمای مختلف تعداد مول مختلف خواهد داشت و در نتیجه جرم یک میلی لیتر هیدروژن در فشار و دمای متفاوت فرق میکند و برای دانستن تعداد مول گازها در یک حجم معین ، باید فشار و دما را بدانیم .

هنگامیکه جامدات و مایعات را با هم مخلوط کنیم ، حجم کل تقریباً" معادل مجموع حجمهای اولیه است ولی این در مورد گازها صدق نمیکند . مثلاً" اگر گاز زبروم را در یک شیشه پراز هوا وارد کنیم ، گاز زهوه ای رنگ برودر تمام شیشه پرمیشود بطوریکه ، حجمی را که در ابتدا فقط بوسیله هوا اشغال شده بود ، هم هوا و هم بروم اشغال مینمایند ، چون تمام گازها را میتوان به هرنسبتی با یکدیگر مخلوط نمود ، به آنها قابل امتزاج گویند .

۶۰۲ . دما

قبلاً" دما را به عنوان مقیاسی جهت تعیین درجه گرمی یک ماده تعریف کردیم (مبحث ۱۰۲) با این پدیده آشنا هستید که اگر یک جسم گرم و یک جسم سرد را در تماس با یکدیگر قرار دهیم ، تغییر دما طوری است که جسم گرم ، سردتر و جسم سرد ، گرمتر می شود . این تغییر دما در اثر جریان یافتن انرژی حرارتی از جسم گرم به جسم سرد میباشد . جسم گرم دمای بالاتر و جسم سرد ، دمای پائین تر دارد . بنا بر این دما ، جهت جریان انرژی حرارتی را تعیین میکند . حرارت همواره از ناحیه ای با دمای بالاتر به ناحیه ای با دمای پائین تر جریان پیدا میکند .

واحد بین المللی برای اندازه گیری دما ، درجه مطلق است ، به این معنی که از صفر مطلق شروع میشود . صفر مطلق پائین ترین حد دما است و هیچ دمائی پائین تر از صفر مطلق وجود ندارد . این درجه را Kelvin گویند و یک درجه کلوین $\frac{1}{273/16}$ اختلاف بین صفر مطلق و نقطه سه گانه آب است . نقطه سه گانه آب $0/01^\circ$ با لاترا از نقطه یخ زدن آب است ، نقطه انجماد آب ، دمائی است که در آن H_2O تحت فشار یک اتمسفر منجمد میشود ، نقطه سه گانه آب ، دمائی است که در آن آب تحت فشار بخار خودش منجمد میشود (فشار بخار آب در آن نقطه $0/006 \text{ atm}$) است . بنا بر این با مقیاس کلوین ، نقطه انجماد آب $273/15^\circ \text{ K}$ است .

در خارج از آزمایشگاه ، دما های زیر 200° K به ندرت بکار میرود و به همین جهت درجه بندی های دیگری مورد استفاده قرار میگیرد . در درجه بندی سلسیوس نقطه انجماد آب $273/15^\circ \text{ K}$ برابر صفر گرفته میشود و نقطه جوش آب (در فشار یک اتمسفر) برابر 100° گرفته میشود . این درجه بندی را درجه سانتیگراد نیز گویند . شکل ۱-۶ مقایسه این سه نوع درجه را نشان میدهد .

نقطه جوش آب	$373/15^\circ \text{ K}$	100° C	212° F
نقطه سه گانه آب	$273/16^\circ \text{ K}$	0° C	32° F
نقطه انجماد آب	$273/15^\circ \text{ K}$		
صفر مطلق	0° K	$-273/15^\circ$	$-459/7^\circ$
مطلق یا کلوین	سلسیوس	فارنهایت	

ش. ۱-۶ مقایسه درجات کلوین ، سلسیوس و فارنهایت .

اندازه درجات سلسیوس و کلوین برابر است ولی اندازه درجات فارنهایت $\frac{5}{9}$ این درجات است . درجات حرارت با واحد سانتیگراد را با اضافه کردن $273/15$ به درجه کلوین تبدیل میکنند و برای تبدیل درجات فارنهایت به درجه کلوین ، باید

اختلاف انداز درجات را نیز تصحیح نمود .

$$^{\circ}\text{C} + 273/15 = ^{\circ}\text{K} \quad (^{\circ}\text{F} - 32) \times \frac{5}{9} + 273/15 = ^{\circ}\text{K}$$

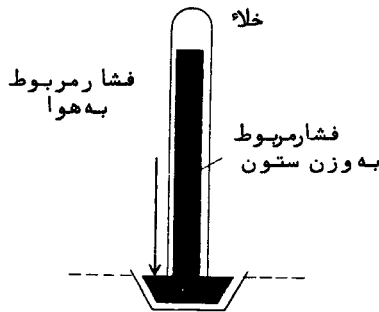
۶۰۳. فشار

هما نظور که دما ، جهت جریان گرما را تعیین میکند ، فشار نیز خصوصیتی است که جهت جریان جرم را تعیین میکند . اصولاً " همه مواد ما یلند که از جایی با فشار بیشتر به جایی با فشار کمتر بروند . مثلاً " هوایی که از لاستیک اتومبیل خارج میشود ، از یک ناحیه با فشار بیشتر به یک ناحیه با فشار کمتر می‌رود . از نظر کمی ، فشار بر عنوان نیرو بر واحده سطح تعریف میشود .

در مواد سیال (این اصطلاح کلی مایعات و گازها را در بر میگیرد) ، فشار وارده به یک نقطه معین ، در تمام جهات یکسان است . شناگری را در نظر بگیرید که در عمیق معینی شنا میکند ، فشاری که از طرف آب بر بدن او وارد میشود ، یکسان است و بستگی به نحوه چرخش او ندارد ، ولی هر قدر در عمق پائین تری شنا کند ، فشار وارده زیادتر میشود . این فشار نتیجه سنگینی آبی است که روی شناگر قرار دارد . میتوان اینطور مجسم نمود که بدن شناگر تحت فشار روزن یک ستون آب که مستقیماً " روی اوست ، قرار دارد ، بطور کلی در مورد تمام سیالات ، هر چه عمق غوطه‌وری زیادتر شود ، فشار زیادتر میشود .

زمین بوسیله لایه‌ای از هوا به ضخامت ۸۰۰ Km احاطه شده است . بنا بر این ما در ته یک اقیانوس سیال زندگی میکنیم ، آتمسفری که فشار وارده میکند ، وجود این فشار را میتوان با تخلیه یک قوطی حلبی نشان داد . وقتی هوای داخل قوطی تخلیه شود ، فشار را تمسفر قوطی راله میکنند . با پر کردن یک لوله آزمایش بلند از جیوه و برگرداندن آن روی یک ظرف پرا جیوه ، وجود فشار آتمسفر را میتوان دقیق تر نشان داد . (هر مایع دیگری نیز همین کار را میکند ، برتری جیوه به مایعات دیگر در این است که به لوله آزمایش خیلی بلند احتیاج نیست) . مشاهده میشود که مقداری از جیوه درون

لوله آزمایش بیرون می آید ، نکته مهم این است که تمام جیوه داخل لوله بیرون نمی رود و اختلافی بین سطح جیوه در داخل لوله آزمایش و سطح جیوه درون ظرف وجود دارد . هر قدر قطر لوله آزمایش بیشتر شود و یا طول لوله آزمایش بیشتر بلندتر شود ، این اختلاف همواره ثابت است . شکل ۶-۲ این تجربه را نشان میدهد .



ش. ۶-۲ بارومتر

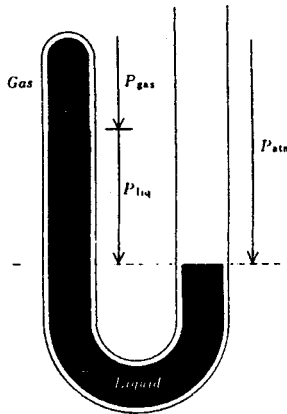
این واقعیت که تمام جیوه داخل لوله آزمایش بیرون نمی رود ، نشان میدهد که با یک فشاری بر سطح جیوه داخل ظرف وارد شود که این فشار برای نگهداشتن ستون جیوه کافی باشد . در فضای بالای ستون جیوه درون لوله آزمایش هیچ چیزی وجود ندارد ، چون دردمای معمولی جیوه آنقدر بخار نمی شود . با تقریب زیاد میتوان فرض نمود که در آن فضا خلأ وجود دارد و هیچ فشاری بر بالای ستون جیوه وارد نمی آید و فشار در پائین ستون جیوه ، فقط مربوط به وزن ستون جیوه می باشد .

همانطور که اشاره شد ، یکی از خصوصیات عمومی سیالات این است که در هر عمق معین در سیال ، فشار ثابت است . خط چین شکل ۶-۲ سطح مورد نظر را نشان میدهد . در این سطح ، فشاری که بر واحد سطح جیوه خارج از لوله آزمایش وارد می آید ، مربوط به فشار اتمسفر است و با P_{atm} نشان داده میشود . در همین سطح فشاری که بر واحد سطح جیوه داخل لوله آزمایش وارد می آید ، مربوط به فشار ستون جیوه است و با P_{Hg} نشان داده میشود .

یکسان بودن این دو فشار روشی برای اندازه گیری فشار اتمسفر است و دستگاهی

که در شکل ۲-۶ نشان داده شده است با رومتر (فشار هوا سنج) نامیده میشود .

$P_{atm} = P_{Hg}$ فشار را تمسفر ، روزبه روز و از یک ارتفاع به ارتفاع دیگر تغییر می کنند .
 اتمسفر استا ندارد که یک اتمسفر نامیده میشود ، فشار ستونی از جیوه به ارتفاع ۷۶۰ میلی متر ، در صفر درجه و در سطح دریا است . فشار را میتوان بر حسب اتمسفر یا بر حسب میلی متر جیوه بیان نمود . با در نظر گرفتن این که دانسیته آب 1 g/ml و دانسیته جیوه $13/6 \text{ g/ml}$ است ، میتوان گفت فشار یک اتمسفر که بوسیله ستونی از جیوه به ارتفاع ۷۶۰ میلی متر وارد میشود معادل فشاری است که بوسیله یک ستون پراز آب به ارتفاع $13/6 \times 760$ میلی متر وارد میشود . برای اندازه گیری فشار یک نمونه گاز محبوس از ما نومترا استفاده میشود . شکل ۳-۶ .



ش. ۳-۶ ما نومتر

ما نومترا ز یک لوله U شکل تشکیل میشود که در آن یک مایع قرار دارد . یک بازوی آن به محفظه گاز متصل است که از طریق آن نمونه گاز به مایع فشار وارد می آید . بازوی راست لوله با زاست و فشاری که بر مایع از سمت راست وارد میشود برابر با فشار جو است P_{atm} . اگر فشار گاز و فشار جو برابر باشد ، سطح مایع در هر دو بازوی لوله U یکسان خواهد بود . هرگاه فشار گاز از فشار جو باشد ، سطح مایع در بازوی راست بالاتر میرود ولی اگر فشار گاز از فشار جو باشد ، سطح مایع در بازوی چپ بالاتر میرود . به هر حال در سطح خط چین ، فشار وارد بر سطح مایع در بازوی چپ معادل فشار گاز محبوس به اضافه فشار ستون مایع که در بالای سطح خط چین قرار دارد ، میباشد . و فشار وارد بر سطح مایع در بازوی راست برابر با فشار اتمسفر است . چون این دو برابرند میتوان

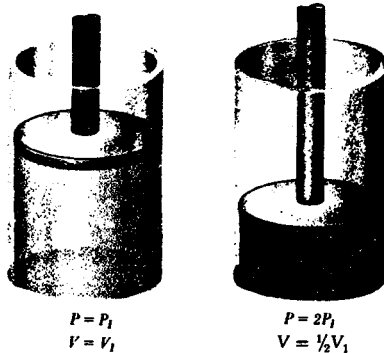
نوشت :

$$P_{atm} = P_{gas} + P_{liq} \quad P_{gas} = P_{atm} - P_{liq}$$

با استفاده از بارومتر P_{atm} را میتوان اندازه گرفت . فشار مایع را هم از اختلاف ارتفاع بین دو سطح مایع در دو با زوی راست و چپ بدست می آورند ، در نتیجه فشار گاز محاسبه میشود . بایددقت کرد که P_{liq} و P_{atm} هر دو بر حسب واحد یکسان بیان شود ، مثلاً " اگر فشار را تمسفر بر حسب میلی متر جیوه است و مایع درون ما نومتر جیوه نیست ، اختلاف ارتفاع دو سطح مایع را بایده معادل جیوه تبدیل نمود . اگر ته لوله U شکل از یک لوله لاستیکی تشکیل شود ، با زوی راست را نسبت به با زوی چپ میتوان آنقدر بالا برد تا سطح مایع در هر دو با زوی یکسان شود ، در این حالت $P_{gas} = P_{atm}$ و $P_{liq} = 0$ میشود .

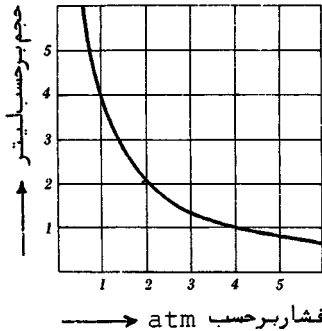
۶.۴. قانون Boyle

یکی از خصوصیات مشخصه گازها ، قابلیت تراکم بسیار زیاد آنها است . از نظر کمی این خصوصیت را با قانون بویل بیان میکنند ، در دمای ثابت ، حجم اشغال شده توسط یک جرم معین گاز ، با فشار وارده بر آن نسبت عکس دارد . اگر فشار دو برابر شود حجم نصف میشود . شکل ۴-۶ یک نمونه گاز را که در یک سیلندر با یک پیستون متحرک ، محبوس است نشان میدهد .



ش. ۴-۶ قانون بویل .

وقتی که وزن روی پیستون دوبرابر میشود، فشار وارده بر گاز دوبرابر شده و حجم نمونه گاز زبه نصف حجم اولیه میاید. قانون بویل را میتوان با منحنی حجم در مقابل فشار، شکل ۵-۶ نشان داد.



ش. ۵-۶ تغییرات V با P برای یک گاز.

در این منحنی، محور افقی، فشار وارده بر یک نمونه گاز را بر حسب اتمسفر، و محور عمودی حجم اشغال شده را بر حسب لیتر نشان میدهد. منحنی یک سهمی است و معادله آن بصورت مقدار ثابت $P \cdot V =$ ، مقدار ثابت $V = \frac{\text{مقدار ثابت}}{P}$. اگر در ۴ اتمسفر حجم یک لیتر باشد، در یک اتمسفر ۴ لیتر خواهد بود.

قانون بویل در فشارهای پائین و دماهای بالا بهتر صدق میکند ولیکن در فشارهای بالا و حرارتهای پائین انحراف از قانون بویل مشاهده میشود. در مورد هر گاز، هنگامی که از قانون تبعیت کند، گویند گاز رفتار ایده آل نشان میدهد.

+++++

مثال ۱:

برای متراکم کردن یک گاز که در فشار اتمسفر، یک منبع چهار صد لیتری را اشغال نموده است، در یک منبع سه لیتری، چه فشاری باید بر آن وارد نمود؟

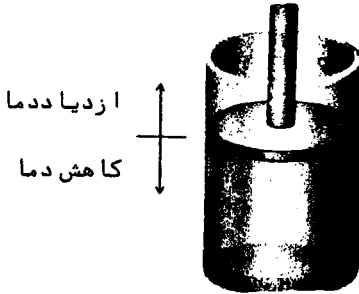
$$V_1 = 400 \text{ lit} \quad P_1 = 1 \text{ atm}$$

$$V_2 = 3 \text{ lit} \quad P_2 = ? \quad P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$P_2 = \frac{P_1 V_1}{V_2} = \frac{1 \times 400}{3} = 133 \text{ atm}$$

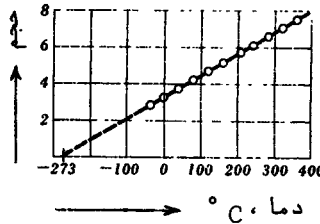
+++++

یکی دیگر از خصوصیات مشخصه گازها ، انبساط حرارتی آنها است . حجم گازها نیز مانند اکثر مواد دیگر ، با بالا رفتن دما زیاد می شود . به طریق تجربی ، ارتباط حجم با دما را میتوان با قرار دادن یک جرم معین گاز در یک سیلندر با پیستون سرخوردنده ، نشان داد . شکل ۶-۶ .



ش. ۶-۶ سیلندر گاز با پیستون متحرک

جرم روی پیستون ثابت است ، بنابراین فشار وارد شده بر نمونه گاز یکسان است . مشاهده میشود که با گرم کردن گاز ، پیستون به طرف بالا حرکت کرده و حجم اشغال شده توسط گاز ، زیاد می شود . شکل ۶-۷ تغییرات حجم را با دما نشان میدهد و ملاحظه میکنید که این تغییرات خطی است ، اگر این خط را ادامه دهیم در یک نقطه محورا فقی را قطع میکند ، در این نقطه حجم برابر صفر است ، دمائی که در آن حجم صفر میرسد $273/15^{\circ}\text{C}$ است .



ش. ۶-۷ ارتباط حجم با دمای سلسیوس

قابل توجه است که این دما ، $273/15^{\circ}\text{C}$ ، بستگی به نوع گاز و فشار وارد شده بر آن ندارد . تعیین $273/15^{\circ}\text{C}$ بعنوان صفر مطلق ، منطقی است ، چون دماهای پایین تر از آن با حجم منفی مطابقت میکند .

داده‌های تجربی نشان می‌دهد که اگر در فشار ثابت، دمای یک گاز به اندازه یک

درجه سانتیگراد با لارود حجم آن گاز به اندازه $\frac{1}{273}$ حجم گاز در صفر درجه زیاده می‌شود
مثلاً اگر ۲۷۳ میلی لیتر گاز صفر درجه را حرارت دهیم تا دمای آن به یک درجه سانتیگراد

برسد، حجم آن گاز یک میلی لیتر زیاده می‌شود. $\frac{1}{273} \times 273$

$$V = V_0 + \frac{V_0}{273} t = V_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right)$$

$$V = V_0 \frac{273 + t}{273} = \frac{V_0}{273} T = T \text{ مقدار ثابت}$$

بنابراین قانون Charles را میتوان اینطور بیان نمود: در فشار ثابت،

حجم اشغال شده بوسیله جرم معینی از یک گاز، با دمای مطلق، ارتباط مستقیم دارد.

قانون Charles نیز مانند قانون Boyle رفتار گازهای ایده‌آل (گازهای

کامل) را نشان می‌دهد و برای هر گاز حقیقی، در فشارهای بالا و دماهای نزدیک به

نقطه مایع شدن، انحراف از قانون Charles مشاهده می‌شود. در نزدیکی نقطه مایع

شدن، حجم مشاهده شده، کمتر از حجم پیش‌بینی شده توسط قانون Charles می‌باشد

برای سهولت در حل مسائل مربوط به گازها، باید رفتار را ایده‌آل فرض نمود.

+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

مثال ۲:

یک نمونه گاز ازت به وزن ۹/۳ گرم در فشار ۰/۹۸۸ اتمسفر و دمای ۴۵۰°K

حجمی معادل ۱۲/۳ لیتر را اشغال میکند، حجم این گاز در ۳۰۰°K چقدر است؟

تغییر حجم مستقیماً متناسب با تغییر درجه حرارت است $\frac{300}{450} =$ تغییر درجه حرارت مطلق

$$\text{لیتر} = 12/3 \times \frac{300}{450} = 8/2$$

+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

چون قانون Charles، ارتباط حجم با دمای کلویین را نشان می‌دهد،

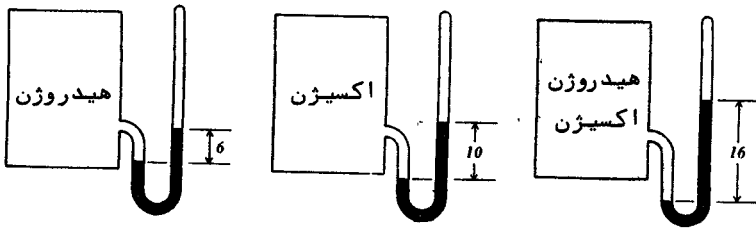
محاسبات مربوط به گازها احتیاج به تبدیل دما به مقیاس کلویین دارد. برای سهولت

در کارها گازها بهتر است که شرایط مرجع و یا استانداردی داشته باشیم، بر حسب قرارداد

این شرایط استاندارد برای گازها عبارت است از: دمای ۲۷۳/۱۵°K (۰°C) و فشار

یک اتمسفر (۷۶۰ میلی متر جیوه) که به دما و فشار استاندارد معروف است. (STP)

رفتار مشاهد شده از دوویا چندگانه، هنگامی که در یک ظرف قرار بگیرند، در قانون فشارهای جزئی دالتون خلاصه شده است. قانون دالتون میگوید: فشار کل یک مخلوط از چندگانه، معادل مجموع فشارهای جزئی آنها است. فشار جزئی یک گاز در یک مخلوط، عبارت است از فشاری که آن گاز به تنهایی وارد میآورد. شکل ۶-۸ قانون دالتون را نشان میدهد.



ش. ۶-۸. قانون فشارهای جزئی دالتون.

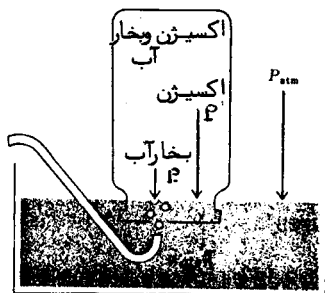
حجم تمام محفظه‌ها یکسان است و هر یک دارای یک مانومتر، برای اندازه‌گیری فشار میباشند، در محفظه اول، یک نمونه گاز هیدروژن با تلمبه وارد شده و فشار آن اندازه‌گیری شده است. این فشار معادل ۶ cm Hg است. در محفظه دوم، یک نمونه گاز اکسیژن وارد شده و فشار آن ۱۰ cm جیوه اندازه‌گیری شده است. حال هر دو نمونه گاز را وارد محفظه سوم نموده‌اند، فشار مشاهده شده ۱۶ سانتیمتر جیوه میباشد بطور کلی قانون دالتون را میتوان به صورت زیر نشان داد.

$$P_{\text{کل}} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

زیر نویس‌ها نشان دهنده گازهای مختلفی هستند که حجم‌مشا به را اشغال کرده‌اند، بیشتر گازها از قانون دالتون پیروی میکنند.

در بسیاری از آزمایش‌ها که با گازها سروکار داریم، گازها طله را روی آب جمع

- آوری میکنند و فشار بخار آب نیز در فشار کل اندازه گیری شده سهیم است . شکل ۹-۶
 آزمون‌های را نشان می‌دهد که در آن گاز اکسیژن با جابجایی نمودن آب ، روی آب جمع می‌شود .



ش. ۹-۶ اکسیژن جمع آوری شده روی آب

اگر سطح آب در داخل و خارج بطری یکسان باشد ، میتوان نوشت :

$$P_{atm} = P_{\text{اکسیژن}} + P_{\text{بخار آب}}$$

$$P_{\text{اکسیژن}} = P_{atm} - P_{\text{بخار آب}}$$

P_{atm} اتمسفر را بوسیله بارومتر اندازه گیری میکنند و چنانچه در مبحث ۲-۸ می بینید $P_{\text{بخار آب}}$ فقط به درجه حرارت بستگی دارد و در دماهای مختلف آب ، این فشار را اندازه گیری شده است . بنابراین فشار جزئی اکسیژن را میتوان از فشار مشاهده شده و دما بوسیله مراجعه به جدول فشار بخار آب ، تعیین نمود .

+++++

مثال ۳:

اگر ۴۰٪ لیتر گاز ازت را در فشار ۰/۹۵۶ اتمسفر ، روی آب 22°C جمع آوری کنیم . حجم گاز ازت خشک ، در شرایط استاندارد (STP) چقدر است ؟
 رفتار گاز را ایده آل فرض نمایید .

	شرایط اولیه	شرایط نهایی
حجم ، بر حسب لیتر	۴۰	؟
فشار ، بر حسب اتمسفر	۰/۹۵۶ - ۰/۰۲۶	۱
دما ، بر حسب $^{\circ}\text{K}$	۲۷۳ + ۲۲	۲۷۳

فشار ابتدائی گاز، فشار مشاهده شده منهای فشار بخار آب در 22°C است که از روی جدول فشار بخار آب برابر 0.026 اتمسفر می باشد. برای حل این مسئله باید تغییر حجم را جداگانه در اثر تغییر فشار و تغییر دما بررسی نماییم.

تغییر فشار $\frac{1}{93^{\circ}\text{C}}$ فشار اولیه است و چون حجم ارتباط عکس دارد با فشار، بنابراین این تغییر حجم $\frac{1}{93^{\circ}\text{C}} = \frac{0.93^{\circ}\text{C}}{0}$ حجم اولیه است. تغییر دما $\frac{273}{295}$ دمای اولیه است و چون حجم ارتباط مستقیم دارد با دما، بنابراین این تغییر حجم $\frac{273}{295}$ حجم اولیه است.

$$V_{\text{نهایی}} = V_{\text{اولیه}} \times (\text{تصحیح بخاطر تغییر فشار}) \times (\text{تصحیح بخاطر تغییر دما})$$

$$V_{\text{نهایی}} = 40 \left(\frac{0.93^{\circ}\text{C}}{1} \right) \left(\frac{273}{295} \right) = 34.4 \text{ لیتر}$$

+x+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

۶.۷. قانون حجم های ترکیبی Gay - Lussac

در تجربه قبلی اینطور فرض شد که وقتی گازها مخلوط میشوند، با یکدیگر واکنش انجام نمیدهند. ولیکن در بعضی شرایط با یکدیگر واکنش انجام میدهند، مثلاً هنگامی که در مخلوط گاز اکسیژن و هیدروژن یک جرقه زده شود، واکنش انجام گرفته و آب (بحالت بخار) تشکیل میگردد. بطور مشابه، هرگاه مخلوط گاز هیدروژن و کلردر معرض اشعه ماوراء بنفش قرار بگیرد، واکنش انجام گرفته و هیدروژن کلراید گازی تشکیل میشود. در واکنش بین گازها، مشاهده شده است که در فشار و دمای ثابت، حجم گازهائی که با یکدیگر واکنش انجام میدهند، ضرایب ساده ای از یکدیگرند. مثلاً برای تشکیل آب از هیدروژن و اکسیژن، در مقابل هر لیتر اکسیژن، ۲ لیتر هیدروژن لازم است و در واکنش هیدروژن با کلر، برای هر لیتر کلر به یک لیتر هیدروژن نیاز است. این مشاهدات در قانون حجم های ترکیبی گیلوساک خلاصه میشود: در فشار و دمای معین، ترکیب گازها با نسبت های ساده حجمی انجام میگیرد و حجم محصول گازی حاصله، نسبت به حجم هر یک از گازهای واکنش دهنده، یک عدد صحیح است.

آوگا درودرسال ۱۸۱۱ اعلام کرد که: در فشار رومای معین، حجم‌های مساوی از گازها حاوی تعداد مساوی مولکول میباشند، و از مثال زیر معلوم میشود که چطور این اصل جوابگوی قانون گیلوساک است. تجزیه شیمیائی هیدروژن کلراید نشان میدهد که حاوی تعداد مساوی اتم هیدروژن و اتم کلر میباشند. این اتم‌ها از حجم‌های مساوی گاز هیدروژن و گاز کلر بدست آمده‌اند. بنا بر این هر یک از این حجم‌ها باید به تعداد مساوی اتم داشته باشد. چون حجم هیدروژن به کار رفته (همینطور هم حجم کلر مصرف شده) $\frac{1}{4}$ حجم هیدروژن کلراید حاصله است، اتم‌های هیدروژن در گاز اولیه هیدروژن باید دو اتمی باشند، یعنی به صورت مولکول‌های قابل تقسیم به دو اتم باشد.

این موضوع که مولکول‌های هیدروژن و کلر، یک اتمی نیستند و دو اتمی هستند، را میتوان به طریق زیر تفسیر نمود. اگر هیدروژن یک اتمی بود بنا بر این در یک لیتر گاز هیدروژن (n اتم هیدروژن) وجود داشت، بطور مشابه، اگر کلر نیز یک اتمی بود، در یک لیتر گاز کلر (n اتم کلر) وجود داشت و از ترکیب این گازها باید یکدیگر یک لیتر گاز هیدروژن کلراید (n مولکول HCl) بدست می‌آمد، در حالیکه تجربه نشان میدهد که حجم گاز هیدروژن کلراید حاصله ۲ برابر حجم گازهای کلر و هیدروژن ترکیب شده است. بنا بر این گازهای کلر و هیدروژن نمی‌توانند بصورت مونوا اتمی باشند. حال اگر هیدروژن و کلر را دو اتمی فرض کنیم، در یک لیتر گاز هیدروژن n مولکول و یا $2n$ اتم هیدروژن وجود دارد و در یک لیتر گاز کلر، تعداد n مولکول کلر و یا $2n$ اتم کلر وجود دارد و از ترکیب این گازها باید یکدیگر ۲ لیتر هیدروژن کلراید (مولکول $2n$) نتیجه میشود و این با نتایج تجربی موافقت دارد.

Cannizzaro اصل آوگادرو را بعنوان پایه‌ای برای تعیین جرم مولکولی بکار برد. به این ترتیب که هرگاه دو گاز در فشار رومای یکسان، در حجم‌های یکسان، حاوی تعداد مساوی مولکول باشند، از جرم‌های حجم‌های یکسان، مستقیماً

میتوان جرم‌های نسبی دونوع مولکول مختلف را بدست آورد. مثلاً اگر یک لیتر گاز x در فشار و دمای استاندارد (STP) ۰/۰۹۰۰ گرم وزن داشته باشد و یک لیتر اکسیژن در همان شرایط ۱/۴۳ گرم وزن داشته باشد، چون طبق اصل آوگادرو تعداد مولکول‌ها در هر دو نمونه یکسان است، هر مولکول x باید $\frac{۰/۰۹۰۰}{۱/۴۳}$ برابر سنگین تر از مولکول اکسیژن باشد و چون مولکول دو اتمی اکسیژن ۳۲ amu جرم دارد، بنابراین جرم مولکولی گاز x ، $۲/۰۱۶ = ۰/۰۹۰۰ \times ۳۲$ amu می‌باشد.

در دما و فشار استاندارد (STP) ، حجم اشغال شده بوسیله ۲۸/۰۱ گرم گاز ازت، به طریق تجربی اندازه‌گیری شده و معادل ۲۲/۴ لیتر است. این حجم از جسم مولی گاز ازت در STP گویند و با یک مول از هر گاز ایده‌آل در دما و فشار استاندارد همین حجم (لیتر ۲۲/۴) را اشغال نماید.

+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

مثال ۴:

تجزیه شیمیائی نشان داده است که در فرمول ساده استیلن، با زاء هراتم کربن، یک اتم هیدروژن وجود دارد. دانسیته استیلن گرم/لیتر ۱/۱۶ است. (دانسیته در شرایط STP اندازه‌گیری شده است) جرم مولکولی و فرمول مولکولی استیلن چیست؟

در شرایط STP هر مول از هر گاز ۲۲/۴ لیتر حجم دارد. از روی دانسیته جرم یک مول گاز را میتوان به دست آورد.

گرم	لیتر	
۱/۱۶	۱	
x	۲۲/۴	= ۱/۱۶ × ۲۲/۴ = ۲۶

چون جرم مربوط به فرمول مولکولی ساده استیلن 13 amu CH است و جرم مولکولی به دست آمده ۲۶ گرم است. پس فرمول مولکولی استیلن باید C_2H_2 باشد.

$$(CH) x = (13) x = 26 \qquad x = \frac{26}{13} = 2$$

+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

از ترکیب قوانین بویل و Charles واصل آوگادرو میتوان ارتباط حجم، فشار، دما و تعداد مول های یک نمونه گاز را به دست آورد. چنین ارتباط کلسی را " معادله حالت " گویند و نشان میدهد که اگر شرایط تغییر کند، این چهار متغیر n, T, P, V (تعداد مول ها) چگونه تغییر میکنند. برای یک گاز ایده آل، معادله حالت را میتوان به طریق زیر به دست آورد.

طبق قانون Boyle ، حجم با فشار نسبت عکس دارد T, n ثابت $V \sim \frac{1}{P}$
 طبق قانون Charles ، حجم با دمای کلوین نسبت مستقیم دارد P, n ثابت $V \sim T$

طبق اصل آوگادرو، حجم با n (تعداد مول ها) نسبت مستقیم دارد $V \sim n$
 پس بطور کلی خواهیم داشت، $V \sim \frac{1}{P} (T) (n)$ ویا بصورت معادله ریاضی
 $V = R \times \frac{1}{P} (T) (n)$ ، مقدار ثابت است و به نام " ثابت عمومی گازها " معروف است. $VP = nRT$

مقدار عددی R را میتوان با قرار دادن مقادیر معین در معادله بالا به دست آورد. در شرایط STP $T = 273/15^\circ K$ ، $P = 1 \text{ atm}$ و برای یک مول گاز ایده آل ($n = 1$)، حجم ۲۲/۴ لیتر است.

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \times 22/4}{1 \times 273/15} = 0/082057 \frac{\text{لیتر، اتمسفر}}{\text{درجه، مول}}$$

برای استفاده از مقدار $R = 0/082$ ، باید فشار را بر حسب اتمسفر، حجم را بر حسب لیتر، n تعداد مول ها و دما را بر حسب درجه کلوین در معادله قرار داد.

+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

مثال ۵:

دانشیه یک گاز مجهول در دمای $98^\circ C$ و فشار ۷۴ میلی متر جیوه $2/50$ لیتر/گرم است. جرم مولکولی گاز چیست؟ رفتار را ایده آل فرض کنید.

$$T = 273/15 + 98 = 371/15 \text{ } ^\circ \text{ K}$$

اتمفر	mmHg	
۱	۷۶۰	
x	۷۴۰	= $\frac{740}{760} = 0/974 \text{ atm}$

از روی معادله حالت ، تعداد مول ها را در یک لیتر میتوان حساب کرد .

$$\frac{n}{T} = \frac{P}{RT} = \frac{0/974}{0/0821 \times 371/15} = 0/0320 \text{ لیتر/مول}$$

چون در یک لیتر از این گاز ۰/۰۳۲۰ مول گاز وجود دارد و از روی دانسیته داده شده ، یک لیتر از این گاز ۲/۵۰ گرم وزن دارد . میتوان جرم یک مول را محاسبه نمود .

مول	گرم	
۰/۰۳۲۰	۲/۵	
۱	x	= $\frac{2/5 \times 1}{0/032} = 78/1 \text{ گرم}$

بنابراین جرم مولکولی این گاز ۷۸/۱ گرم میباشد .

+++++

۰۶۰۱۰ . قانون پخش Graham

همانطور که گفتیم ، گازها طوری پخش میشوند که تمام حجمی را که در دسترس دارند ، اشغال نمایند . پخش خود بخود یک ماده درون یک فاز را diffusion یا انتشار گویند . انتشار را به سادگی میتوان با آزاد کردن یک مقدار آمونیاک گازی در فضای اطاق مشاهده نمود . بوی آمونیاک بزودی تمام اطاق را پر میکند و نشان میدهد که آمونیاک در تمام حجم اطاق پخش شده است . در مورد گازهای مختلف دیده شده که هر چه گاز سبک تر باشد (جرم مولکولی پائین تر) ، با سرعت بیشتری پخش میشود ، بطور کمی در شرایط ثابت ، درجه پخش یک گاز ، با جذر جرم مولکولی گاز ، نسبت معکوس دارد .

$$\text{Rate} = \frac{\text{مقدار ثابت}}{\sqrt{m}} \quad \sim \frac{1}{\sqrt{m}} \text{ سرعت پخش گاز (Rate)}$$

اگر دو گاز با جرم مولکولی m_1 و m_2 داشته باشیم، سرعت پخش آنها نسبت به یکدیگر:

$$\frac{\text{Rate}_1}{\text{Rate}_2} = \frac{\sqrt{m_2}}{\sqrt{m_1}}$$

خواهیم داشت:

$$\frac{\text{Rate H}_2}{\text{Rate O}_2} = \frac{\sqrt{m_{\text{O}_2}}}{\sqrt{m_{\text{H}_2}}} = \sqrt{\frac{32}{2}} = 4$$

سرعت پخش هیدروژن (گاز سبک تر) ۴ برابر سرعت پخش اکسیژن (گاز سنگین تر) است.

۶.۱۱. حرکت براونی

یک رفتار مشاهده شده گازها که بزرگترین کمک را به شناخت ما به هیئت گازها نمود، پدیده‌ای معروف به حرکت براونی است. این حرکت برای اولین بار توسط رابرت براون در سال ۱۸۲۷ مشاهده گردید. براون مشاهده کرد که هرگاه ذرات بی نهایت ریز در یک مایع و یا یک گاز زمعلق گردند، حرکت زیگزاک مانندی نشان می‌دهند. حرکت براونی را میتوان با تنظیم یک میکروسکوپ روی ذرات دود، مشاهده نمود. ذرات پیوسته با لوباشین می‌روند و به ته ظرف نمی‌روند. هر قدر ذره معلق کوچک تر باشد حرکت دائمی غیر منظم آن شدیدتر است، و هر قدر حرارت ماده سیال بالاتر باشد، ذره معلق با شدت بیشتری حرکت میکند.

وجود حرکت براونی با ایده حالت ساکن موادتناقض دارد و میگوید مولکول‌های یک جسم دائماً در حال حرکت هستند. یک ذره دود دائماً "بوسیله مولکول‌های هوا تکان داده میشود و اینا برای حرکت ذره دود، بطور غیر مستقیم، منعکس کننده حرکت مولکول‌های بی نهایت ریز و غیر قابل رویت ماده است. حرکت براونی، یک پشتوانه قوی برای این موضوع که "گازها از ذرات بی نهایت ریز ماده که دائماً در حرکت هستند" میباشد.

تئوری " مولکول های متحرک " به تئوری جنبشی ماده معروف است . این تئوری دوفرضیه اساسی دارد ، یکی این که مولکول های یک ماده در حرکت هستند و دیگری اینکه گرما این حرکت را آشکار میکند .

مثل هرتئوری دیگر ، تئوری جنبشی یک مدل برای جوابگویی به حقایق مشاهده شده است و برای این که این مدل مفید باشد ، باید یک سری فرضیات ساده درمورد خصوصیات آن ساخته شود . ارزش هر یک از این فرضیات و قابل قبول بودن کل مدل بستگی به این موضوع دارد که این تئوری تا چه حد میتواند حقایق تجربی را تفسیر نماید . تئوری جنبشی برای یک گاز زایده آل ، موارد زیر را مسلم فرض میکند :

۱. گازها از مولکول های ریزی که بسیار کوچک هستند و در فضا کاملاً جدا از هم میباشند ، تشکیل شده اند . حجم کل مولکول ها در مقایسه با حجم فضای بین آنها بسیار ناچیز است و میتوان آنرا نادیده گرفت .

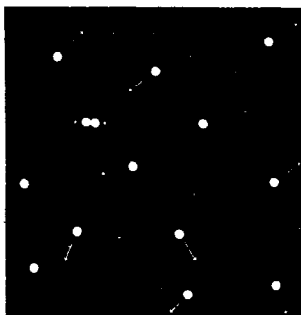
۲. در یک گاز کاملاً ، مولکول ها کاملاً از یکدیگر مستقل هستند و هیچ نیروی جاذبه بین مولکول ها وجود ندارد .

۳. مولکول های یک گاز ، حرکت سریع ، بی هدف و مستقیم الخطی دارند ، و با یکدیگر و با دیواره ظرف برخورد میکنند . در هر برخورد ، فرض بر این است که انرژی جنبشی کل ، کاهش پیدا نمیکند ، با وجودی که انرژی ممکن است از یک مولکول به مولکول دیگری که با آن برخورد نموده ، منتقل گردد .

۴. در یک لحظه معین ، در هر مجموعه از مولکول های گاز ، مولکول های مختلف سرعت های مختلفی دارند و بدین ترتیب انرژی جنبشی متفاوت دارند ، ولی فرض بر این است که انرژی جنبشی متوسط مولکول ها ، با دمای مطلق ، نسبت مستقیم دارد .

قبل از این که در مورد هر یک از این فرضیات بحث کنیم ، باید سؤال کنیم که

این مدل چهار تباطی با کمیت های قابل مشاهده T, P, V دارد؟ مدل مورد قبول برای یک گاز این است که، هر گاز از یک فضای خالی تشکیل شده است که در آن بلیون ها نقطه ریز که نشان دهنده مولکول ها هستند، به شدت حرکت میکنند. در حین حرکت، به یکدیگر برخورد کرده و به دیوار ظرف نیز برخورد می نمایند. شکل ۱۰-۶ این مدل را نشان میدهد.



ش. ۱۰-۶ مدل جنبشی یک گاز

حجم گاز زیبیشتر از فضای خالی تشکیل شده است و به دلیل این که ذرات متحرک تمام نواحی را که در آن حرکت میکنند، اشغال می نمایند، تمام فضای اشغال شده است. فشار، که بعنوان نیروی برخورد سطح تعریف میشود، بوسیله این گازها وارد میشود، چون مولکول ها به دیوار ظرف برخورد میکنند. هر برخورد یک فشار کوچک وارد میسازد و مجموع این فشارهای کوچک بزرگ سانی متر مربع دیوار در یک ثانیه فشار است. دما یک اندازه کمی از سرعت متوسط مولکول ها میدهد.

اولین فرض قابل قبول است، چون با این حقیقت تجربی که قابلیت تراکم گازها بسیار زیاد است موافقت دارد. محاسبات نشان میدهد که در شرایط STP، در گاز اکسیژن، ۹۹/۹۶٪ حجم کل، فضای خالی است. از آنجا که در هر میلی لیتر گاز اکسیژن در شرایط STP، 2.7×10^{19} مولکول وجود دارد، فضای متوسط بین مولکول ها 3.7×10^{-7} سانتیمتر است که حدود ۱۲ برابر قطر مولکولی است. هنگامی که اکسیژن و یا هر گاز دیگری متراکم گردد، فضای متوسط بین مولکول ها کاهش مییابد. جزئی از فضای خالی است کاهش مییابد.

ارزش فرض دوم نیز باین دلیل که با این واقعیت تجربی که "گازها خود بخود توسعه یافته و تمام حجمی را که در دسترس دارند پر میکنند" موافقت دارد، ثابت میشود. حتی گازهایی که به شدت متراکم شده اند نیز باین رفتار نشان میدهند و این ثابت میکنند که هیچ اتصال قابل ملاحظه‌ای بین یک مولکول گاز با مولکول مجاورش وجود ندارد. چون در حالت متراکم مولکول‌ها به یکدیگر نزدیک تر بوده و نیروی بین مولکولی با پدیدیشترین حد باشد.

مشاهده حرکت براونی نیز حرکت مولکول‌های گاز را تأیید نموده و این با فرض سوم این تئوری موافقت دارد. مانند هر جسم متحرک دیگر، انرژی جنبشی مولکول‌ها $\frac{1}{2} ms^2$ است که در آن m جرم مولکول و s سرعت مولکول است. حرکت مستقیم الخط مولکول‌ها نیز فرض دوم را که میگوید "هیچ نیروی جاذبه‌ای بین مولکول‌های گاز وجود ندارد" تأیید مینماید، چون هرگاه بین مولکول‌های گاز نیروی جاذبه‌ای وجود داشت، مولکول‌ها از مسیر خط مستقیم منحرف شده و خم میشدند. چون در یک نمونه گاز، تعداد زیادی مولکول وجود دارد، و به دلیل این که این مولکول‌ها به سرعت حرکت میکنند (در صفر درجه سانتیگراد سرعت متوسط مولکول‌های اکسیژن حدود ۱۰۰۰ mph است)، برخوردهای زیادی بین مولکول‌ها وجود دارد. لازم است که این برخوردها را کاملاً الاستیک فرض کنیم که در آن هیچ انرژی جنبشی در اثر تبدیل به انرژی پتانسیل از دست نمی‌رود، اگر این صحیح نبود. نهایتاً حرکت مولکول‌ها متوقف میشد و مولکول‌ها در ته ظرف ساکن میشدند.

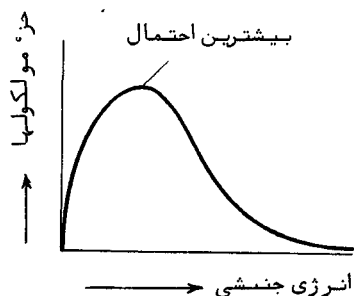
فرض چهارم، از دو قسمت تشکیل شده است:

۱. توزیعی در انرژی‌های جنبشی وجود دارد.

۲. انرژی جنبشی متوسط مولکول‌ها با دمای مطلق متناسب است.

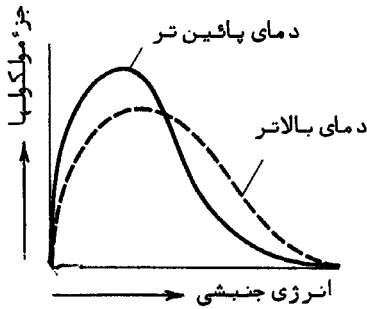
متفاوت بودن انرژی جنبشی مولکول‌ها بدلیل برخوردهای مولکولی است، چون برخوردها دائماً "سرعت مولکول را تغییر میدهند. یک مولکول ممکن است با یک سرعت خاص حرکت کند، هنگام برخورد به یک مولکول دیگر، ممکن است مقداری از انرژی

جنبشی خود را به آن مولکول بدهد. در نتیجه سرعت آن کمتر می‌شود. ممکن است در برخورد با یک مولکول دیگر، مقداری انرژی جنبشی بگیرد. تبادل انرژی جنبشی بین مولکول‌های مجاور بی وقفه ادامه دارد، به همین جهت فقط کل انرژی جنبشی یک نمونه گاز ثابت است البته آن هم مشروط بر آن است که هیچ انرژی از خارج به نمونه گاز اضافه نشود، مثلاً "با حرارت دادن و یا هیچ انرژی از نمونه گاز گرفته نشود مثلاً" با سرد کردن، کل انرژی جنبشی یک گاز از مجموعه تمام انرژی‌های جنبشی مولکول‌ها به دست می‌آید که هر یک از آنها ممکن است با سرعت متفاوتی در حرکت باشند، در یک لحظه معین، چند مولکول ممکن است بی حرکت باشند، بدون انرژی جنبشی، مولکول‌های کمی ممکن است انرژی جنبشی زیاد داشته باشند ولی اکثر مولکول‌ها انرژی جنبشی کمی نزدیک به میانگین دارند. شکل ۱۱-۶ توزیع انرژی‌های جنبشی را برای مولکول‌های مختلف در یک نمونه گاز نشان می‌دهد و هر نقطه روی منحنی نشان می‌دهد که چه جزئی از مولکول‌ها آن مقدار معین انرژی جنبشی را دارند.



ش. ۱۱-۶ توزیع انرژی در یک گاز

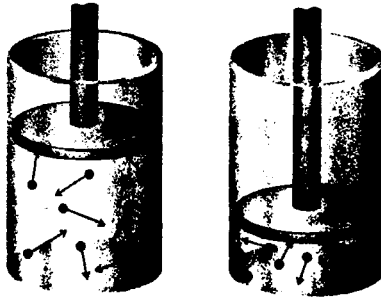
دمای یک نمونه گاز را می‌توان با حرارت دادن یا لایرد. وقتی دما بالاتر می‌رود چه اتفاقی برای مولکول‌ها می‌افتد؟ حرارت اضافه شده، یک فرم انرژی است، بنا بر این سرعت مولکول‌ها را زیاد می‌کند و در نتیجه انرژی جنبشی متوسط را افزایش می‌دهد. شکل ۱۲-۶ اثر دما را نشان می‌دهد. چنانچه منحنی خط چین نشان می‌دهد، در دمای بالاتر، مولکول‌ها دارای انرژی جنبشی متوسط بزرگ‌تری هستند، به همین دلیل دما به عنوان مقیاسی برای انرژی جنبشی متوسط بکار می‌رود.



ش. ۱۲-۶ توزیع انرژی در یک گاز، در دو دما

حال ببینیم که تئوری جنبشی قوانین مربوط به رفتار گازها را چگونه توضیح میدهد، لازم است یادآوری کنیم که قوانین فقط رفتار گازها را توصیف میکنند و تئوری جنبشی این رفتار را تفسیر مینماید.

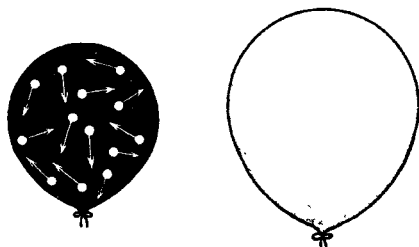
قانون بویل : فشار یک گاز فقط به تعداد مولکول‌ها و به درجه‌ای که در هر ثانیه به واحد سطح برخورد مینماید بستگی دارد. در دمای ثابت، مولکول‌ها با سرعت متوسط یکسان حرکت میکنند. وقتی حجم گاز یا بد مولکول‌ها در مقایسه با حالت قبلی، حجم کمتری دارند که در آن حرکت نمایند، در نتیجه بیشتر به دیوارها برخورد میکنند و چون تعداد برخوردها به دیوارها در ثانیه بیشتر میشود، فشار مشاهده شده در حجم کوچکتر، بیشتر است.



ش. ۱۲-۶ توضیح قانون بویل بوسیله تئوری جنبشی

قانون Charles : با افزودن دمای یک گاز باعث بالارفتن انرژی جنبشی مولکول‌ها میگردد، در نتیجه مولکول‌ها با انرژی بیشتری حرکت کرده و بیشتر و با شدت

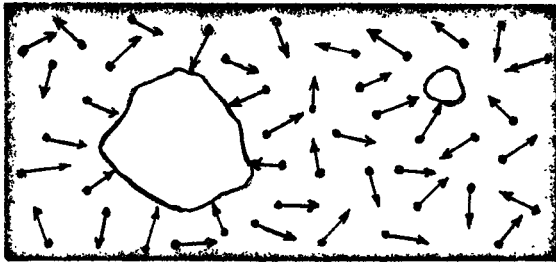
بیشتری به دیوار ظرف برخورد میکنند و در نتیجه فشار بیشتری تولید مینمایند. چنانچه در شکل ۱۴-۶ نشان داده شده است، اگر فشار خارجی یک با دکنک ثابت نگهداشته شود، اما دما بالا رود، گاز داخل با دکنک حجم با دکنک را زیاده تر میکنند تا جبران حرکت شدیدتر مولکول ها بشود



ش. ۱۴-۶ توضیح قانون Charles بوسیله تئوری جنبشی

قانون دالتون: بر اساس تئوری جنبشی، هیچ نیروی جاذبه ای بی—مولکول های یک گاز زاید آل وجود ندارد و در یک مخلوط از مولکول های گاز، هر مولکول به همان تعداد در تانیه و با همان نیروی به دیوارها برخورد مینماید که اگر هیچ مولکول دیگری وجود نداشت، بنابراین فشار جزئی گازها، با حضور گاز دیگری درون ظرف، تغییر نمیکند.

حرکت براونی: هنگامی که یک ذره در یک گاز زمعلق باشد، مولکول های گاز به آن برخورد میکنند، اگر ذره خیلی بزرگ باشد تعداد مولکول های که از یک طرف به آن برخورد میکنند، حدوداً معادل تعداد مولکول های که از طرف دیگر به آن ذره برخورد مینمایند. ولی اگر ذره کوچک باشد، تعداد مولکول های که در هر لحظه به آن برخورد مینمایند کم است و تعداد برخوردها به یک طرف ذره ممکن است بیشتر باشد و در نتیجه ذره با نیروی حرکت میکند. این موضوع در شکل ۱۵-۶ نشان داده شده است. یک مثال قابل مقایسه با حرکت براونی این است که یک تکه نان را در سطح یک دریاچه که در آن تعداد زیادی ماهی کوچک وجود دارد، بیندازیم. نان اینطرف و آنطرف میرود مثل این که با یک نیروی نامرئی جلورانده میشود، این نیروی نامرئی به دلایلی ضربه های است که از نوک زدن ماهی ها بوجود آمده، هر قدر تکه نان بزرگ تر باشد، حرکت جا بجا شونده آن کمتر است.



ش. ۱۵۰-۶ توضیح حرکت براونی بوسیله تئوری جنبشی

قانون گراهام: این قانون مستقیماً "از فرض چهارم تئوری جنبشی به دست می‌آید. در دمای ثابت، دونه‌ها از مختلف، انرژی جنبشی متوسط یکسان دارند.

انرژی جنبشی متوسط گاز B = انرژی جنبشی متوسط گاز A

$$\frac{1}{2} m_A S_A^2 = \frac{1}{2} m_B S_B^2$$

m_B و m_A جرم مولکول‌های A و B

S_B و S_A سرعت متوسط مولکول‌های A و B

$$\frac{S_A^2}{S_B^2} = \frac{\frac{1}{2} m_B}{\frac{1}{2} m_A} = \frac{m_B}{m_A}$$

$$\frac{S_A}{S_B} = \sqrt{\frac{m_B}{m_A}}$$

این معادله نشان می‌دهد که سرعت مولکول‌ها نسبت معکوس با جرم مولکول دارد،

هرچه مولکول سنگین‌تر باشد، با سرعت کمتری حرکت می‌کند و هرچه مولکول سبک‌تر

باشد، با سرعت بیشتری حرکت می‌کند، به دلیل این که انرژی جنبشی آنها یکسان است

سرعت انتشار نسبی مولکول‌ها باید از روی سرعت متوسط نسبی آنها اندازه‌گیری شود،

بنابراین $\frac{\text{سرعت انتشار گاز A}}{\text{سرعت انتشار گاز B}} = \sqrt{\frac{m_B}{m_A}}$ و این قانون گراهام است.

۶.۱۳. انحراف از رفتار ایده‌آل

دیدیم که در فشارهای بالا و دماهای پایین، گازها از رفتار ایده‌آل منحرف

میشوند، مثلاً "اگر در یک دمای ثابت، فشار گاز را زیاد کنیم و دما را تغییر ندهیم

حجم گاز نصف حجم اولیه می‌شود ولی همان گاز در همان دما، اگر فشارش از ۱۰۰۰ اتمسفر

به ۲۰۰۰ اتمسفر تغییر کند، تغییر حجمش ممکن است $\frac{1}{4}$ حجم اولیه نشود. بطور مشابه

در یک فشار پائین ثابت، دمای یک گاز گراز 300°K به 200°K تغییر کند، حجم آن $\frac{2}{3}$ حجم اولیه می‌گردد، در حالیکه همان گاز، در همان فشار، اگر دما بیش از 300°K به 200°K تغییر کند ممکن است حجمش معادل $\frac{2}{3}$ حجم اولیه نشود. در حقیقت در فشارهای بالاتر دماهای پائین حجم یک گاز کمی کمتر از آن است "ناپدید" شود، گاز مایع می‌شود، پدیده‌ای که رفتار ایده‌آل بی نهایت دور است.

چه مناسبتی باعث انحراف از رفتار ایده‌آل می‌شود؟ در تئوری جنبشی گازها دو فرض مسلم را باید مورد سؤال قرار داد. (۱) حجم واقعی مولکول‌ها در مقایسه با فضای خالی بین آنها ناچیز است. (۲) هیچ نیروی جاذبه‌ای بین مولکول‌های گاز وجود ندارد. تحت چه شرایطی این فرضیات بی اعتبار می‌شود؟

وقتی مولکول‌ها به یکدیگر نزدیک شوند، فضای خالی بین آنها کاهش می‌یابد و در نتیجه حجم مولکول‌ها در مقایسه با فضای خالی بین آنها ناچیز نیست. در فشارهای بالا این حالت وجود دارد، چون تمام فضای خالی از زمین رفته و به دلیل غیرقابل نفوذ بودن مولکول‌ها تراکم بیشتر امکان ندارد و حجم بیشتر از آن نمیتواند کاهش پیدا کند به همین جهت حجم مشاهده شده در فشارهای بالا بیشتر از آن است که از قانون گاز ایده‌آل پیش‌بینی می‌شود.

فرض دوم به دلیل این واقعیت که تمام گازها را میتوان مایع کرد کاملاً صحیح نیست، چون معلوم شده است که نیروهای جاذبه بین مولکولی وجود دارد و در دماهای بالاتر نیروهای جاذبه بین مولکولی محسوس نیست، چون حرکت مولکول‌ها شدیدتر است. اما در دماهای پائین‌تر، اثر نیروهای جاذبه بین مولکولی محسوس‌تر شده و مولکول‌های گاز را به یکدیگر نزدیک تر می‌کند، بطوریکه حجم مشاهده شده کمتر از حجم پیش‌بینی شده توسط قانون گاز ایده‌آل است.

جالب توجه است که این دو اثر در جهت مخالف عمل میکنند، یعنی یکی موجب افزایش حجم و دیگری موجب کاهش حجم می‌گردد. بنا بر این در شرایط بینابین، گازهای

حقیقی بطور نسبتاً "دقیق از قانون گا زاید آل پیروی میکنند، ولی خارج از این شرایط، انحراف حاصل میشود و این انحراف بستگی به این دارد که کدام اثر غالب باشد.

۶۰۱۴. نیروهای جاذبه

در بعضی موارد، به آسانی میتوان دلیل نیروهای جاذبه بین مولکول‌ها را درک نمود. مثلاً در مولکول‌های قطبی، انتهای مثبت یک مولکول، انتهای منفی یک مولکول دیگر را جذب میکند و تعجب آور نیست که بهینیم مولکول‌های قطبی، بطور قابل توجهی از رفتار ایده آل انحراف حاصل نمایند. بخار آب آنقدر غیر ایده آل است که حتی در دمای معمولی و فشار جزئی مایع میشود. ولی دلیل وجود نیروهای جاذبه بین مولکول‌های غیر قطبی را به آسانی نمیتوان درک نمود، وجود چنین نیروهای برای اولین بار توسط Van der Waals فیزیک دان هلندی، اعلام گردید. و این نیروها بنا بر معروف است. نیروهای ون در والس از حرکت الکترون‌ها در اتم‌ها و مولکول‌ها نتیجه میشود و در تمام مواد وجود دارد.



ش. ۱۶-۶ مدل جاذبه ون در والس

نیروهای ون در والس را به طریق زیر میتوان توضیح داد. فرض کنید که دو اتم نئون خیلی به یکدیگر نزدیک شوند، مانند شکل ۱۶-۶، میتوان تصور نمود که در یک لحظه، پخش الکترونی در یک اتم غیر متقارن میشود، بطوریکه مثلاً در کمتر از $\frac{1}{1000}$ ثانیه، تراکم الکترونی در یک طرف زیادتر میشود و اتم در حالتی قرار میگیرد که یک گوشه آن ظاهر "کم منفی تراز گوشه دیگرش میشود، اتم یک دو قطبی لحظه‌ای می شود در نتیجه شکل اتم مجاور تغییر میکند، چون گوشه مثبت اتم اول باعث جابجایی الکترون‌ها در اتم دوم میشود. همانطور که در شکل می بینید دو قطبی‌های لحظه‌ای در

هریک از اتم‌های مجاور وجود دارد و در نتیجه بین اتم‌های مجاور یک نیروی جاذبه وجود دارد. چون الکترون‌ها در حال حرکت هستند این تمویز فقط برای یک لحظه بسیار کوتاه است. هنگامی که الکترون‌های اتم ۱ به طرف دیگر حرکت کنند، الکترون‌های اتم ۲ همراهی میکنند. در حقیقت نیروهای ون در والس را میتوان بدلیل حرکت الکترون در مولکول‌های مجاور دانست که باعث پیدایش دو قطبی‌های موقت میگردد و این نیز باعث یک جاذبه آنی میگردد. وقتی ذرات به هم نزدیک باشند، این نیرو قوی تر است ولی با دور شدن ذرات از هم این نیرو به سرعت ضعیف میشود. هرچه تعداد الکترون‌ها در مولکول بیشتر باشد هرچه بین الکترون‌ها با نیروی کمتری متصل باشند، نیروهای ون در والس بیشتر میشود.

در چه شرایطی این نیروهای جاذبه اثرشان بیشتر است؟ هرچه مولکول‌ها به یکدیگر نزدیک تر باشند جاذبه شدیدتر است. به این جهت در فشارهای بالا که مولکول‌ها به یکدیگر نزدیک تر هستند تا شیرا بین نیروها بیشتر است. با بالا رفتن دما تا شیب نیروهای جاذبه کمتر میشود، چون با بالا رفتن دما، سرعت حرکت مولکول‌ها افزایش یافته و مولکول‌ها بی نظم‌تر میشوند. این بی نظمی نتیجه حرکت مولکول‌های گاز در مسیرهای اتفاقی است.

با وجودی که نیروهای جاذبه سعی دارند که مولکول‌ها را به هم نزدیک کنند ولی به دلیل حرکت، مولکول‌ها از یکدیگر دور میمانند. با پائین آمدن دما، مولکول‌ها تنبلی و کند میشوند و کمتر میتوانند بر نیروهای جاذبه غلبه کنند. نیروهای جاذبه تغییر نکرده‌اند، اما چون حرکت مولکول‌ها کندتر شده است، تا شیر نیروهای جاذبه بیشتر معلوم شده است. در دماهایی که به اندازه کافی پائین باشد، نیروهای جاذبه هر قدر هم ضعیف باشند، مولکول‌ها را به یکدیگر نزدیک کرده و مایع تشکیل میدهد. دمائی را که در آن مولکول‌های گاز به یکدیگر پیوسته و مایع تشکیل میگردد، " دمای مایع شدن " گویند.

مايع شدن در فشارهای بالا آسانتر است ، چون فاصله بين مولكول ها كمتر و در نتیجه تاثير نيروهاي جاذبه بيشتراست . هر قدر فشار يك گاز بالاتر باشد ، سهل تر مايع شده و براي مايع شدن لزومي ندارد كه دماي آن را خيلي پائين بياوريم . در نتیجه دماي مايع شدن ، بازياد شدن فشار ، بالا ميرود .

۶.۱۵. دماي بحراني

براي هر گاز ، دماي وجود داره كه بالاتر از آن دما ، هر قدر هم كه فشار را بزيادتر كنيم ، نيروهاي جاذبه آنقدر ضعيف هستند كه نمي توانند باعث مايع شدن گاز گردند . اين دما را دماي بحراني گويند و به T_c نشان ميدهند و بعنوان دماي كه بالاتر از آن دما ، مواد فقط به صورت گاز وجود دارند تعريف ميشود .

در بالاتر از دماي بحراني ، حركت مولكول ها آنقدر شديد است ، كه هر قدر هم كه فشار بزيادتر شود ، با زمولكول ها تمام حجمي را كه در دسترس آنها قرار دارد ، مثل يك گاز اشغال نميكنند . دماي بحراني به نيروهاي جاذبه بين مولكولي بستگي دارد .

نيروهاي جاذبه بين مولكول هاي CO_2 كمتر از نيروهاي جاذبه بين مولكول هاي آب است ، در نتیجه دماي بحراني CO_2 پائين تر از دماي بحراني آب است . شكل ۱۷-۶.

ماده	دماي بحراني °K	فشار بحراني atm
آب ، H_2O	۶۴۷	۲۱۷/۷
دي اكسيدكربن ، CO_2	۳۰۴	۷۳
اكسيژن ، O_2	۱۵۴	۴۹/۷
ازت ، N_2	۱۲۶	۳۳/۵
هيدروژن ، H_2	۳۳	۱۲/۸
هليوم ، He	۵/۲	۲/۳

ش . ۱۷-۶ ثابت هاي بحراني

در شکل مربوطه مقادیر دمای بحرانی بعضی از مواد داده شده است. در آیین جدول، فشار بحرانی نیز داده شده است. فشار بحرانی مقدار فشاری است که در دمای بحرانی باید به ماده وارد شود تا عمل مایع شدن صورت بگیرد. در دمای بالاتر از دمای بحرانی، هیچ فشاری قادر به مایع کردن جسم نیست، مثلاً در دمای بالاتر از 647°K یا (374°C) H_2O فقط به صورت گازی وجود دارد. با لای بودن دمای بحرانی نشان می‌دهد که نیروهای جاذبه دو قطبی بین مولکول‌های قطبی آب آنقدر زیاد است که حتی در 647°K نیز می‌توانند به یکدیگر متصل شوند.

در مورد هلیوم، نیروهای جاذبه آنقدر ضعیف است که پائین‌ترین تراز $5/2^{\circ}\text{K}$ هلیوم به صورت مایع وجود دارد. در این دمای پائین، حرکت مولکول‌ها آنقدر کند است که نیروی ضعیف و ندرالس می‌توانند آنها را در کنار هم به صورت مایع نگهدارند. چنانچه در شکل ۱۷-۶ می‌بینید، ترتیب پائین آمدن دمای بحرانی، همان ترتیب کاهش نیروهای جاذبه است و می‌توان دمای بحرانی را بعنوان مقیاسی برای تعیین نیروهای جاذبه بین مولکول‌ها دانست.

6.1- هوای موجود در یک اتاق به حجم 50 مترمکعب دارای فشار 10.950 اتمسفر است. این هوا را بکمک پمپ داخل یک محفظه 10 لیتری کرده ایم. اگر دما ثابت باشد فشار هوای داخل محفظه چقدر است؟

6.2- در یک سیلندر با پیستون متحرک یک نمونه گاز وجود دارد. در 25 درجه سانتیگراد آنهای پیستون 20 سانتی متر بالاتر از انتهای سیلندر است.
 (a) درجه دمائی پیستون 10 سانتی متر بالاتر می‌رود؟
 (b) درجه دمائی پیستون 10 سانتی متر پایین‌تر می‌رود؟

6.3 * - معادله‌ای بنویسید که در آن دانه‌های گاز ایده‌آل بر حسب فشار و درجه حرارت و وزن ملکولی بیان شود. نصف کردن فشار و دوبرابر کردن دما (K^0) چه اثری روی دانه‌ها دارد؟

6.4 - کدامیک از گازهای زیر سریعتر پخش میشوند SO_2 یا CH_4 ؟ چند مرتبه سریعتر؟

6.5 - در فشار اتمسفر گاز زنتون در 246^0C و گاز آرگون در 186^0C - مایع می‌شود. با نیروی جاذبه بین ملکولی این پدیده را چگونه توضیح می‌دهید.

6.6 - کدامیک از گازهای زیر سریعتر پخش میشوند HCl یا CO_2 ؟ در 40⁰ میتوان HCl را مایع نمود ولی نمیتوان CO_2 را مایع کرد. این اختلاف را چگونه توضیح می‌دهید؟

6.7 * - در یک نمونه گاز که در دمای 27^0C و فشار 10:800 اتمسفر، 700 میلی لیتر حجم را اشغال میکند چند مول گاز وجود دارد؟

6.8- یک نمونه گاز بوزن 3.21 گرم را روی آب جمع آوری کرده ایم. در فشار 0.976 اتمسفر و دمای 30°C ، 0.850 لیتر حجم را اشغال کرده است. اگر رفتار گاز ایده‌ال فرض شود، جرم ملکولی گاز چقدر است؟

6.9- 4.2 گرم از یک گاز ایده‌ال در شرایط STP 7.2 لیتر حجم دارد. حجم این گاز در صفر درجه سانتی‌گراد و فشار 92 سانتی متر جیوه چقدر است؟

6.10- 5.6 گرم از یک گاز ایده‌ال در شرایط STP 6.9 لیتر حجم دارد. حجم این گاز در 80°C و فشار 83 سانتی متر جیوه چقدر است؟

6.11- کدامیک از گازهای زیر سریعترین پخش را دارد؟ $\text{HCl}, \text{H}_2\text{O}, \text{SO}_2, \text{NH}_3$
نسبت پخش سریعترین گاز به کندترین چقدر است؟

6.12- یک نمونه گاز با فرمول $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ دارید. در شرایط یکسان از نظر فشار و دما که اکسیژن $9/\text{lit}$ وزن دارد، وزن یک لیتر از این گاز 8.1 گرم است. فرمول این گاز چیست؟
 $n = ?$

6.13- در هر یک از داده‌های زیر تعداد ملکول‌ها را محاسبه کنید.

1.2.2(a) لیتر اکسیژن در STP

1.2.2(b) لیتر HCl در 70°C درجه سانتی‌گراد و 1.2 اتمسفر فشار

5.6(c) لیتر ازت در 400°C درجه سانتی‌گراد و 1.7.2 اتمسفر فشار

6.14- 24.8 گرم O_2 روی آب در 30°C درجه سانتی‌گراد جمع‌آوری شده است. با 736 میلی‌متر جیوه را نشان می‌دهد. اکسیژن چه حجمی را اشغال می‌کند؟

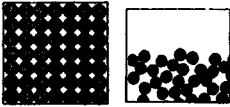
6.15- در یک محفظه 2 لیتری، 7.86 مول HCl، 11.2 مول O_2 ، 3.52 مول H_2 وجود دارد. دما 56 درجه سانتیگراد است. فشار جزئی هر گاز را در محفظه تعیین کنید.

6.16- یک محفظه 10 لیتری حاوی 41.4 گرم مخلوطی از زهای C_XH_8 و C_XH_{12} است. در دمای 44 درجه سانتیگراد فشار کل برابر 1.56 اتمسفر است. تجزیه این گازها نشان داده که این مخلوط 87% C و 13% هیدروژن دارد.

تعیین کنید (a) چه گازهای درجبهه است؟

(b) چند مول از هر گاز در محفظه است؟

6.17* - تعداد مساوی از مولهای H_2 و O_2 در یک سیلندر فولادی تزریق شده اند. در 27 درجه سانتیگراد و فشار 2 اتمسفر با یک جرقه این مخلوط منفجر می‌گردد و H_2O گازی تشکیل می‌گردد. در اثر این عمل دما تا 127 درجه سانتیگراد بالا میرود. اگر رفتار ایده‌آل فرض شود. فشار انتهائی را تعیین کنید.



۷ در حالت گازی، مولکول‌ها، مستقل از یکدیگر هستند و حضور اتفاقی آنها نما یا نگر بی‌نظمی کامل است، در حالیکه در حالت جامد، مولکول‌ها با آرایش منظم کنار یکدیگر قرار دارند. از بعضی جهات، حالت جامد ساده‌تر از حالت گازی بنظر می‌رسد. یکی این که حجم و حتی شکل یک جامد نسبت به یک گاز، خیلی کمتر به شرایط خارجی، فشار و دما، بستگی دارد. دوم این که خصوصیت حالت گازی، چون مولکول‌ها در حال حرکت دائم هستند، بابتی نظم و ترتیبی همراه است در حالیکه در حالت جامد، اتم‌ها بطور منظم در محلهای ثابتی قرار دارند. این نظم قرار گرفتن اتم‌ها، مطالعه مفصل جامدات را امکان پذیر ساخته است ولیکن این حقیقت که ساختمان‌های بلوری متفاوتی وجود دارند و این حقیقت که کل حجم کما ملا" با اتم‌های پر شده است که اختلاف آنها در خصوصیات مشاهده شده موثر است، نشان می‌دهد که جامدات مختلف خصوصیات مشترک کمتری از گازها دارند از این رو حالت جامد به سادگی حالت گازی نیست و نه تنها بابت معادله نمیتوان حالت و قوانین رفتار جامدات را بیان نمود، بلکه تئوری جنبشی که در مورد گازها آنقدر موفق است، در مورد جامدات فقط به درک کیفیت آنها کمک میکند. بین دو حد، بی‌نظمی کامل گازها و منظم بودن جامدات، مایعات قرار دارند که در آنها اتم‌ها و مولکول‌ها یک نظم جزئی را نشان میدهند. مایعات در بعضی از خصوصیات با گازها و جامدات مشترک هستند. در این فصل، ابتدا جامدات و سپس مایعات را مورد بحث قرار میدهم.

۲۰۱. خصوصیات جامدات

برخلاف گازها که حجمی را که در دسترس آنها قرار می‌گیرد اشغال میکنند، هر نمونه جامدیک حجم اختصای داشته که با تغییر حجم ظرفی که در آن قرار گرفته و حتی با تغییر

فشار و دما نیز تغییر نمیکنند. به عبارت دیگر، در مقایسه با گازها، جامدات غیرقابل تراکم بوده و با زیاد شدن دما منبسط نمیشوند. چون در حالت جامد، اتم‌ها و یامولکول‌ها خیلی به هم‌دیگر نزدیک هستند، نیروهای جاذبه زیادی بین آنها وجود دارد اما نیروهای دافعه قوی نیز وجود دارد که نمی‌گذارد ابرهای الکترونی اتم‌ها در یکدیگر نفوذ نمایند.

یک اختلاف قابل ملاحظه بین جامدات و گازها در سرعت انتشار آنها است، چون پخش هر گاز در یک‌جا زودتر از یک‌جا دیگر، در یک زمان بسیار کوتاه صورت میگیرد و به آسانی مشاهده میشود در حالی‌که جامدات آنقدر آهسته منتشر میشوند که تغییرات حاصله غیرقابل رویت است. مثلاً لایه‌های سنگی، میلیون‌ها سال در تماس با یکدیگر بوده‌اند و هنوز حدودشان را حفظ کرده‌اند ولی در بعضی جامدات سرعت نفوذ بیشتری دیده شده است، مثلاً فلزات در دماهای بالا (زیر نقطه ذوب) در طی ساعت‌ها به عمق ۰/۱ میلی‌متر نفوذ مینمایند.

اگر فرض کنیم که جامدات از اتم‌های تشکیل شده‌اند که در تماس واقعی بسیار یکدیگرند، ممکن است به نظر عجیب بیاید که اصولاً چرا انتشار صورت میگیرد؟ یک دلیل اساسی این است که ساختمان بلورین جامدات عموماً کاملاً نیست و گاه گام‌های خالی وجود دارد که در آن محل‌ها اتم‌ها و یامولکول‌ها با یکدیگر ریزند. حرکت به طرف این محل‌های خالی باعث میشود که نفوذ صورت بگیرد. در خیلی موارد، وجود این محل‌های خالی را نمیتوان نادیده گرفت، ولی برای توجیه خصوصیات از قبیل انتشار، قابلیت هدایت الکتریکی و قدرت مکانیکی وجود آنها را با قطعیت دانست.

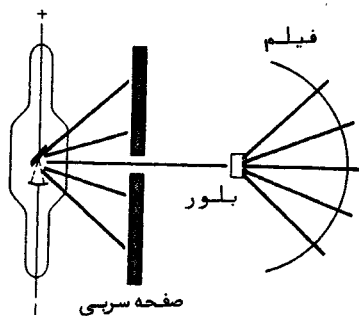
جامدات بلورها را تشکیل میدهند، شکل‌های هندسی معینی که مشخصه ماده مورد نظر است. بلورهای یک ماده با صفحات صاف که به آنها "وجه" گفته میشود، با یکدیگر متصل هستند. این وجوه با یک زاویه‌ای که مشخصه آن ماده است، با یکدیگر تلاقص میکنند، مثلاً بلورهای کلرید سدیم به شکل مکعب‌های است که وجوه آن با زاویه 90° یکدیگر را قطع میکنند. وقتی یک بلور می‌شکند، در جهات بخصوصی شکسته میشود که

وجوه وزوایای مشخصه، حتی هنگامی که مواد به صورت پودر نرم نیز ساخته شده باشند، وجود دارند. باید خاطرنشان کرد که مواد شیمیایی یکسان در شرایط مختلف، بلورهای مختلفی تشکیل میدهند. مثلاً با وجودی که NaCl تقریباً همیشه بلورها پیش به فرم مکعب است، میتوان آن را به طریقی کریستالیزه نمود که بلورهای هشت وجهی به دست آورد، این پدیده را پلی مورفیسم Polymorphism گویند.

تمام جامدات بلورین نیستند، مثلاً شیشه، که خصوصیات جامدات را دارد، دارای ساختمان بلورین منظم نمی باشد. به این مواد amorphous solids یا جامدات بی شکل گفته میشود. واکسها، پلاستیکها نیز از این گروه میباشند.

۷-۲. تعیین ساختمان جامدات

از تقارن خارجی بلورها میتوان اطلاعاتی در مورد ترتیب ذرات اتمی در جامدات بدست آورد، ولیکن با استفاده از پراش اشعه X ، اطلاعات دقیق تری در مورد ساختمان جامدات بدست میآید. اشعه X یک انرژی تابشی مانند نور است، اما بسیار پر انرژی تر و دارای قدرت نفوذ بسیار زیاد است. اشعه X از بمباران فلزات بوسیله الکترونهای پر انرژی بدست میآید. انرژی الکترونها به اتمهای فلز منتقل شده و اتم را به یک سطح انرژی بالاتر میبرد، اتمها در حین بازگشت از سطح انرژی بالاتر، به سطح انرژی پایین تر انرژی را به فرم اشعه X منتشر میکنند. فلزی که هدف بمباران الکترونی قرار میگیرد معمولاً مس یا مولیبدن است. شکل ۷-۱ یک لوله اشعه X را نشان میدهد.



ش. ۷-۱ تعیین ساختمان بلور بوسیله اشعه X

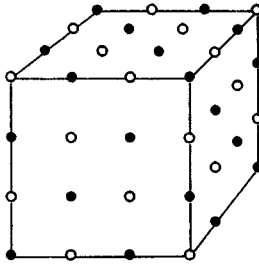
این لوله یک لوله تخلیه الکتریکی است که کا تدآن به قطب منفی یک ولتاژ قوی و آندآن به قطب مثبت یک ولتاژ قوی متصل است. کا تدمقعر است، بنا براین الکترون هائی که از طرف آن به طرف آند میزنند در یک نقطه روی هدف فلزی متمرکز میشوند. اشعه X حاصله در تمام جهات پراکنده میشود و چون خطرناک است، بوسیله یک صفحه سربی سوراخ دار، اشعه X را جذب کرده و فقط یک شعاع باریک از سوراخ صفحه سربی بیرون میآید. دژمسیر اشعه X یک بلور خوب تشکیل شده را قرار میدهند. اشعه X در بلور نفوذ میکند. اتم هائی که بلور را تشکیل داده اند باعث میشوند که اشعه X از مسیر اولیه اش منحرف گردد.

اشعه منحرف شده به یک فیلم عکاسی که با فاصله ای از بلور قرار دارد، برخورد مینماید. پس از ظهور فیلم، در محل هائی که اشعه X با فیلم برخورد کرده است، نقاطی ظاهر میشود. مجموعه این نقاط الگوی بلور مورد مطالعه را نشان میدهد.

۷.۳. شبکه فضائی

کریستالوگرافرها، از آنالیز ریاضی الگوی بدست آمده از پراش اشعه X میتوانند محل هائی را که با یدذرات در آن قرار بگیرند، تا چنین الگوئی نتیجه شود، محاسبه نمایند. عملیات محاسبه ای غیر مستقیم است به این ترتیب که با ید ساختمان های احتمالی را مجسم نمود و بعد الگوی اشعه X را که آن ساختمان تولید میکند، محاسبه نمود و با آنچه که از تجربه بدست آمده مقایسه نمود. این محاسبات که در گذشته بسیار مشکل بود، امروزه با استفاده از کامپیوترهای سریع بی اندازه آسان شده است.

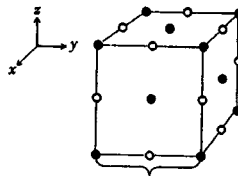
الگوئی که ترتیب قرار گرفتن مولکول ها و یا اتم ها را در یک بلور نشان میدهد به " شبکه فضائی " معروف است. شکل ۲-۷ شبکه فضائی بلور NaCl را نشان میدهد.



ش. ۲-۷ شبکه فضائی NaCl

هریک از نقاط مربوط به محل قرار گرفتن مرکز هریون است. دایره های توپر محل یون های سدیم و دایره های توخالی محل یون های منفی کلر را نشان میدهد. این نقاط نمایانگریون های سدیم و یون های کلر نیستند و فقط محل اشغال شده بوسیله هسته اتمها را نشان میدهد. در واقع در کلرید سدیم، اندازه یون ها متفاوت است و عملاً یکدیگر را لمس میکنند.

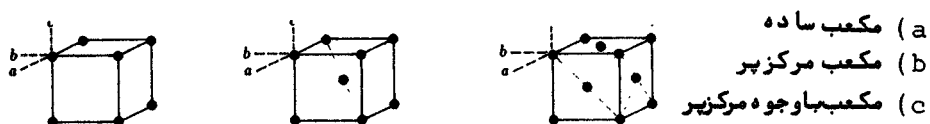
شبکه فضائی در تمام جهات تکرار میشود و برای مطالعه آن کافی است جزئی از آن را در نظر بگیریم که ترتیب قرار گرفتن اتمها را نشان دهد، این جزء کوچک از شبکه فضائی را که نمایانگر طرح تمام شبکه است، سلول واحد گویند و اگر سلول های واحد را در سه بعد در کنار هم قرار دهیم، بلور تشکیل میشود. شکل ۳-۷ سلول واحد NaCl را نشان میدهد.



ش. ۳-۷ سلول واحد NaCl

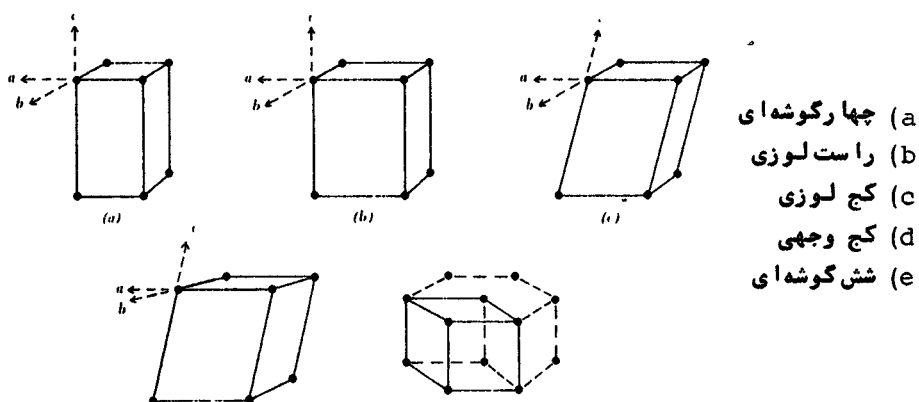
این سلول واحد مکعبی شکل است و اگر آن را از گوشه ها در جهات x و y و z چندین مرتبه حرکت دهیم، تمام شبکه فضائی بوجود میآید. در سلول های واحد مواد بلورین، چندین نوع متقارن دیگر نیز دیده میشود. ساده ترین آنها مکعب ساده است که

سلول واحد آن در شکل a ۷-۴ نشان داده شده است. هر نقطه در گوشه مکعب محل اشغال شده بوسیله یک اتم یا یک مولکول را نشان میدهد و فلش‌ها، محورهای را که در طول آنها با پیدایختن را توسعه داد تا شبکه فضایی بدست آید، نشان میدهند. یک نوع دیگر، مکعبی مرکز پراست، که سلول واحد آن در شکل b ۷-۴ نشان داده شده، که علاوه بر نقاط موجود در گوشه‌های مکعب، در مرکز آن نیز یک نقطه وجود دارد. یک نوع دیگر مکعب با وجوه مرکز پراست که علاوه بر نقاط موجود در گوشه‌ها، نقاط اضافی در مرکز هر وجه وجود دارد، که در شکل c ۷-۴ نشان داده شده است.



ش. ۷-۴ سلول‌های واحد

علاوه بر مکعب متقارن، ۵ نوع اولیه دیگر، در شکل ۷-۵ نشان داده شده است.



ش. ۷-۵ سلول‌های واحد

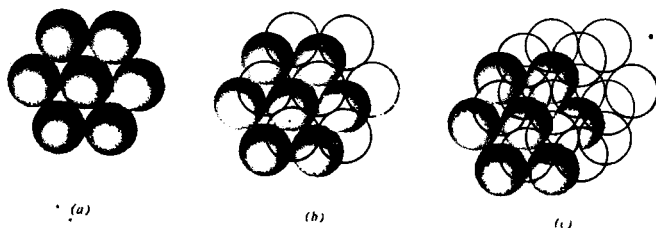
شکل a ۷-۵ متقارن چهار گوشه‌ای را نشان میدهد. خطوط اتم‌ها با یکدیگر

زاویه ۹۰ درجه دارند و طول مکعب در یک جهت افزایش پیدا کرده است. به این ترتیب فاصله بین اتم‌ها در یک محور بیشتر از فاصله بین اتم‌ها در دو محور دیگر است. (فاصله نقاط در طول محور a مانند فاصله نقاط در طول محور b است ولیکن فاصله نقاط در طول محور c متفاوت است). شکل b ۵-۷ یک راست‌لوزی قرینه را نشان می‌دهد. خطوط اتم‌ها بر یکدیگر عمود است ولیکن فاصله بین اتم‌ها در هر سه جهت متفاوت است. به این نوع Orthorhombic یا rhombic گویند. در بلورهای monoclinic یا کج‌لوزی که در شکل c ۵-۷ نشان داده شده است، محور c عمود بر صفحه ab نیست در کج‌وجهی یا triclinic هیچ یک از سه محور بر یکدیگر عمود نیستند. شکل d ۵-۷ درشش‌گوشه‌ای، اتم‌ها و یا مولکول‌ها به فرم شش‌گوش قرار دارند. شکل e ۵-۷ این نوع را نشان می‌دهد.

۷۰۴. ساختمان‌های بلوری

سلول‌های واحد، نقاطی را که بوسیله مرکز اتم‌ها و یا مولکول‌ها اشغال می‌شود نشان می‌دهند اما چون اتم‌ها حجم دارند و می‌توان شکل آنها را کروی فرض نمود، ساختمان واقعی را می‌توان با قرار دادن کره‌های یکسان در کنار یکدیگر نشان داد. موثرترین طرز قرار دادن کره‌ها را ساختمان فشرده گویند که فضای خالی در بین کره‌ها تقریباً ۲۶٪ است. مانند ساختمان فشرده مکعبی با وجوه مرکزپروش گوشه‌ای فشرده. این ساختمان فشرده به ترتیب زیر به دست می‌آید.

یک کره را روی یک سطح صاف قرار دهید، این کره را با شش کره یکسان احاطه نمایید، هر قدر امکان دارد این کره‌ها را نزدیک تریه کره مرکزی و در همان صفحه قرار

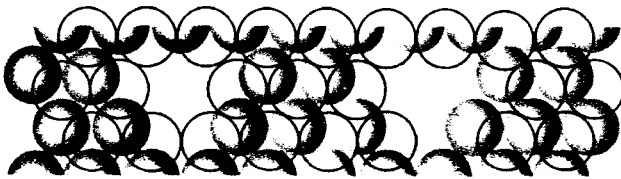


ش. ۶-۷ ساختمان‌های فشرده

شکل a ۶-۷ اولین لایه‌کره‌ها را نشان می‌دهد. برای ساختن دومین لایه‌کره‌ها، همان تعداد کره‌ها را با همان ترتیب روی لایه اول مانند شکل b ۶-۷ قرار دهید، بطوری که کره‌های لایه دوم، درست روی حفره‌های تشکیل شده از کره‌های لایه اول قرار بگیرند. در ساختمان شش‌گوشه‌ای فشرده و مکعبی با وجوه مرکزپر دو لایه نخستین نظیر یکدیگرند. تفاوت این دو در لایه سوم و لایه‌های بعدی ظاهر می‌شود.

در آرایش شش‌گوشه‌ای فشرده، کره‌های سومین لایه، مستقیماً "روی کره‌های اولین لایه قرار می‌گیرند و ترتیب لایه‌ها را می‌توان به صورت abababab نشان داد. ولی در ساختمان مکعبی با وجوه مرکزپر، کره‌های سومین لایه، در روی حفره‌هایی قرار می‌گیرند که از آرایش‌های دو لایه نخستین تشکیل شده‌اند. کره‌های لایه چهارم در این ساختمان مستقیماً "در روی کره‌های لایه اول قرار می‌گیرند و ترتیب لایه به صورت abcabc... است. شکل c ۶-۷.

حفره‌هایی که با دومین لایه کره‌ها پوشانیده می‌شوند، حفره‌های چهاروجهی نامیده می‌شوند، زیرا هر یک از این حفره‌ها توسط چهار کره احاطه می‌شود. حفره‌های x حفره‌های هشت‌وجهی هستند و هر یک از آنها با شش کره احاطه شده است. شکل ۶-۷ ایس حفره‌ها را نشان می‌دهد.



ش. ۶-۷ حفره‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی بین لایه‌های ساختمان‌های فشرده.

شکل ۷-۹ لیست واحدهای را که نقاط شبکه را اشغال کرده اند، نیروهای که این واحدها را به هم متصل نگه داشته و خصوصیات مشخصه و مثال هائی از هر یک از این انواع را نشان میدهد.

فلزی	کولانت	یونی	مولکولی	
یون های مثبت در گاز الکترون	اتمها	یون های مثبت یون های منفی	مولکولها	واحدهائی که نقاط شبکه را اشغال کرده اند
جاذبه الکتریکی یونهای مثبت و الکترونهای منفی	الکترونهای اشتراکی	جاذبه الکترو - استاتیک	و ن در و ال س دوقطبی - دوقطبی	نیروی پیوند
سخت یا نرم نقطه ذوب متوسط تاخیلی بالا کندنده الکتریسیته	خیلی سخت نقطه ذوب خیلی عایق	کاملاً "سخت و شکننده و نقطه ذوب نسبتاً بالا، عایق عایق های خوب	خیلی نرم نقطه ذوب پائین فرار عایق های خوب	خصوصیات
Na	الماس، C	NaCl	H ₂	مثال
Cu	کاربوراندوم	KNO ₃	H ₂ O	
Fe	کوارتز، SiC SiO ₂	CaCO ₃	CO ₂	

ش. ۷-۹ انواع جامدات

در جامدات مولکولی، نقاط شبکه بوسیله مولکولها اشغال شده است. در یک جامد مولکولی پیوندهای درون مولکول (بین اتمهای تشکیل دهنده مولکول) پیوند کولانت است که عموماً از پیوند بین مولکولها قوی تر است. چون پیوند بین مولکولها میتواند در اثر نیروی جاذبه دوقطبیها و یا نیروی و ن در و ال س باشد.

در مولکول های قطبی، نیروی جاذبه دوقطبی وجود دارد، مثلاً "در آب گوشه منفی یک مولکول، گوشه مثبت مولکول مجاور را جذب میکند. نیروی ون دروالس در تمام جامدات مولکولی وجود دارد. چون کلاً" نیروی جاذبه بین مولکولی کوچک است، بلورهای مولکولی معمولاً" نقطه ذوب پائین دارند. این جامدات معمولاً" نرم هستند، چون مولکول ها را میتوان به آسانی جابجا نمود. هادی الکتریسیته نیستند چون به آسانی نمیتوان الکترونی را که در یک مولکول است به مولکول دیگر منتقل نمود، اکثر موادی که در دمای معمولی به صورت گاز هستند، در دماهای پائین تر جامدات مولکولی را تشکیل میدهند.

در جامدات یونی، مثل CaCO_3 ، بعضی از نقاط شبکه بوسیله یونهای کلسیم Ca^{++} اشغال شده و نقاط دیگر بوسیله یون های CO_3^{--} ، نیروی جاذبه بین بارهای مثبت و منفی زیاد است و به همین دلیل است که جامدات یونی نقطه ذوب نسبتاً" بالایی دارند، مثلاً" کربنات کلسیم در 1339°C ذوب میشود. جامدات یونی تقریباً" سخت هستند ولی شکننده بوده و با شکاف برداشتن شکسته میشوند. در حالت جامد چون یون ها آزادی حرکت ندارند، الکتریسیته را خیلی بدهدایت میکنند ولی هنگامی که ذوب شوند، الکتریسیته را بخوبی هدایت میکنند.

در جامد کووالانتهی، نقاط شبکه بوسیله اتمهای اشغال شده است که این اتمها با به اشتراک گذاشتن الکترون ها به یکدیگر پیوند دارند. یک مثال کلاسیک این نوع الماس است. که در آن هراتم کربن با به اشتراک گذاشتن الکترون با چهار اتم کربن دیگر پیوند دارد و هر یک از این اتمها نیز با چهار اتم کربن دیگر پیوند دارند. در نتیجه یک ساختمان سه بعدی غول آسا به دست میآید.

در بلورهای ازیون نوع، پیوند بین اتمها از نوع کووالانت است و معمولاً" بسیار محکم است، این مواد کاملاً" سخت هستند و نقطه ذوب آنها خیلی بالاست و بطور کلی الکتریسیته را بخوبی هدایت نمی کنند.

در جامدات فلزی، نقاط شبکه فلزی بوسیله یون های مثبت اشغال شده است. این یون های مثبت در یک ابرالکترونی متحرک، که از لایه های خارجی اتم ها آمده اند، شناور میباشند. در سدیم جامد، یون های سدیم به فرم مکعبی مرکز پر مرتب شده اند، ابرالکترونی که به آن گاز الکترون گفته میشود، از خارجی ترین الکترون اتم سدیم خنثی نتیجه میشود. این ابرالکترونی به تما بلور متعلق است و فلز سدیم بوسیله نیروی جاذبه بین یون های مثبت و ابرالکترونی منفی به هم متصل نگه داشته شده است. این الکترون ها غیر مستقر بوده و در تمام نقاط بلور احتمال وجودشان یکسان است (به هیچ اتم خاصی وابسته نیستند) جامدات فلزی الکتریسیته را بخوبی هدایت میکنند. خصوصیات دیگر جامدات فلزی با یکدیگر متفاوت است، مثلاً "سدیم نقطه ذوب پائین دارد، در حالیکه نقطه ذوب تنگستن خیلی بالاست. سدیم نرم است و با چاقو بریده میشود، در حالیکه تنگستن خیلی سخت است. قابلیت هدایت الکتریکی فلزات را با در نظر گرفتن دریای متحرک الکترون ها و یون های مثبت شناور در آن، به آسانی میتوان درک نمود، چون در این دریای الکترونی که تعادل بین بارهای مثبت و منفی برقرار است، اگر الکترونی بوسیله یک جریان الکتریسیته از یک طرف وارد شود، برای حفظ تعادل، یک الکترون از طرف دیگر خارج میشود و بدین ترتیب جریان الکتریسیته انتقال میابد.

۷۰۶. ساختمان های ناقص

در قسمت قبلی بلورهای ایده آل مورد بحث قرار گرفت، یک بلور ایده آل آن است که بطور کامل با سلول واحد توضیح داده شود و هیچگونه نقصی در ساختمان شبکه آن وجود نداشته باشد. ولی تعداد معدودی از بلورها کامل هستند و بسیاری از آنها نوعی از نقص شبکه ای دارند. یکی از این نقص ها، وجود محل های اشغال نشده در شبکه است مثلاً در NaCl بعضی از یون های سدیم و یون های کلر جایشان در الگوی منظم خالی است. شکل a ۱-۷. یک نقص دیگر شبکه بین شبکه ای است و از قرار گرفتن اتم ها در محل های بین نقاط شبکه بدست میآید در برومید منقره بعضی از یون های Ag^+

هنگامیکه یک نمونه گاز سرد شود و یا متراکم گردد مایع میشود. در طی این عملیات، مولکول‌های گاز که دور از یکدیگر قرار گرفته‌اند، به هم نزدیک شده و در نتیجه نیروهای جاذبه موثرتر میشوند، مولکول‌ها به یکدیگر نزدیک تر شده و به شکل مایع به ته ظرف می‌روند. خصوصیات عمومی مایعات چیست و بوسیله تئوری جنبشی چگونه میتوان آنها را جابگو بود؟

" مایعات عملاً غیر قابل تراکم هستند". برخلاف گازها و مانند جامدات، حجم یک مایع با تغییر فشار، تغییر چندانی نمی‌کند. تئوری جنبشی اینطور جابگو می‌باشد، چون در یک مایع، فضای خالی بین مولکول‌ها، به حداقل کاهش یافته است هرگونه سعی که برای تراکم مایع بکار رود، با مقاومتی که نتیجه دفع ابرالکترونی یک مولکول، توسط ابرالکترونی مولکول مجاور است، روبرو میشود.

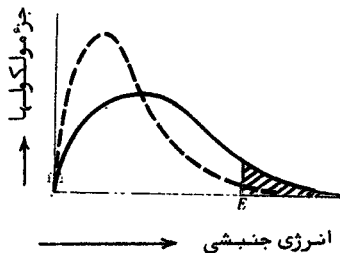
" مایعات حجم خود را حفظ میکنند". حجم یک مایع ارتباطی به شکل و اندازه ظرف ندارد. یک نمونه ۱۰ میلی لیتری مایع، چه در یک بشر کوچک قرار بگیرد، چه در یک بالن بزرگ، فقط ۱۰ میلی لیتر حجم را اشغال میکند. در حالیکه گازها حجم خودشان را حفظ نمی‌کنند، چون مولکول‌ها در حالت گازی مستقل از یکدیگر بوده و در هر فضایی که در اختیارشان قرار بگیرد حرکت میکنند. ولی مولکول‌ها در حالت مایع به یکدیگر نزدیک هستند و نیروهای جاذبه بین آنها زیاد است و کنار هم نگهداشته میشوند

" مایعات شکل بخصوصی ندارند". یک نمونه مایع، شکل ته ظرفی را که در آن قرار دارد بخود می‌گیرد. تئوری جنبشی این خصوصیت را اینطور توضیح میدهد—مولکول‌ها محل ثابتی ندارند و آزادند که روی یکدیگر بلغزند تا اینکه محل‌هایی را اشغال کنند که پائین‌ترین انرژی پتانسیل را داشته باشد. در روی زمین، نیروی جاذبه، نمونه مایع را به ته ظرف میکشاند.

" مایعات به‌کندی منتشر میشوند . اگر یک قطره جوهر را با دقت در آب بریزیم ، ابتدا حدود مشخصی بین جوهر و آب دیده می‌شود و نه‌ایتا " رنگ در تمام آب پخش می‌شود . درگاه‌ها پدیده‌انتشار با سرعت خیلی بیشتری صورت می‌گیرد . انتشار به این دلیل صورت می‌گیرد که مولکول‌ها دارای انرژی جنبشی بوده‌ و از یک نقطه به نقطه دیگر حرکت می‌کنند . در مایعات ، مولکول‌ها قبل از این که خیلی دور بروند به مولکول‌های مجاور برخورد می‌کنند و نه‌ایتا " یک مولکول مایع در رفتن از یک طرف ظرف به طرف دیگر با میلیون‌ها برخورد مواجه می‌شود . در حالی که یک گاز در فضای حرکت می‌کند کسه اکثراً " خالی است و به سرعت منتشر می‌شوند .

" مایعات تبخیر می‌شوند " . با وجودی که مولکول‌ها در حالت مایع به وسیله نیروهای جاذبه به یکدیگر نگه‌داشته شده‌اند ولی شواهدی وجود دارد که نشان می‌دهد امکان فرار مولکول‌ها از یک ظرف رو با وجود دارد .

مولکول‌هایی که انرژی جنبشی کافی برای غلبه به نیروهای جاذبه بیسیان مولکولی داشته باشند ، می‌توانند از مایع فرار کرده و به فاز گازی بروند . تمام مولکول‌های یک مجموعه ، انرژی جنبشی یکسان ندارند و دائماً در برخوردها تبادل انرژی صورت می‌گیرد . ممکن است هم‌زمان دو یا چند مولکول با یک مولکول سومی برخورد نمایند . این مولکول سوم در اثر این برخوردها انرژی جنبشی اضافی پیدا می‌کند و مقدار انرژی آن از انرژی جنبشی متوسط بیشتر می‌شود ، اگر این مولکول در نزدیکی سطح مایع باشد ، ممکن است بتواند بر نیروهای جاذبه مولکول‌های مجاور غلبه نموده و به فاز گازی برود . شکل ۱۱-۷ توزیع انرژی مولکول‌های یک مایع را در یک دمای معین نشان می‌دهد .



ش . ۱۱-۷ . توزیع انرژی در یک مایع

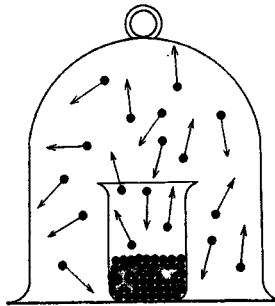
E حداقل انرژی موردنیاز برای غلبه بر نیروهای جاذبه و فرار از حالت مایع است. تمام مولکول‌هایی که در قسمت‌ها شورزده زیر منحنی هستند این مقدار انرژی را داشته‌اند و اگر در نزدیکی سطح مایع قرار بگیرند، امکان فرار دارند. اگر این مولکول‌های پراکنده انرژی مایع را ترک کنند، انرژی جنبشی متوسط مولکول‌هایی که در ظرف باقی میمانند، پائین می‌آید. چون هر مولکولی که فرار میکند انرژی که همراه خود میبرد، بیشتر از انرژی جنبشی متوسط است. در نتیجه با پائین آمدن انرژی جنبشی متوسط، دمای مایع پائین می‌آید. به همین جهت است که تبخیر با سرد شدن همراه است.

اگر در یک ظرف عایق نشده رو با ز قرار بگیرد، مثل یک بشر، با وجودی که مایع تبخیر می‌شود ولی دمای آن خیلی پائین نمی‌رود چون جریان گرما از محیط خارج به طرف مایع می‌رود و اگر سرعت تبخیر زیاد نباشد، این جریان گرما میتواند کاهش انرژی مولکول‌ها را جبران بنماید و در نتیجه دمای مایع نزدیک به دمای اطاق میماند، ولی هرگاه تبخیر در یک ظرف رو با ز عایق شده صورت بگیرد، چون جریان گرما از محیط خارج به طرف مایع کند شده است، دمای مایع پائین می‌آید. در نتیجه میزان انرژی جنبشی متوسط مولکول‌ها کاهش پیدا کرده و سرعت تبخیر کم می‌شود. هر قدر دمای پائین تر رود، منحنی توزیع انرژی جنبشی به طرف چپ حرکت میکند.

منحنی خط چین شکل ۱۱-۷، با پائین آمدن دما جزئی از مولکول‌ها که پسر انرژی هستند، کاهش می‌یابد و سرعت تبخیر کم می‌شود. با لافره دما ثابت می‌شود ولی این دما ممکن است خیلی پائین تر از دمای اولیه باشد، حتی هوای مایع، که بی نهایت فرار است، در یک ظرف رو با ز عایق، ساعت‌ها در 0°C -۱۹۰ میماند.

با افزایش دمای مایع، سرعت تبخیر زیاد می‌شود، چون با افزایش دما، انرژی جنبشی متوسط مولکول‌ها زیادتر شده و تعداد بیشتری از مولکول‌ها، انرژی کافی برای فرار به فاز گازی را پیدا میکنند.

اگر روی بشری که در آن مایعی وجود دارد در حال تبخیر است، یک سرپوش قرار دهیم، مثل شکل ۱۲-۷، سطح مایع درون بشر شروع به پائین آمدن می‌کند ولی سپس، ثابت میماند.



ش ۱۲-۷ تبخیر در یک فضای محبوس

این پدیده را میتوان اینطور توضیح داد که: مولکول‌ها از سطح مایع به فضا گازی یا فاز بخار فرار می‌کنند، پس از فرار در یک فضای محدود محبوس میشوند و چون حرکت مولکول‌ها نامنظم است شانس با زگشت آنها به مایع زیاد است. هر چه آزمایش بیشتر طول بکشد، شانس با زگشت مولکول‌ها بیشتر است، نهایتاً "موقعیتی به دست می‌آید که در آن وضعیت با زگشت مولکول‌ها به فاز مایع با همان سرعتی صورت می‌گیرد که مولکول‌های دیگر، مایع را ترک می‌کنند. در این لحظه دیگر سطح مایع پائین نمی‌آید، چون تعداد مولکول‌های که در یک ثانیه تبخیر میشوند، درست معادل مولکول‌هایی است که در یک ثانیه به ظرف بازمی‌گردند.

موقعیتی که در آن سرعت‌های دو تغییر متقابل، دقیقاً با هم برابر است، حالت تعادل نامیده میشود. با وجودی که سیستم در حالت سکون نیست ولی هیچ تغییر خاصی صورت نمی‌گیرد. سطح مایع درون بشر، ثابت میماند. غلظت مولکول‌ها در بخاری که روی مایع قرار دارد، ثابت است. یک مولکول قسمتی از وقت خود را در فضا و

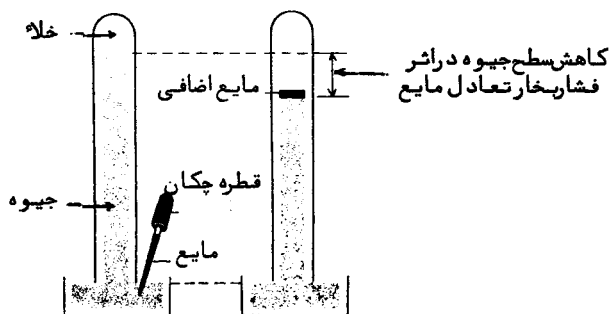
قسمتی را در فضا زبخت میگذرانند. هنگامی که یک مولکول از فضا زبخت به فاز گازی می‌رود، یک مولکول دیگر از فضا زبخت می‌رود و باعث می‌شود که تعداد مولکول‌ها در هر فضا زبخت بماند.

مولکول‌هایی که در فضا زبخت هستند، فشار وارد می‌آورند. در حالت تعادل، این فشار برای هر ما بع در یک دمای معین، مقدار مشخصی است و بعنوان فشار بخار تعادل معروف است. و همانطور که از نامش پیداست، فشاری است که بوسیله بخار وارد می‌آید، هنگامی که بخار با ما بع خود در حالت تعادل باشد، میزان فشار بخار به ما بعیت ما بع و دما بستگی دارد.

ما بعیت ما بع از این نظر موثر است که، بین مولکول‌های هر ما بع، نیروی جاذبه معینی وجود دارد، مولکول‌هایی که نیروی جاذبه بین آنها زیاد است، تمایل آنها برای فرار به فضا زبخت کم است. در چنین ما بعی فشار بخار تعادل پائین است، چون تعداد مولکول‌ها در فضا زبخت کم است. ولی ما بعاتی که بین مولکول‌ها پتانسیل نیروی جاذبه کمتری وجود دارد، تمایل زیادی برای فرار داشته و در نتیجه فشار بخار تعادل برای آنها زیادتر است.

دما از این نظر موثر است که، از دما باعث بالا رفتن انرژی جنبشی متوسط مولکول‌ها می‌گردد و تعداد مولکول‌هایی که پتانسیل فرار دارند، بیشتر می‌شود، به همین دلیل فشار بخار تعادل بیشتر می‌شود.

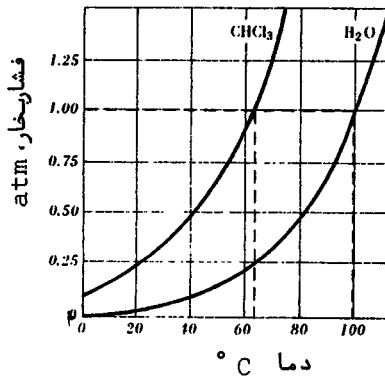
وسایل مختلفی برای اندازه‌گیری فشار بخار تعادل وجود دارد. یکی از این وسایل در شکل ۱۳-۷ نشان داده شده است. چنانچه مشاهده می‌کنید، از یک با رومتر تشکیل شده است که اختلاف دوسطح جیوه، فشار را تمسفر نشان می‌دهد. به کمک یک قطره‌چکان، یک قطره ما بع درون جیوه داخل لوله میریزیم، این قطره بدلیل دارا بودن دانسیته کمتر روی جیوه می‌ایستد (دانسیته ما بعات از دانسیته جیوه کمتر است)



ش . ۱۳-۷ اندازه گیری فشار بخار

مقداری از مایع بخار شده و سیستم به حالت تعادل میرسد ، فشار بخار مایع با عت پایین آمدن سطح جیوه درون لوله میشود . اختلاف دو سطح جیوه (حدی که سطح جیوه پایین می آید) . یک اندازه کمی از فشار بخار مایع است . در 20°C فشار بخار آب $17/5$ میلی متر جیوه است که معادل $0/023 \text{ atm}$ می باشد و فشار بخار کلروفرم CHCl_3 برابر 160 میلی متر جیوه معادل $0/21 \text{ atm}$ است . مقادیر فشار بخار تعادل فرار مولکول های مایعات مختلف را نشان میدهد . در آب ، نیروهای جاذبه بین مولکولی ، ظاهراً " زیاد است به همین دلیل مولکول های کمتری فرار میکنند . در کلروفرم ، نیروهای جاذبه بین مولکول ها کوچک است به همین دلیل به سرعت تبخیر شده و فشار بخار بالا ، دارد . (160 میلی متر جیوه در مقایسه با $17/5$ میلی متر جیوه)

با تکرار آزمایش بالا ، در دما های مختلف ، میتوان منحنی تغییرات فشار بخار را بر حسب دما رسم نمود . تغییرات فشار بخار آب و کلروفرم با دما در شکل ۱۴-۷ ، نشان داده شده است . محور عمودی نمایانگر فشار بخار و محور افقی تغییرات دما را نشان میدهد .



ش . ۱۴-۷ تغییرات فشار بخار با دما

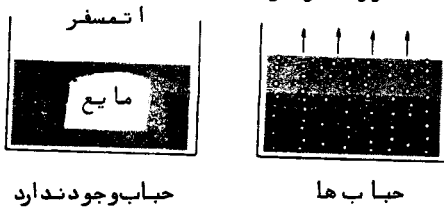
با بالا رفتن دما ، فشار بخار زیادتر میشود ، این از دما تا ابتدا آهسته تر و بعد سریع تر میشود ، بطوریکه در دما های بالا ، با لافتن فشار بخار ، تقریباً " عمودی " است . این منحنی تادمای بحرانی ادامه پیدا میکند ولی بالاتر از دمای بحرانی نمی رود ، چون در دما های بالاتر از دمای بحرانی ، مایع وجود ندارد . فشار بخار نیز در دمای بحرانی برابر فشار بخار بحرانی است .

۷۰۱۰ . نقطه جوش

جوشیدن ، یک مورد خاص از تبخیر است و عبور سریع مایع به حالت بخار توسط سیل تشکیل حباب ها* است . هر مایع در یک دمای بخصوصی میجوشد که به آن نقطه جوش (b.p) گویند . در این دما ، فشار بخار مایع دقیقاً " برابر فشار موشرا تمسفر است . در این دما فشار بخار مایع به اندازه کافی زیاد است و میتواند تا تمسفر را کنار زده و جابرای حباب های بخار داخل مایع باز میکند . شکل ۱۵-۷ .

* وقتی آب را در یک ظرف رو با ز حرارت دهیم ، معمولاً " با گرم شدن آب ، حباب های کوچکی تشکیل میشود . تشکیل این حباب های کوچک بدلیل بیرون راندن هوای محلول در آب است ، و نباید آنرا با جوشیدن اشتباه کرد .

اتمسفرا کنار میزند



ش. ۱۵-۷ هنگامی در جوشیدن حباب تشکیل میشود که فشار بخار مایع از فشار اتمسفر زیادتر شود.

بطور کلی، اگر دنیای زیر آورده شود، هر مولکول میتواند بخار شود. باید انرژی جنبشی کافی داشته و به مرز بین مایع-بخار نزدیک باشد. در نقطه جوش، حبابها مرز مایع-بخار را تا حدود زیادی توسعه میدهند. هر گرمی اضافی که در نقطه جوش به مایع داده شود، به مولکولهای بیشتری انرژی لازم برای فرار میدهد. انرژی جنبشی متوسط مولکولهای باقیمانده در مایع، زیادتر نمی شود به همین دلیل، دمای یک مایع خالص در حال جوش، ثابت میماند.

نقطه جوش هر مایع به فشار اتمسفر بستگی دارد. اگر فشار اتمسفر، 0.921 atm باشد، آب در 97.7°C میجوشد، در یک اتمسفر، در 100 درجه میجوشد. برای اینکه مبهم نباشد، یک نقطه جوش نرمال و یا استاندارد لازم است. نقطه جوش نرمال، دمایی است که در آن فشار بخار مایع معادل یک اتمسفر استاندارد باشد (760 میلیمتر جیوه). این همان نقطه جوشی است که معمولاً در کتابها داده میشود و میتوان آنرا از روی منحنی فشار بخار بدست آورد. چنانچه در شکل ۱۴-۷ نشان داده شده است دمایی که در آن فشار بخار H_2O برابر فشار اتمسفر (760 میلی متر جیوه) است 100°C و برای کلروفورم این دما معادل 61°C است.

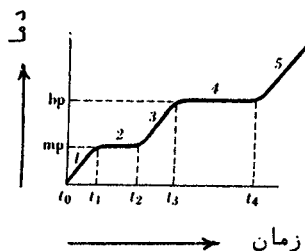
بطور کلی، هر قدر نقطه جوش بالاتر باشد، نشان میدهد که نیروهای جاذبه بین مولکولهای مایع بیشتر است. تجربه نشان داده است که در یک سری ترکیبات مشابه،

مانند C_2H_6 ، CH_4 ، C_3H_8 ، نقطه جوش نرمال، با افزایش وزن مولکولی زیاد می‌شود. یک توضیح منطقی این است که مولکول هر قدر سنگین تر باشد، نسبت به مولکول سبک تر، تعداد الکترون بیشتری دارد و در نتیجه نیروی جاذبه بین مولکول‌های سنگین تر بیشتر است.

۷.۱۱. منحنی حرارت دادن

وقتی به یک جسم ما مد حرارت داده شود، جسم ما مد گرم می‌شود ولی هنگامی که به نقطه ذوب می‌رسد، با وجودی که حرارت دادن ادامه دارد، عمل ذوب شدن صورت می‌گیرد و جسم ما مد در یک دمای ثابت می‌ماند. پدیده مشابه در نقطه جوش نیز مشاهده می‌شود. افزایش گرما به یک مایع در حال جوش، دمای آن را بالا نمی‌برد، بلکه این گرمای اضافی صرف تبدیل مایع به گاز می‌گردد.

چرا در بعضی دماها، افزایش گرما منجر به بالا رفتن دمای جسم می‌شود، ولی در بعضی دماهای دیگر اینطور نیست؟ برای جواب به این سؤال باید مسئله کلی افزایش حرارت به یک جسم را مطالعه کنیم. از یک جسم ما مد دمای صفر مطلق شروع می‌کنیم، آنرا ذوب نموده و مایع بدست می‌آوریم، نهایتاً با جوشاندن به حالت گازی می‌رسیم. تغییرات دما که همراه با تغییرات حالت است در شکل ۷-۱۶ نشان داده شده است.



ش . ۷-۱۶ منحنی حرارت دادن

این منحنی را منحنی حرارت دادن گویند و مربوط به افزایش یکنواخت حرارت

به یک ماده میباید. چون گرما با سرعت ثابتی افزایش مییابد، فاصله‌ای که روی محور زمان است، معیاری از مقدار حرارت داده شده میباید. از زمان t_0 شروع می‌کنیم که دما صفر مطلق است. ببینیم که برای اتم‌ها و یا مولکول‌های یک ماده بلورین چه اتفاقی می‌افتد؟

با افزایش گرما، هر ذره حول نقاط شبکه فضائی نوسان میکند، هر قدر گرما بیشتر شود، این نوسان شدیدتر است ولی چون این نوسانات خیلی کوچک است، هیچ تغییری در جسم‌ها مدید نمی‌شود، به تدریج با افزایش گرما، حرکت ذرات بیشتر میشود (انرژی جنبشی متوسط مولکول‌ها بیشتر میشود) و بلور نظم خود را از دست میدهد. دما در طول قسمت ۱ بالا میرود. این افزایش گرما تا نقطه ذوب ادامه پیدا میکند. در نقطه ذوب، نوسان ذرات به قدری شدید است که هر گامی اضافی، باعث شل شدن نیروهای اتصال بین ذرات مجاور، میگردد در نتیجه از زمان t_1 تا t_2 (در طول قسمت ۲ منحنی) حرارت اضافه شده، باعث بالا رفتن انرژی جنبشی مولکول‌ها نمی‌شود، بلکه انرژی پتانسیل ذرات را بالا میبرد. انرژی پتانسیل بالا رفته است چون کار انجام شده است. کار انجام شده مقابله با نیروهای جاذبه است. در این دوره چون هیچ تغییری در انرژی جنبشی متوسط صورت نمی‌گیرد، دمای جسم ثابت میماند از t_1 تا t_2 مقدار جسم‌ها مدب‌تدریج کاهش یافته و مقدار مایع افزایش مییابد. دمائی که در آن جسم‌ها مدوما یع‌هر دو وجود دارند، نقطه ذوب جسم‌ها میدهند.

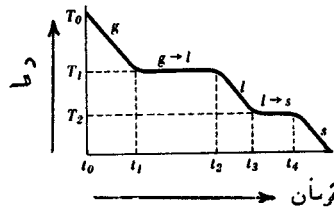
بالاخره در زمان t_2 مقدار گرما برای شکستن تمام ساختمان بلورین کافی بوده و تمام جسم‌ها یع شده است. در طول قسمت ۳ منحنی، حرارت اضافی باعث افزایش انرژی جنبشی ذرات مایع میگردد و دمای مایع بالا میرود و این افزایش دما تا نقطه جوش ادامه پیدا میکند. در نقطه جوش، گرمای گرفته شده صرف غلبه بر نیروهای جاذبه موجود بین مولکول‌های مجاور مایع میشود و در طول قسمت ۴ منحنی، حرارت اضافی فقط انرژی پتانسیل ذرات را بالا میبرد و هیچ تغییری در انرژی جنبشی متوسط مولکول‌ها دیده نمی‌شود. از زمان t_3 تا t_4 مایع به گاز تبدیل میشود و نهایتاً هنگامی که تمام مایع به گاز تبدیل شد، حرارت اضافی باز، انرژی جنبشی مولکول‌ها را

با لامیبردو هما‌نطور که در قسمت ۵ منحنی نشان داده شده است دمای گاز با لامیبردو .

۷.۱۲. منحنی سردکردن

منحنی سردکردن را میتوان با کاهش یکنواخت حرارت یک جسم خالص گازی

شکل بدست آورد . شکل ۱۷-۷ منحنی تغییرات دما را بر حسب زمان نشان میدهد .



ش. ۱۷-۷ منحنی سردکردن

چنانچه از یک جسم گازی شکل، بطور یکنواخت حرارت گرفته شود، دمای آن در طول

خط g پائین می‌آید. در طول این مدت، انرژی جنبشی متوسط ذرات گاز با یکدیگر

شود تا جبران گرمای گرفته شده را بنماید. انرژی جنبشی ذرات آنقدر پائین می‌آید و

حرکت ذرات آنقدر کند می‌شود تا نیروهای جاذبه موثر می‌شوند.

در زمان t_1 به هم پیوستن ذرات شروع شده و مایع تشکیل می‌گردد. در عمل مایع

شدن، ذرات محیط گازی را ترک نموده و به حالت مایع وارد می‌شوند. چون بردن یک ذره

از حالت مایع به حالت گازی احتیاج به گرفتن انرژی دارد، عمل معکوس یعنی رفتن

یک ذره از حالت گازی به حالت مایع، انرژی آزاد می‌کند. کاهش انرژی پتانسیل در

اشتراک، مقداری حرارت ایجاد می‌نماید که این حرارت آزاد شده، حرارت گرفته شده

شده از ماده را جبران می‌کند. به همین دلیل در عمل مایع شدن دمای جسم پائین نمی‌آید

و بطور متوسط، حرکت ذرات کاهش پیدا نمی‌کند، در نتیجه گاز مایع هر دو در یک دمای

یکسان هستند و انرژی جنبشی متوسط ذرات در هر دو فازی یکسان است. از زمان t_1 تا

t_2 دما ثابت میماند. دمای T_1 دمای تراکم یا مایع شدن است.

در زمان t_2 تمام ذرات گاز، به حالت مایع متراکم شده اند، اگر گرفتن انرژی از سیستم ادامه پیدا کند، باعث میشود که ذرات با سرعت کمتری حرکت کنند و چون میزان انرژی جنبشی متوسط کاهش مییابد، دما در طول خط 1 پائین میآید و این کاهش دما تا t_3 ادامه پیدا میکند، تا زمانی که مایع به جامد تبدیل گردد.

همچنانکه ذرات در محل های مناسبی که برای تشکیل ساختار بلور لازم است، قرار میگیرند انرژی پتانسیل آنها پائین میآید و انرژی آزاد میشود. انرژی آزاد شده، حرارت گرفته شده از جسم را جبران میکند. در طول عمل بلور شدن، انرژی جنبشی متوسط ثابت میماند. در T_2 که دمای بلور شدن است، حرکت ذرات در جامد، آهسته تر از حرکت آنها در مایع نیست، اما این حرکت محدودتر است. از زمان t_3 تا t_4 دمای جسم ثابت میماند تا این که تمام مایع به جامد تبدیل شود. هنگامی که تمام ذرات در ساختار بلورین جا گرفتند، اگر گرفتن انرژی از سیستم ادامه پیدا کند، باعث پائین آمدن دمای جسم میشود، همانطور که در قسمت S منحنی نشان داده شده است

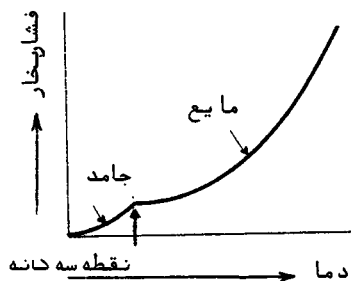
منحنی سرد کردن درست برعکس منحنی حرارت دادن است. دمائی که در آن گاز به مایع تبدیل میشود، (نقطه مایع شدن) درست همان دمائی است که در آن مایع به جامد تبدیل میشود (نقطه جوش) بطور مشابه، دمائی که در آن مایع به جامد تبدیل میشود (نقطه انجماد)، درست همان دمائی است که جامد به مایع تبدیل میشود (نقطه ذوب).

۷۰۱۳. فشار بخار جامدات

مانند مایعات، ذرات یک جامد نیز میتوانند به فاز بخار فرار کنند و باعث ایجاد فشار گردند. در یک جامد نیز تمام ذرات، انرژی یکسان ندارند. توزیع انرژی بصورتی است که بیشتر ذرات دارای انرژی متوسط هستند، بعضی از ذرات کمتر از

انرژی متوسط انرژی دارند و انرژی تعداد کمی از ذرات بیشتر از انرژی متوسط است. در هر لحظه، اگر ذراتی که انرژی آنها بیشتر از انرژی متوسط است، نزدیک به سطح جسم باشند، میتوانند بر نیروهای جاذبه ذرات مجاور غلبه کرده و به فاز گازی بروند. اگر جسم جامد در یک ظرف سربسته محبوس شود، نهایتاً "بین ذراتی که در فاز بخار هستند و ذرات جامد یک تعادل برقرار میشود در این حالت، سرعت فرار مولکول ها به فاز بخار مساوی سرعت بازگشت مولکول ها از فاز بخار به جامد است. فشار وارده، در این وضعیت را فشار بخار تعادل گویند و یکی از خصوصیات مشخصه جامدات است. چون تمایل به فرار ذرات، به میزان نیروهای جاذبه بین مولکولی بستگی دارد، فشار بخار یک بلور مولکولی مثل کافور، که بین مولکول ها نیروی جاذبه بزرگی وجود ندارد، بیشتر از فشار بخار یک بلور یونی مثل NaCl که در آن نیروهای اتصال بزرگ تر است، می باشد.

فشار بخار جامدات به دما نیز بستگی دارد، هر قدر دما بالاتر باشد ذرات پرنرژی تر بوده و با سهولت بیشتری میتوانند فرار کنند. هر قدر ذرات بیشتر به فاز بخار وارد شوند، فشار بخار بیشتر میشود. شکل ۷-۱۸ تغییرات فشار بخار یک جسم را با تغییر دما نشان میدهد.



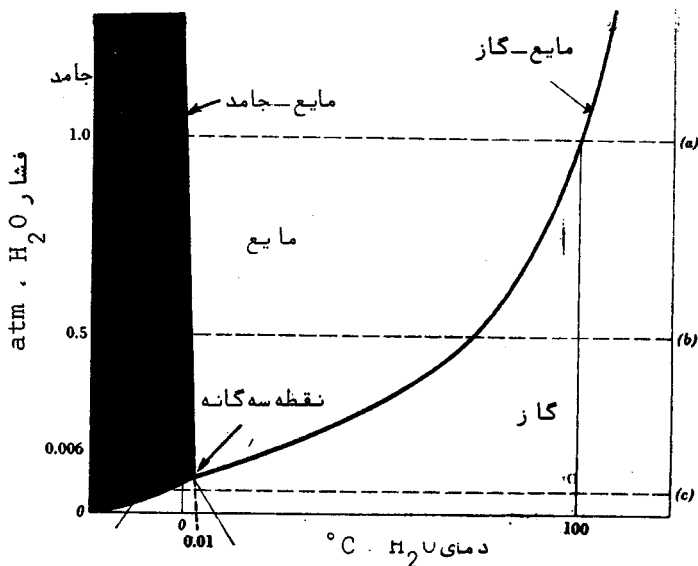
ش. ۷-۱۸ تغییرات فشار بخار بر حسب دما

در صفر مطلق، ذرات جامد هیچگونه تمایلی برای فرار نداشته و فشار بخار صفر است. با بالا رفتن دما، فشار بخار نیز بالا میرود. در تمام این نقاط که با جامد نشان

داده شده ، بخار با جامد در حال تعادل است . در بالاتر از نقطه ذوب ، فشار بخار مربوط به مایع میشود . نقطه تلاقی منحنی های فشار بخار جامد و مایع را نقطه سه گانه گویند (triple - point) در این نقطه فشار بخار جامد با فشار بخار مایع است و همزمان بین جامد و گاز ، مایع و گاز و جامد و مایع تعادل برقرار است ، نقطه سه گانه یکی از خصوصیات مشخصه اجسام است و به ماهیت نیروهای جاذبه بین ذرات جسم بستگی دارد . برای آب این نقطه سه گانه 0.01°C است و فشار بخار نقطه سه گانه 0.006 atm است . باید توجه داشت که دمای نقطه سه گانه آب با نقطه ذوب نرمال آن که 0°C است فرق دارد . این اختلاف به این دلیل است که نقطه ذوب نرمال نقطه ذوب در فشار یک اتمسفر است در حالی که در نقطه سه گانه ، فشار وارده فقط فشار بخار ماده است .

۷.۱۴. نمودار فازها

تغییر حالت هر جسم (جامد ، مایع ، بخار) بعنوان تابعی از فشار و دما را بطور خلاصه با یک دیاگرام به نام نمودار فاز میتوان نشان داد . شکل ۷-۱۹ دیاگرام فاز H_2O را نشان میدهد . در این شکل ، سه ناحیه مشخص وجود دارد ، تمام نقاطی که در هر ناحیه قرار گرفته ، ماده را در آن حالت نشان میدهند .



خطوطی که هر ناحیه را جدا میکند، خطوط تعادل است. در نقاط روی هر خط، ماده در حالت تعادل بین دو فاز است. محل تلاقی این خطوط، نقطه سه گانه است که در آن هر سه فاز در حالت تعادل هستند.

مهمترین نکته در نمودار فاز H_2O ، این است که با بالا رفتن فشار، شیب خط "جامد-مایع" به طرف چپ می‌رود. این وضعیت غیر عادی است و تنها در مورد چند ماده، آنتیموان، بیسموت و آب مشاهده شده است. در این موارد، با بالا رفتن فشار دمائی که در آن، مایع و جامد در حالت تعادل با یکدیگرند، پائین می‌آید. نقطه ذوب $\frac{0.01}{atm}$ درجه کاهش پیدا میکند.

7.1* شکل بلور فلز پتاسیم مکعبی وبا وجوه مرکز دار میباشد. اگر طول سلول واحد 0.574 نانومتر باشد کوتاه ترین فاصله بین دو مرکز پتاسیم چقدر است .

* * *

7.2- فلز مس ساختمان مکعبی با وجوه مرکز پردازد. طول هر سلول واحد مساوی 0.361 نانومتر است اگر یون های مس در طول قطر هر وجه با یکدیگر مماس باشند شعاع ظاهری یون مس چقدر است ؟

* * *

7.3* ساده ترین فرمول یک جامد که سلول واحد آن دارای یک اتم A دز هر گوشه مکعب یک اتم B در مرکز هر وجه و یک اتم C در مرکز مکعب میباشند چیست ؟

* * *

7.4- عنصر پتاسیم، بدو ترکیب IK را در نظر بگیرید. تعیین کنید (a واحد = ها ئی که گوشه های شبکه را اشغال کرده اند. (b نیروئی که شبکه را بهم نگه داشته (c خصوصیات که هر جامد را می باشد.

* * *

7.5* دانسیته NaCl جامد $2.165 \frac{g}{cm^3}$ و فاصله بین مرکز در یون Na^+ و Cl^- برابر با 0.2819 نانومتر است .

(a) ضلع مکعب حاوی یک مول NaCl را محاسبه کنید
(b) در طول یک ضلع مکعب تعداد کل یونهای Na^+ و Cl^- را محاسبه کنید.
(c) عدد آوگا درورا محاسبه نمائید .

* * *

7.6- در یک زمان معین در یک نمونه مایع توزیع انرژی جنبشی بقرار زیر است : 25% ملکول ها 0.3 واحد، 40% ملکول ها 0.5 واحد، 15% ملکول ها 1 واحد، 9% ملکول ها 1.25 واحد، 6% ملکول ها 1.5 واحد، 3% ملکول ها 1.9 واحد، 2% ملکول ها 2.6 واحد.

- (a) این توزیع را با منحنی نشان دهید .
- (b) متوسط انرژی جنبشی ملکول ها را محاسبه کنید .
- (c) فرض کنید که ملکول های که 1.9 واحد و 2.6 واحد انرژی دارند میتوانند به فاز بخار بروند . متوسط انرژی جنبشی ملکول های با قیما نده چقدر است ؟

* * *

* 7.7- خاصیت جذب سطحی کربن بدلیل سطح زیاد و ظرفیت غیر اشباع اتمهای کربن موجود در سطح است برای یک نمونه ذغال که سطح تماس آن $100 \text{ m}^2/\text{g}$ است . تعیین کنید چه جزئی از اتمهای کربن در سطح هستند . (قطرات کربن 0.15 نانومتر و هراتم بطور متوسط 2.3×10^{-2} نانومتر مربع را اشغال میکند) .

* * *

* 7.8- در یک اتاق با ارتفاع 2.6 متر و با سطح 20 متر مربع . درجه 25 درجه سانتی گراد چه وزنی از آب با یدریخته شود تا رطوبت 100% باشد . فشار بخار آب در 25 درجه 0.3136 اتمسفر است .

* * *

* 7.9- نقطه جوش HF 19.9 درجه و نقطه جوش HCl 85 درجه سانتی گراد است در حالیکه نقطه جوش F_2 188- درجه پائین تر از نقطه جوش Cl_2 که 34- درجه سانتی گراد است میباشد . علت را توضیح دهید .

* * *

* 7.10- یک مول طلا جامد را در نظر بگیرید . دانسیته آن 19.3 g/cm^3 است . اگر ملکول طلا بفرم مکعب باشد :

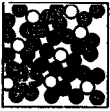
- (a) سطح آن چقدر است ؟ (b) اگر طلا بصورت مکعب های ریزه ضلع 10 نانومتر ساخته شود سطح آن چقدر میشود ؟ (c) در هر مکعب کوچک چند اتم طلا وجود دارد ؟

* * *

* 7.11- اگر بتوان اندازه یک ملکول بزرگ را با دقت کافی اندازه گرفت از این اندازه میتوان برای تعیین عدد آوگا درواستفاده نمود بشرط آن که سه
دا نسیتته مشخص باشد .

فرض کنید که شعاع ملکول هموگلوبین 3^{nm} است و جرم ملکولی هموگلوبین
66800 میباشد در صورتی که دا نسیتته آن $1^g/cm^3$ باشد عدد آوگا درورا
محاسبه کنید .

* * *



۸ در فصل های گذشته که حالات مختلف ماده (جامد ، مایع و گاز) ، مورد بحث قرار گرفت این حالات در مورد مواد خالص بررسی گردید . در عمل دائماً " با مخلوط ها سروکار داریم ، حال این سؤال پیش می آید که مخلوط کردن یک جزء دو چه تا ثیری دارد ؟

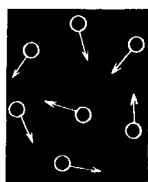
مخلوط را میتوان به هتروژن و هموژن دسته بندی نمود . یک مخلوط هتروژن از فازهای مجزا ، تشکیل میشود و خصوصیات مشاهده شده ، مجموع خصوصیات فازهای جداگانه است ، یک مخلوط هموژن یا " محلول " از یک فاز تشکیل میشود و ممکن است خصوصیات آن ، از چند جهت مهم با خصوصیات اجزاء جداگانه آن متفاوت باشد . محلولها به هر سه حالت جامد ، مایع و گاز میتوانند باشند و خواص آنها را از ترکیبات خالص خیلی زود تشخیص دادند . چون محلول ها در ذوب و یا تبخیر جزئی ، یک تفاوت اساسی با مواد خالص نشان میدهند . در یک ترکیب خالص ، با تغییر حالت یک قسمت از نمونه ، هیچگونه تغییری در ترکیب نمونه پدیدار نمی شود . در حالی که برای یک محلول ، اگر یک قسمت از نمونه تغییر حالت دهد ، ترکیب دو سیستم در حال تعادل ، باید دیگر متفاوت است . در یکی غلظت ماده A بیشتر است و در دیگری غلظت ماده B بیشتر است .

۸.۱. انواع محلول ها

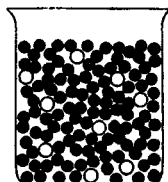
محلول ها که بعنوان مخلوط های هموژن از دو یا چند جزء میباشند ، میتوانند گازی ، مایع و یا جامد باشند .

محلول های گازی ، از حل کردن یک گاز در یک گاز دیگر بدست می آید و چون گازها به هرنسبتهی با یکدیگر مخلوط میشوند ، مخلوط گازها یکنواخت است . هوا یک محلول گازی است و تصویر جنبشی یک محلول گازی ، درست شبیه یک گاز خالص است فقط با این

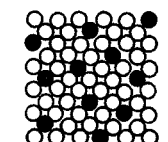
تفاوت که نوع مولکول ها متفاوت هستند . شکل a-۱ یک محلول گازی ، هلیوم و اکسیژن را نشان میدهد .



(a)



(b)



(c)

(a) گازی
(b) مایع
(c) جامد

ش . ۱-۱ انواع محلول ها

دایره های توپر ، مولکول های هلیوم و دایره های توخالی ، مولکول های اکسیژن را نشان میدهد و بطور ایده آل مولکول ها مستقل از یکدیگر حرکت میکنند .

محلول های مایع ، از حل کردن یک گاز ، یک مایع و یا یک جامد ، در یک مایع بدست می آید . شکل b-۱ یک محلول جامد-مایع ، شکر-آب را نشان میدهد . دایره های توپر ، مولکول های آب و دایره های توخالی مولکول های شکر را نشان میدهد . مولکولهای شکر ، بطور اتفاقی در سرتاسر محلول پخش شده اند .

محلول های جامد ، از جامدی تشکیل شده است که یک جزء بطور اتفاقی در مقیاس اتمی در آن پخش شده است . شکل c-۱ یک محلول جامد را نشان میدهد . مثلاً "آلیاژ برنج ، دایره های توخالی اتم های روی و دایره های توپر اتم های مس را نشان میدهد . مانند هر بلور دیگری ، گردآوری اتمها منظم است در حالیکه اشغال نقاط شبکه بوسیله نوع اتمها ، هیچگونه نظم و ترتیبی ندارد . محلول های جامد اهمیت زیاد برخوردارند چون گروه بزرگی از مواد دینام آلیاژها را تشکیل میدهند .

اجزاء تشکیل دهنده آلیاژ عناصری هستند که خصوصیات فلزی دارند ، سکه های

نقره ، محلول جامدی از مس در نقره است . باید خاطر نشان کرد که تمام آلیاژها محلولهای جامد نیستند ، مثلاً " بیسموت - کادمیم مخلوط هتروژنی است که شامل بلورهای ریز عناصر تشکیل دهنده میباشند . در بحث محلولها ، با دو اصطلاح سروکار داریم ، Solute (جسم حل شده) و Solvent (حلال) مادهای که مقدارش بیشتر است ، حلال و مادهای را که مقدارش کمتر است ، جسم حل شده گویند .

۰۸۰۲ . غلظت

چون محلولها ترکیب ثابتی ندارند ، نمیتوان آنها را با فرمولهای شیمیائی معینی نشان داد . به همین دلیل آنها را با مقدار نسبی جسم حل شده به حلال که به آن " غلظت محلول " گویند مشخص مینمایند .

غلظت خصوصیات محلولها را نشان میدهد مثلاً " شدت رنگ یک محلول رنگین ، و یا شیرینی یک محلول شکر مربوط به غلظت آنها است . یعنی فقط مقدار شکر ، تعیین کننده شیرینی محلول نیست ، بلکه نسبت شکر به آب و یا مقدار شکر با زاء یک مقدار معین آب ، تعیین کننده شیرینی محلول میباشد . غلظت محلولها بروشهای مختلف نشان داده میشود .

درصد جسم حل شده : محلولهای در صد اغلب مورد استفاده قرار میگیرند فقط با بدروشن شود که این درصد وزنی است یا حجمی . اگر درصد وزنی است ، که معمولاً اینطور است ، درصدی از وزن کل محلول را که مربوط به جسم حل شده است ، نشان میدهد ، مثلاً " محلول ۳٪ وزنی H_2O_2 نشان میدهد که از ۱۰۰ گرم محلول ، ۳ گرم H_2O_2 میباشد . درصد حجمی ، درصدی از حجم کل محلول را که بوسیله جسم حل شده اشغال شده است ، نشان میدهد مثلاً " الکل ۱۲٪ یعنی ۱۲ میلی لیتر الکل بعلاوه مقدار کافی حلال تا این که حجم نهائی محلول به ۱۰۰ میلی لیتر برسد .

مولاریته: مولاریته، تعداد مول های یک جسم حل شده را به ازاء یک لیتر محلول نشان میدهد و اغلب با M مشخص میشود. یک محلول ۶ مولار HCl را به صورت ۶/۰ M HCl نشان میدهند این محلول ۶ مول HCl و مقدار کافی آب برای بدست آوردن یک لیتر محلول دارد.

مولالیت: تعداد مول های یک جسم حل شده را به ازاء ۱۰۰۰ گرم حلال نشان میدهد و با m مشخص میشود. محلول ۶ مولال HCl را بصورت ۶/۰ m HCl نشان میدهند، این محلول را از افزایش ۶ مول HCl به ۱۰۰۰ گرم آب بدست میآورند.

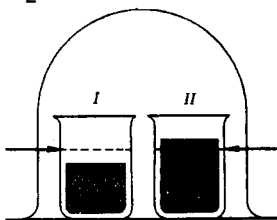
نرمالیت: یک واحد غلظت مخصوصی است که برای اسیدها، قلیاها و عوامل اکسیدکننده و احیاء کننده بکار میرود و تعداد اکی ولان جسم حل شده به ازاء یک لیتر محلول است و با N نشان داده میشود. یک اکی ولان اسید یک مول H^+ تولید میکند یک اکی ولان قلیا، یک مول H^+ میگیرد، یک اکی ولان ماده احیاء کننده، یک مول e^- تولید میکند و یک اکی ولان ماده اکسیدکننده یک مول e^- میگیرد. مثلاً "۰/۲۵ N پرمنگنات پتاسیم، دارای ۰/۲۵ اکی ولان پرمنگنات پتاسیم در یک لیتر است.

۸.۳. خصوصیات محلول ها

چگونه خصوصیات یک حلال، تحت تاثیر افزایش یک جسم حل شده قرار میگیرد؟ چگونه خصوصیات آب، با افزایش شکر، تغییر میکنند؟ فرض کنید که دو بشر داریم، در بشر I آب خالص و در بشر II محلول آب-شکر. این دو بشر را در زیر یک سرپوش شیشه‌ای قرار میدهیم. مانند شکل ۸-۲.

با گذشت زمان می بینیم که سطح آب در بشر I پائین میرود و سطح محلول در بشر II بالا میرود. مولکول های آب از حلال خالص، از طریق فاز بخار، به بشر II منتقل شده اند. این انتقال به این دلیل است که تمایل به فرار مولکول های H_2O

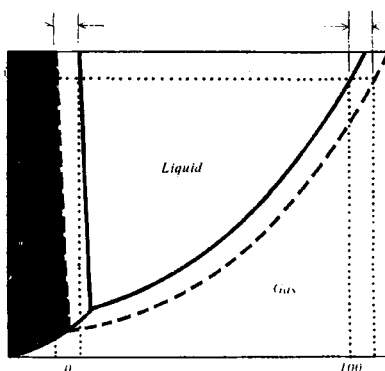
از آب خالص بیشتر از تمایل به فرار مولکول های H_2O از محلول آب-شکر است .



ش . ۲-۸ آزمایشی که نشان میدهد تمایل فرار مولکول های آب در I

بیشتر است از مولکولهای H_2O در محلول آب شکر II

یک تجربه دیگر که نشان میدهد ، اضافه کردن یک جسم به حلال ، باعث میشود که تمایل به فرار مولکول های حلال پائین بیاید ، پائین آمدن نقطه ذوب است . مثلاً " اگر شکر در آب اضافه شود ، باید محلول را تا زیر صفر درجه سرد کرد تا یخ تشکیل شود . در محلول های رقیق دیده شده که پائین آمدن نقطه ذوب و کاهش فشار بخار ، با غلظت جسم حل شده ، نسبت مستقیم دارد . این را آنجا ناشی میشود که با حل شدن یک جسم در یک حلال خالص ، غلظت نسبی مولکول های حلال کاهش پیدا میکنند . در محلول ۱۰۰٪ مولکولها ، مولکول های حلال نیستند ، به همین دلیل احتمال فرار آنها کمتر از وقتی است که ۱۰۰٪ مولکول ها ، مولکول های حلال هستند . در نتیجه چون غلظت حلال مورد نظر است ، ماهیت ذرات حل شده کمتر اهمیت دارد . شکل ۳-۸ اشرافزایش یک جزء غیر فرار را روی دیاگرام فاز H_2O نشان میدهد .



ش . ۳-۸ مقایسه دیاگرام فاز H_2O

خطوط پیوسته مربوط به H_2O خالص و خط چین، مربوط به محلول است. نکته قابل توجه این است که در تمام فشارها و دماها، فاز ما به وسیله یافتن است و همراه آن، فشار بخار آب، کاهش پیدا کرده است. به همین جهت در $100^\circ C$ دیگر فشار بخار آب معادل یک اتمسفر نیست، بلکه کمتر است و چون فشار بخار آب پائین آمده است، محلول دیگر در $100^\circ C$ نمی جوشد، بلکه در دمائی می جوشد که فشار بخار آن معادل با یک اتمسفر باشد. بطور مشابه نقطه انجماد نیز پائین آمده است.

بطور کلی، با لافتن نقطه جوش و پائین آمدن نقطه انجماد به ما هیت حلال و غلظت ذرات حل شده بستگی دارد. برای آب این مقادیر تعیین شده است. این مقادیر با زاویه و گاد و ذرات جسم حل شده در یک کیلوگرم آب عبارتند از: پائین آمدن نقطه انجماد به میزان $1/86^\circ C$ و با لافتن نقطه جوش به میزان $0/52^\circ C$ ، این مقادیر به ثابت های مولال معروف است چون غلظت جسم حل شده بر حسب واحد مولال بیان می شود. محلولی که در آن یک مول جسم در 1000 گرم آب حل شود، نقطه جوش آن $0/52^\circ C$ بالاتر از نقطه جوش آب خالص است و نقطه انجماد آن $1/86^\circ C$ پائین تر از نقطه انجماد آب خالص است. اگر در همین مقدار آب، ۲ برابر عدد آ و گاد و جسم حل نمائیم، نقطه جوش $0/52^\circ C \times 2$ و نقطه انجماد $1/86^\circ C \times 2$ تغییر می کند. در این امر، غلظت ذرات حل شده اهمیت دارنده ما هیت آنها، ممکن است ذرات حل شده، مولکول های خنثی و یا ذرات باردار باشند. از پائین آمدن نقطه انجماد و با لافتن نقطه جوش برای تعیین غلظت، اجزاء حل شده در یک حلال استفاده میشود. چون نقطه ذوب را با سهولت و دقت بیشتری میتوان اندازه گرفت. از این خصوصیت بیشتر استفاده میشود. از روی تعداد ذرات جسم حل شده و جرم آنها، جرم مولکولی جسم حل شده را میتوان تعیین نمود.

+xxxxxxx+x+x+x+x+x+x+

مثال ۱:

هنگامی که ۴۵ گرم گلوکز را در ۵۰۰ گرم آب حل کنیم، محلول در $0/93^\circ C$ منجمد میشود. (a) جرم مولکولی گلوکز چقدر است؟ (b) اگر ساده ترین فرمول آن CH_2O باشد، فرمول مولکولی گلوکز چیست؟

جرم مول جسم	جرم آب	پائین آمدن نقطه انجماد	
۱	۱۰۰۰	$1/86^\circ C$	$= \frac{0/93}{1/86} \text{ mol} / 1000 \text{ g } H_2O$
x	۵۰۰	$0/93$	

با $0.25 \text{ mol} / 500 \text{ g H}_2\text{O}$ یا $0.5 \text{ mol} / 1000 \text{ g H}_2\text{O}$

مول	۰/۲۵	
۴۵		
x	۱	$= \frac{45}{0.25} = 180 \text{ g}$

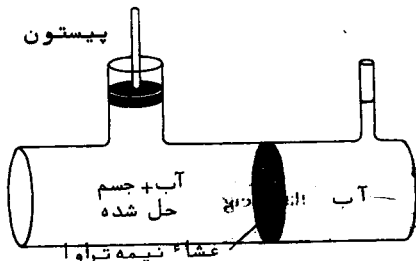
چون یک مول گلوکز ۱۸۰ گرم وزن دارد، بنا بر این جرم مولکولی گلوکز ۱۸۰ amu میباشد.

CH_2O = ساده ترین فرمول	وزن فرمولی = $12 + 2 + 16 = 30 \text{ amu}$
$(\text{CH}_2\text{O})_x$ = فرمول مولکولی	جرم مولکولی = 180 amu
$x = \frac{180}{30} = 6$	فرمول گلوکز = $(\text{CH}_2\text{O})_6 = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
+x+x+x+x+x+x+x+x+x+	

۰.۸۰۴ فشار اسمزی

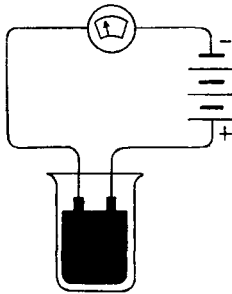
عملی را که در آن اجزاء یک محلول، از یک غشاء نفوذناپذیر، اسمزگویی می‌کنند. این غشاء‌ها را نیمه تراوا گویند و معمولاً "به یک نوع مولکول اجازه عبور میدهند و به مولکول‌های دیگری نمی‌دهند. دیواره سلول‌های یک مثال از این نوع غشاء‌ها است.

اگر در یک طرف یک غشاء نیمه تراوا، آب خالص و در طرف دیگر محلول آب - شکر داشته باشیم، چه اتفاقی می‌افتد؟ معمولاً در این نوع غشاء‌ها، منافذی است که به مولکول‌های کوچک ترا اجازه عبور میدهد ولی مانع از نفوذ مولکول‌های بزرگ تر میشود. در این حالت نیز آب از قسمت آب خالص بطرف محلول آب - شکر حرکت میکند. وارد کردن فشار اضافی به قسمت محلول، جهت جریان مولکول‌های آب معکوس می‌شود. فشار لازم برای مقابله با جریان آب را فشار اسمزی گویند. شکل ۴-۸ فشار اسمزی یک محلول را نشان میدهد



ش ۰.۸۰۴ یک وسیله برای نشان دادن فشار اسمزی

در موارد بسیاری، انحلال همراه با تفکیک مولکول های جسم حل شده، میباید. چون اجزاء تفکیک شده، معمولاً با الکتريکی دارند، به همین جهت با اندازه گیریهای الکتريکی میتوان نشان داد که عمل تفکیک صورت گرفته یا خیر. از حرکت ذرات باردار یا یون ها در محلول، یک جریان الکتريکی بوجود میآید. برای اندازه گیری قابلیت هدایت الکتريکی محلول ها میتوان نشان داد که انحلال همراه با تفکیک بوده است یا خیر. شکل ۵-۸ آزمایش تعیین قابلیت هدایت الکتريکی محلول ها را نشان میدهد.



ش. ۵-۸ تعیین قابلیت هدایت الکتريکی یک محلول.

یک جفت الکتروود بطور سری به یک منبع الکتريسیته و یک گالوانومتر بسته شده است. تا زمانی که دو الکتروود از هم جدا نگه داشته شوند، هیچ جریانی عبور نمیکنند و گالوانومتر صفر را نشان میدهد. هنگامی که دو الکتروود بوسیله یک هادی الکتريسیته به یکدیگر مربوط گردند مسیر جریانی بسته شده و عقربه گالوانومتر حرکت میکند.

هنگامی که الکتروودها در بشر محتوی آب خالص قرار گیرند، جریانی عبور نمیکنند و نشان میدهد که آب هادی جریانی الکتريسیته نیست. هنگامی که شکر در آب حل شود، باز هم محلول هادی جریانی الکتريکی نیست. اما وقتی NaCl در آب حل شود، محلول

هادی جریان میشود. با چنین آزمایشی میتوان مواد را به الکترولیت (آنهائی که محلولشان هادی جریان الکتریکی است) و غیرالکترولیت (آنهائی که محلولشان هادی جریان الکتریکی نیست) دسته بندی نمود. شکل ۸-۶ نام و فرمول چند ماده الکترولیت و غیرالکترولیت را داده است.

غیرالکترولیت	الکترولیت قوی	الکترولیت ضعیف
گلوکز $C_6H_{12}O_6$	اسید کلریدریک HCl	اسید استیک CH_3COOH
سوکروز $C_{12}H_{22}O_{11}$	هیدروکسید سدیم NaOH	آمونیاک NH_3
متیل الکل CH_3OH	کلرید سدیم NaCl	کلرور مرکوریک $HgCl_2$
متان CH_4	سیانید پتاسیم KCN	سیانید هیدروژن HCN
استون CH_3COCH_3		
ازت N_2		

ش. ۸-۶ دسته بندی اجسام حل شده به الکترولیت ها: (قوی و ضعیف) و غیرالکترولیت ها.

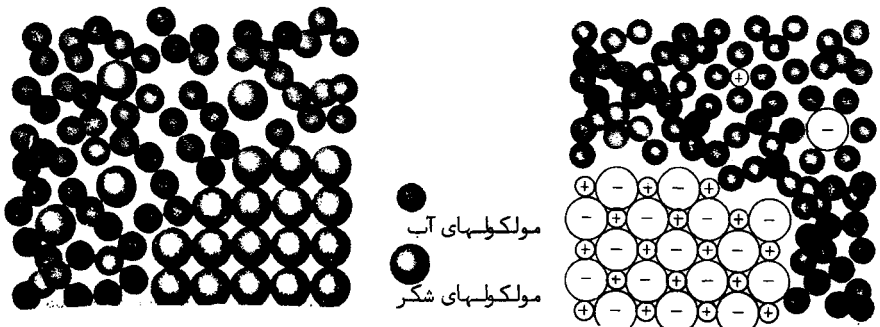
قابلیت هدایت الکتریکی، احتیاج به حضور ذرات باردار را دارد. هر قدر تعداد بارهائی که برای حمل الکتریسیته، در دسترس هستند زیادتر باشد، هدایت الکتریکی بیشتر است. هنگامی که قابلیت هدایت الکتریکی محلول HCl ۱ m را با محلول ۱ m اسید استیک مقایسه مینمایند، مشاهده میشود که محلول HCl ۱ m خیلی بیشتر جریان را هدایت میکند. هر دو این محلول ها از حل کردن یک مول از جسم در ۱۰۰۰ گرم حلال به دست می آید ولیکن HCl با ریزا دتری نسبت به اسید استیک تولید مینماید.

با تجربیاتی از این قبیل، الکترولیت ها را به گروه های فرعی زیر دسته بندی میکنند: الکترولیت های قوی، که محلول هایشان بخوبی جریان الکتریکی را هدایت میکنند و الکترولیت های ضعیف، که محلول هایشان بطور ضعیفی جریان الکتریسیته

را هدایت میکنند. در شکل ۶-۸ این دو گروه نیز مجزا شده اند.

اختلاف الکتروولیت های ضعیف با قوی در این است که الکتروولیت های ضعیف در محلول بطور جزئی به یون ها تفکیک میشوند، در حالی که الکتروولیت های قوی در محلول ۱۰۰٪ به یون ها تفکیک میشوند.

در یک محلول غیرالکتروولیت، مولکول های جسم حل شده، هویت خودشان را حفظ میکنند. مثل شکل (a) ۷-۸ که مولکول های شکر را در محلول آب - شکر نشان میدهد، مولکول های شکر فقط بوسیله مولکول های آب احاطه شده اند و چون این ذرات بدون بار و خنثی هستند، هنگامی که الکترودهای مثبت و منفی در این محلول قرار بگیرد، دلیلی برای حرکت مولکول ها از یک جهت به جهت دیگر، وجود ندارد. به همین جهت جریان عبور نمیکنند.



(a) شکر در آب

(b) NaCl در آب

ش. ۷-۸ نما بیش حلالیت

در الکتروولیت ها، محلول حاصل حاوی یون ها میباشد. این یون ها از کجا می آیند؟ بستگی به جسم حل شده دارد. جسم حل شده ممکن است یونی یا مولکولی باشد.

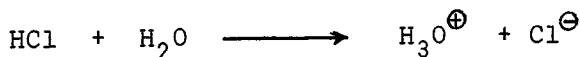
برای مواد یونی تعجباً ورنیست که در محلولشان ذرات با ردا ربا شد ، چون جا مدحل نشده هم ذرات با ردا رتشکیل شده است و حلال فقط شبکه بلوری را به اجزاء تشکیل دهنده اش می شکند . شکل (b) ۷-۸ نشان میدهد که ازل شدن یک جا مدیونی مثل NaCl در آب ، چه اتفاقی می افتد . چون یون کلر ، منفی است . گوشه های مثبت مولکول های آب ، دور یون کلر را احاطه میکنند . جذب کلر به شبکه بلوری ضعیف شده و به طرف محلول ، همراه با مولکول های آب ، حرکت میکند . حال یک یون کلر آبدار شده داریم . این ذره با ر منفی دار در چون یون کلر با ر منفی دارد . همزمان یونهای سدیم نیز آبدار میشوند ، با این تفاوت که گوشه های منفی مولکول آب در مقابل یون های مثبت قرار میگیرند و چون محلول در کلر با یدخشی با شد به تعداد مساوی یون های هیدراته سدیم و کلر تشکیل میشود . هنگامی که الکترودهای مثبت و منفی در محلول قرار بگیرند ، یون های هیدراته سدیم ، به طرف الکتروده منفی ، و یون های کلر هیدراته به طرف الکتروده مثبت حرکت میکنند . با حرکت بارهای مثبت در یک جهت و بارهای منفی در جهت مخالف ، یک انتقال در بار الکتریکی صورت میگیرد .

یون ها ممکن است از انحلال بعضی مواد مولکولی در حلال مناسب نیز به دست بیایند ، مثلاً "مولکول های HCl ذراتی خنثی و مجزا از یکدیگرند و در حالت های جامد ، مایع و یا گازی ، HCl خالص هادی جریان الکتریسیته نیست ، به دلیل این که هیچ یونی وجود ندارد . ولی هنگامی که HCl در آب حل گردد ، محلول حاصله جریان الکتریسیته را هدایت میکند و نشان میدهد که ذرات با ردا رتشکیل شده است .



چنانچه در معادله نشان داده شده است ، HCl بر H₂O اشکرده و H₃O[⊕] و Cl[⊖] تولید میشود . با وجودی که در HCl خالص ، هیچکدام از این یون ها موجود نبودند ، در آب یون های مثبت و منفی تشکیل میگردد . یونهای H₃O[⊕] یون هیدرونیوم

گویند. مولکول های آب دور این یون های تشکیل شده را میگیرند، درست مانند وقتی که یک جسم یونی در آب حل میشود. یونیزاسیون یک جسم حل شده در آب را میتوان یک واکنش شیمیائی به حساب آورد و معادله را به صورت زیر نوشت:



چون $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ یک پروتون هیدراته است، $\text{H}^{\oplus}(\text{H}_2\text{O})$ ، و در معادلات شیمیائی معمولاً "آب"، هیدراته شدن حذف میشود معادله بالا غالباً به صورت زیر نوشته میشود:



ولی باید توجه داشت که با هر ذره یونی حل شده، آب همراه است.

۸۰۶. حلالیت

حلالیت، از نظر کیفی، عمل انحلال را توضیح میدهد و از نظر کمی، مقدار ماده موجود در محلول را توصیف میکند. محلول‌هایی که تاکنون بحث شد، محلول‌های غیر اشباع بودند. با اضافه کردن مقدار جسم حل شده، میتوان یکسری محلول با غلظت‌های مختلف بدست آورد ولی عمل اضافه کردن جسم به حلال، نمیتواند تا بی نهایت ادامه پیدا کند. نهایتاً "به مرحله‌ای میرسیم که با افزایش جسم به یک مقدار معین حلال، دیگر غلظت محلول بالاتر نمی‌رود بلکه جسم به صورت حل نشده باقی میماند. محلولی که به این حالت میرسد، محلول اشباع نامیده میشود و غلظت این محلول اشباع، حلالیت جسم معین را در آن حلال نشان میدهد.

برای اطمینان از اشباع بودن محلول، بهترین راه این است که مقدار اضافی جسم، در تماس با محلول داشته باشیم. اگر محلول اشباع نشده باشد، جسم حل میشود تا محلول اشباع گردد. اگر محلول اشباع باشد، جسم اضافی بدون تغییر میماند و غلظت محلول نیز تغییر نمیکند.

سیستم در حال تعادل است. این یک تعادل دینامیک است، حل شدن هنوز صورت میگیرد ولی با رسوب کردن جسم از محلول جبران میشود. تعداد ذراتی که در واحد زمان به درون محلول میروند دقیقاً "معادل تعداد ذراتی است که در واحد زمان از فاز مایع خارج میشوند. غلظت جسم در محلول ثابت میماند و مقدار جسم اضافی نیز ثابت میماند. مقدار جسم اضافی که در تماس با محلول اشباع است، هیچگونه تاثیری در غلظت محلول اشباع ندارد. در واقع با صاف کردن میتوان جسم اضافی حل شده را جدا نمود و هنوز محلول اشباع داشت.

در واقع محلول اشباع را میتوان اینطور تعریف نمود: محلولی که در حالت تعادل با مقدار اضافی از جسم حل شده است. غلظت محلول اشباع به ما هیت حلال، ما هیت جسم حل شده، دما و فشار بستگی دارد.

ما هیت حلال: مفیدترین تعمیمی که در شیمی وجود دارد این است که "شبهه‌ها همدیگر را حل میکنند"، به عبارت دیگر وقتی حلالیت زیاد است که، مولکول‌های جسم حل شده، از نظر ساختمان و خصوصیات الکتریکی، به مولکول‌های حلال شبهه باشند. وقتی چنین شباهت‌هایی باشد، مثلاً "حلال و جسم حل شده، هر دو دارای همان دو قطبی بالاباشند، در این حالت جاذبه بین جسم حل شده - حلال، قوی است ولی وقتی شباهت نباشد، جاذبه بین جسم حل شده - حلال، ضعیف است. به همین دلیل است که یک حلال قطبی مثل آب، حلال خوبی برای ترکیبات قطبی مثل الکل است و حلال بدی برای یک جسم غیر قطبی مثل نفت است.

بطور کلی، حلالیت یک جامدیونی، در حلال‌های قطبی خیلی بیشتر از حلال‌های غیر قطبی است. مثلاً در دمای اطاق، حلالیت NaCl در آب 311 g/lit است، در حالی که در اتیل الکل 51 g/lit و در نفت صفر است. هر قدر پلاریته حلال بیشتر باشد، یون‌ها را با نیروی بیشتری جذب میکند. آب، قطبی تر از اتیل الکل است، ثابت دی الکتریک آب بالاتر است، به همین جهت حلالیت NaCl در آب بیشتر از اتیل الکل است.

ماهیت جسم حل شده : اگر جسم حل شده را تغییر دهیم ، نیروی جاذبه بین مولکول های جسم حل شده و همچنین نیروی جاذبه بین مولکول های جسم حل شده با حلال را تغییر داده ایم . در حرارت اطاق ، مقدار سوکروزی که میتواند در آب حل شود 1311 g/l است ، و این حدوداً ۴ برابر حلالیت NaCl در آب است ولی این اعداد گمراه کننده هستند و با مقایسه حلالیت مولی (تعداد مول هائی که حل میشوند) نتیجه صحیح میگیریم محلول اشباع NaCl $5/3 \text{ M}$ است ، در حالیکه محلول اشباع سوکروز $3/8 \text{ M}$ است بر مبنای مولی ، می بینید که حلالیت NaCl در آب ، بیشتر از حلالیت سوکروز در آب است . نیروی جاذبه در NaCl جا مد بیشتر است از نیروی جاذبه در سوکروز جا مد ، بنا بر این حلالیت بیشتر NaCl در آب بایده دلیل جاذبه بیشتریون ها و مولکول های آب باشد .

وجود یک جسم ، چه اثری در حلالیت یک جسم دوم در همان محلول دارد ؟ وجود یک جسم تا شیرچندان در حلالیت جسم دوم ندارد ، مگر آن که غلظت جسم حل شده اولی خیلی زیاد باشد . مثلاً " NaCl را با همان غلظت ، میتوان در محلول $0/1 \text{ M}$ سوکروز حل نمود که در آب خالص حل میشود . ولی در مواردی که دو جسم یون مشترک داشته باشند حلالیت بطور چشمگیر پائین میآید . مثلاً حلالیت NaCl در محلول KCl و یا NaNO_3 خیلی پائین تر از آب خالص است .

دما : بطور کلی ، حلالیت گازها در آب ، با بالا رفتن دما ، کاهش مییابد . حباب های کوچکی که در اثر گرم کردن آب دیده میشود ، نشان میدهد که با بالا رفتن دما ، حلالیت هوای محلول کمتر شده است ، دلیل بی مزه گی آب جوشیده این است که هوای محلول در آب ، خارج شده است . تغییر حلالیت مایعات و جامدات ، با دما ، از یک قانون کلی پیروی نمیکند . مثلاً حلالیت کربنات لیتیم با بالا رفتن دما ، کاهش یافته ، حلالیت نیترات نقره ، با بالا رفتن دما ، افزایش مییابد و حلالیت NaCl با بالا رفتن دما ، تغییری نمیکند .

تغییر حلالیت با دما : با گرمای انحلال، ارتباط نزدیک دارد. گرمای انحلال حرارت آزاد شده در اثر انحلال یک مول از جسم حل شده برای بدست آوردن محلول اشباع است.



در مواردی که در اثر حل شدن جسم در حلال، گرما آزاد می‌شود، گرمای انحلال مثبت است. و در مواردی که در اثر حل شدن جسم در حلال، حرارت از محیط اطراف گرفته می‌شود، گرمای انحلال، منفی است. برای کربنات لیتیم، گرمای انحلال مثبت است و برای نیترات نقره یا KCl گرمای انحلال منفی است.



برای حل شدن KCl با بد حرارت مورد نیاز تا مین شود چون عمل، گرما گیر است. هنگامی که یک جسم با گرمای انحلال منفی، حل می‌شود، معمولاً دمای محلول پائین می‌آید و برعکس هنگامی که یک جسم با گرمای انحلال مثبت، حل می‌شود، معمولاً دمای محلول بالا می‌رود.

گرمای انحلال (مثبت بودن و یا منفی بودن آن)، به ماهیت جسم حل شونده و حلال بستگی دارد. اختصاً ما " وقتی جا مدت در آب حل میشوند، گرمای انحلال به میزان دو انرژی بستگی دارد :

۰۱ انرژی مورد نیاز برای درهم شکستن شبکه بلورین،

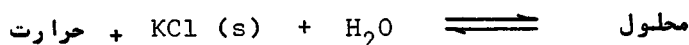
۰۲ انرژی آزاد شده در اثر انحلال ذرات تشکیل شده .

برای KCl ، مرحله اول که در هم شکستن ساختمان بلورین است، نیاز به انرژی دارد. مقدار انرژی مورد نیاز برای درهم شکستن ساختمان بلورین یک مول از جسم را انرژی شبکه گویند. مرحله دوم که مولکول های آب با یکدیگر جدا شده و بطرف یونها

جذب میشوند، انرژی آزاد میکنند. این انرژی را انرژی هیدراته شدن گویند. اگر انرژی هیدراته شدن، بیشتر از انرژی شبکه باشد، عمل انحلال گرما زا است. اگر انرژی هیدراته شدن، کمتر از انرژی مورد نیاز برای درهم شکستن شبکه باشد، عمل، انحلال گرما گیر است.

در بعضی موارد مانند NaCl، انرژی شبکه 770 KJ/mol و انرژی هیدراته شدن 766 KJ/mol است. این دو انرژی تقریباً با هم برابرند و گرمای انحلال که تفاوت این دو انرژی است، تقریباً صفر است.

گرمای انحلال چه ارتباطی با تغییر حلالیت با دما دارد؟ در یک محلول اشباع که با جسم حل شده اضافی در حال تعادل است، عملیات حل شدن و رسوب کردن، همزمان صورت میگیرد. اگر عمل انحلال گرما گیر باشد، مثل انحلال KCl، عمل رسوب کردن گرما زا است.



فلش با لامل انحلال، و فلش پائین عمل رسوب کردن را نشان میدهد. اگر به این سیستم متعادل حرارت داده شود، واکنش از چپ به راست پیش میرود، یعنی مقدار زیادتری جسم جامد به فاز محلول میرود، حلالیت با لامیرود. اغلب جامدات در آب با عمل اندوترمیک حل میشوند، و با لاهردن حرارت باعث بیشتر شدن حلالیت آنها میشود.

فشار: حلالیت تمام گازها، با افزایش فشار گازی که روی محلول قرار دارد، زیاد میشود. آشنا ترین مثال در این مورد، نوشابه های کربناته است. این محلولها را از حل کردن CO_2 در آب بدست میآورند. با روشی که نوشابه ها را در بطری پر میکنند، در بطری های دربسته، فشار گاز CO_2 ، زیاد است. غلظت CO_2 حل شده در آب، به فشار CO_2 در فاز گازی، بستگی مستقیم دارد. هنگامی که در شیشه باز گردد، فشار CO_2 گازی پائین میآید، در نتیجه حلالیت آن کاهش یافته و حبابهای

دی اکسیدکربن از نوشا به خارج میشود. ولی در مورد ما بیعیسات و جسامات
حلالیت با تغییر فشار، تغییر نمیکند.

۰۸۰۷. کلوئیدها

در مقدمه فصل محلول ها، مخلوط ها را به یکنواخت و غیر یکنواخت دسته بندی
کردیم و اینطور به نظر میرسد که به سادگی میتوان این دو سیستم را از یکدیگر تشخیص داد.
ولیکن اینطور نیست، سیستم های وجود دارنده مشخصاً نمیتوان گفت که یکنواخت
هستند یا غیر یکنواخت.

این سیستم ها، بعنوان سیستم حد واسط دسته بندی میشوند و به کلوئیدها معروف
میشوند. برای مثال دود سیگار، مه، امولسیون ها، کف و آلومین تخم مرغ از این
گروه هستند. برای این که بدانیم کلوئید چیست، مجسم کنید که یک جسم جامد در یک مایع
قرار گرفته و بطور تمام عدى به ذرات ریز تقسیم میشود، تا زمانی که ذرات مجزای جسم
جامد با چشم غیر مسلح دیده میشود، هیچگونه شکلی نیست که سیستم غیر یکنواخت است. در
اثر ماندن، ذرات جامد از مایع جدا شده و بسته به دانسیته جسم جامد نسبت به دانسیته جسم
مایع، این ذرات یا در سطح مایع شناور شده و یا در ته ظرف ته نشین میشوند و با صاف کردن
ذرات جامد را به سادگی میتوان از مایع جدا نمود. اگر عمل تقسیم ذرات جامد، ادامه
پیدا کند، نهایتاً به مرحله ای میرسد که جسم جامد با تمها و یا مولکول های جداگانه
تقسیم شده اند. در این حالت دیگر دوفاز جامد و مایع در محلول، مشخص نیست و بسا
میکروسکوپ های قوی نیز نمیتوان دوفاز را تشخیص داد و در صورت محلول، یکنواخت دیده
میشود. در اثر ماندن، ذرات جامد از مایع جدا نمی شوند و با صاف کردن نیز نمیتوان دو
فاز را از یکدیگر جدا نمود.

بین دود، ذرات معلق و محلول های حقیقی، مرحله ای وجود دارد که از غیر
یکنواختی به یکنواختی میرود. در این مرحله، ذرات پخش شده آنقدر ریز هستند که یک

فاز جداگانه مشخص درست نمی کنند ولیکن آنقدر ریزنیستند که بتوان آنها را محلول حقیقی دانست. این مرحله حد واسط از تقسیم ذرات را مرحله کلوئیدی گویند و معمولاً "بر حسب اندازه ذرات دسته بندی میشوند."

وقتی که اندازه ذرات بین 10^{-7} تا 10^{-4} Cm باشد، این پخش را کلوئیدو یا محلول کلوئیدی گویند. این ذرات ممکن است از اتمها، مولکول های کوچک و یا یک مولکول بزرگ باشند. مثلاً "طلای کلوئیدی از ذراتی تشکیل شده است که هزاران اتم طلا دارد، گوگرد کلوئیدی از هزاران مولکول S_8 تشکیل شده، آلومین یک مولکول خیلی بزرگ با وزن اتمی ۶۱۰۰ amu است."

گاهی اوقات کلوئیدها را بر اساس فازهای سازنده دسته بندی میکنند، گرچه هنگامی که کلوئید تشکیل شد، دیگر فازهای جداگانه قابل تشخیص نیستند. مهمترین دسته ها عبارتند از: سل ها (Sols)، امولسیون ها (emulsions) و ژل ها (gels) و آئروسول ها (aerosols).

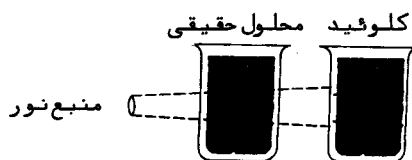
در سل ها، یک جسم جامد در یک مایع پخش شده است، به این ترتیب فاز پیوسته مایع، و فازنا پیوسته ذرات جسم جامد است، شیر منیزیم یک سل است که ذرات جامد هیدروکسید منیزیم در آب پخش شده است. سل ها را میتوان از تقسیم ذرات بزرگ جامد به ذراتی که بعداً کلوئیدی دارند، بدست آورد.

امولسیون، از پخش یک مایع، درون یک مایع دیگر به دست می آید. شیسریک امولسیون است که ذرات چربی در یک محلول آبی پخش شده اند.

ژل ها، یک نوع غیر عادی کلوئید هستند که در آنها هم فاز مایع و هم فاز جامد پیوسته هستند. به این ترتیب که فاز مایع، حاوی جامدی است که در یک شبکه مرتب در تمام سیستم ادغام دارد. ژله ها، ژلاتین، الکل جامد از این گروه هستند.

آئروسول، کلوئیدی است که از پخش یک جامد و یا یک مایع در یک گاز زبدست می‌آید. اگر جامد در گاز پخش شود، دود (smoke) نامیده می‌شود. دود سیگار یک آئروسول است که از خاکستر جامد در هوا بدست می‌آید. اگر مایع در گاز پخش شود، مه (fog) نامیده می‌شود. مه حاصل از اسپری حشره کش‌ها، یک آئروسول است که یک محلول حشره کش در هوا پخش می‌شود.

تفاوت مشخص بین محلول‌های حقیقی و کلوئیدی در اثر تندال است Tyndall effect. وقتی یک شعاع نورانی از یک محلول حقیقی عبور نماید، مسیر نور دیده نمی‌شود. ذرات حل شده کوچک تر از آن هستند که نور را پراکنده کنند و نور عبور می‌کند. ولی در یک کلوئید ذرات، به اندازه کافی بزرگ هستند و می‌توانند نور را پراکنده کنند. به همین دلیل، مسیر نور را از کنار ظرف می‌توان دید. این تجربه در شکل ۸-۸ نشان داده شده است.



ش. ۸-۸

در محلول‌های حقیقی، ذرات جسم حل شده، خیلی کوچک تر از طول موج نور هستند، طول موج نور مرئی در حد ۴۰۰-۷۰۰ نانومتر است. در حالی که ذرات حل شده در یک محلول حقیقی حدود ۵/۰ nm می‌باشند و این اندازه کوچک تر از آن است که بتوانند برچنین طول موجی اثر نمایند ولی اگر قطر ذرات به چند صد نانومتر برسد، این اندازه به طول موج نور مرئی نزدیک شده و می‌توانند باعث پراکندگی شعاع نورانی گردد. ذرات یک کلوئید با وجودی که آنقدر کوچک هستند که با میکروسکوپ‌های قوی نیز دیده نمی‌شوند ولی آنقدر بزرگ هستند که می‌توانند نور را منعکس نمایند.

دلیل اهمیت محلول های مایع این است که ، تعداد بیشماری از واکنش های شیمیائی در این محلولها صورت میگیرد ، یعنی محلولهای مایع ، محیط های معمول برای انجام واکنش های شیمیائی میباشد . در این محلولها ، تجدید آرایش اتمی که مسئول تغییر شیمیائی است صورت میگیرد . از بین محلولهای مایع محلولهای آبی مهمترین محلولها را تشکیل میدهند و همانطور که میدانید ، مواد بیولوژیکی که در آنها ، تغییرات شیمیائی کنترل شده ای انجام میگیرد ، محلولهای آبی هستند . پلاسما ، مایعی که نیمی از خون را تشکیل میدهد ، حدوداً " دارای ۹۰% آب است .

۸۰۹ اسیدها و بازها

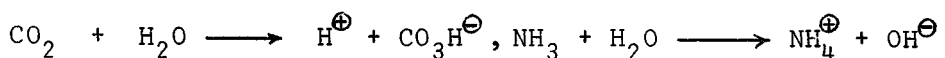
برای اسیدها و بازها که از مهمترین محلول های شیمیائی هستند ، چندین تعریف وجود دارد که لازم است با هریک از این تعاریف آشنا باشید .

ارنیوس ، که کاشف تفکیک الکترولیتی است عقیده داشت که تمام اسیدها به فرمول HX و تمام بازها به فرمول MOH میباشد ، و می گفت اسیدها در محلول تفکیک شده و یون H^+ و X^- تولید مینمایند و خصوصیات اسیدی را مربوط به حضور اتم هیدروژن قابل یونیزه شدن میدانست . اگر در ساختار X^- با هیدروژن قابل یونیزه شدن وجود داشت ، X^- نیز یک اسید به حساب میآید . طبق نظریه ارنیوس CH_3COOH ، HSO_4^- ، H_2SO_4 ، HCl ، HNO_3 اسید است . از طرف دیگر ، تمام بازها را در محلول آبی ، قابل تفکیک به M^+ و OH^- میدانست و خصوصیات بازی را مربوط به حضور یون هیدروکسید میدانست . بنابراین $NaOH$ ، $Ca(OH)_2$ ، $Al(OH)_3$ را باز میدانست . از آنجا که اسیدها H^+ تولید میکنند و بازها OH^- ، یک بازمیتواند بوسیله یک اسید خنثی شده و تشکیل آب و نمک بدهد .

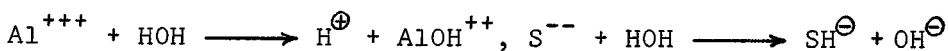


فرضیه رنیوس بی نهایت ساده است ولی عمومیت ندادن در مثلاً "نمیتوانند خاصیت اسیدی ترکیباتی را که هیدروژن ندارند مثل CO_2 و همچنین خاصیت بازی ترکیباتی را که OH ندارند، مثل NH_3 در آب را جوابگو باشد. سیستم رنیوس اینطور توجیه میکرده که این مواد در واکنش با آب به اسید و باز تبدیل میشوند و اسید و باز حاصله قابل تفکیک به H^+ و OH^- است. ولی در هیچ یک از این دو مورد، وضعیت به این سادگی نیست چون در CO_2 آبی کمتر از ۱٪ CO_2 به CO_3H_2 تبدیل میشود و در آمونیاک آبی ذره جداگانه NH_4OH تشخیص داده نشده است.

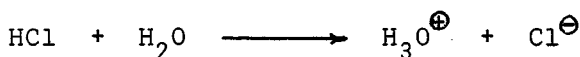
با کمی تغییر، نظریه رنیوس را میتوان اینطور تعریف نمود، اسید جسمی است که غلظت یون هیدروژن را با لابلرد و باز جسمی است که غلظت یون هیدروکسید را افزایش دهد. با این تعریف خاصیت اسیدی CO_2 در آب، و خاصیت بازی NH_3 در آب توضیح داده میشود.



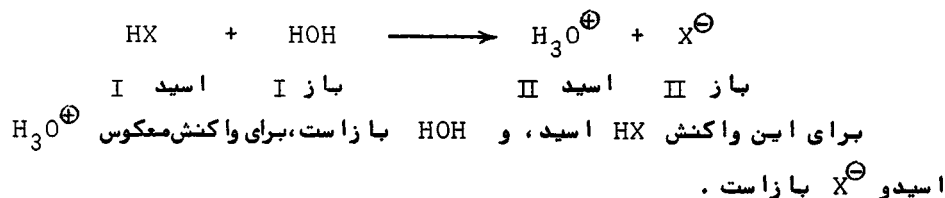
واکنش های دیگری مانند واکنش نمکها و آب نیز میتوانند غلظت یون های H^{\oplus} و OH^{\ominus} را تغییر دهد. به این واکنش ها هیدرولیز گویند. مثل واکنش برخی از نمک های آلومینیوم در آب که خاصیت اسیدی نشان میدهند و یا سولفیدهای بخصوصی که در آب خاصیت بازی نشان میدهند.



یک تعریف دیگر اسید و باز بر وسیله Bronsted اعلام شد. در این سیستم اسید به هر ذره ای که بعنوان دهنده پروتون عمل کند و باز هر ذره ای که به عنوان گیرنده پروتون عمل نماید، گفته میشود. مثلاً اگر HCl در آب قرار گیرد، واکنش نشان میدهد که HCl بعنوان دهنده پروتون، (اسید برونستد) و H_2O بعنوان گیرنده پروتون (باز برونستد) عمل کرده است.



هنگامی که (HX) یک دهنده پروتون، یک پروتون از دست بدهد، ذره‌ای مانند X^{\ominus} تشکیل می‌دهد که این ذره می‌تواند یک پروتون گرفته و دوباره تبدیل به HX گردد. و همین طور هم وقتی یک ذره مثل Y یک پروتون بگیرد، به YH^{\oplus} تبدیل می‌شود که می‌تواند یک پروتون از دست بدهد. بنا بر این هراسیدبرونستد، با بازبرونستد مربوط به خودش، جفت شده است. که این دوبا هم، یک جفت اسیدوباز مزدوج را تشکیل می‌دهند. بنا بر این HCl یک اسید مزدوج است برای Cl^{\ominus} و Cl^{\ominus} یک باز مزدوج است برای HCl. به همین ترتیب H_2SO_4 اسید مزدوج HSO_4^{\ominus} است و HSO_4^{\ominus} اسید مزدوج SO_4^{--} است و NH_4^{\oplus} اسید مزدوج NH_3 است و $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ اسید مزدوج H_2O و H_2O اسید مزدوج OH^{\ominus} است. در سیستم برونستد، تفکیک اسید HX، فقط تشکیل H^{\oplus} و X^{\ominus} نیست، بلکه انتقال پروتون از HX به یک مولکول حلال که بعنوان باز عمل میکند، است.



تمایل اسیدهای مختلف به از دست دادن پروتون، متفاوت است. شکل ۹-۸ اسیدهای مختلف را بر حسب این تمایل مرتب نموده است. در سمت چپ، اسیدها بر حسب کاهش قدرت مرتب شده‌اند، بطوریکه قوی‌ترین اسید در بالا و ضعیف‌ترین اسید در پایین قرار گرفته است. در سمت راست، با مزدوج هراسید نوشته شده است. چون اسید قوی، مثل HX، تمایل زیاد به از دست دادن پروتون و تشکیل X^{\ominus} دارد، این امر دلالت بر ضعف باز مزدوج X^{\ominus} و تمایل ضعیف آن برای قبول H^{\oplus} دارد. به همین دلیل، ترتیب ستون راست، برعکس ستون چپ است. ضعیف‌ترین باز در بالا و قوی‌ترین باز در پایین قرار دارد.

اسید مزدوج	باز مزدوج
HC1O ₄	ClO ₄ [⊖]
H ₂ SO ₄	HSO ₄ [⊖]
HCl	Cl [⊖]
H ₃ O [⊕]	H ₂ O
HSO ₄ [⊖]	SO ₄ ⁻⁻
HF	F [⊖]
HC ₂ H ₃ O ₂	C ₂ H ₃ O ₂ [⊖]
H ₂ S	HS [⊖]
NH ₄ [⊕]	NH ₃
HCO ₃ [⊖]	CO ₃ ⁻⁻
H ₂ O	OH [⊖]
HS [⊖]	S ⁻⁻
OH [⊖]	O ⁻⁻

ضعیفترین

قویترین

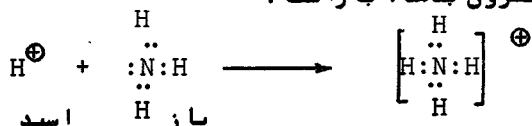
ش. ۸-۹ قدرت نسبی اسیدها و بازهای برونستد.

از ترتیب فوق میتوان جهت انتقال پروتون را پیشگویی نمود. هر اسیدی در

این لیست، تمایل به انتقال پروتون به بازها ضعیفتر از خود را دارد، مثلاً HCl در آب تمایل به انتقال پروتون به آب را دارد. در حالیکه HF در آب، تمایل کمی به انتقال پروتون به آب دارد. این موضوع نیز تا کید می کند که HCl در آب اسید قوی است، در حالیکه HF در آب اسید ضعیف است. از این جدول میتوان پیشگویی نمود که اگر HF را با Cl[⊖] و NH₃ مخلوط کنیم، انتقال پروتون از HF به NH₃ صورت میگیرد.

یک نظریه مهم اسید و باز دیگر، نظریه Lewis است که انتقال زوج الکترون

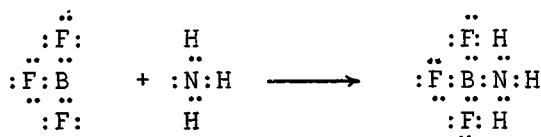
را در نظر میگیرد. بر طبق این نظریه، هر ذره‌ای که یک زوج الکترون بگیرد، اسید و هر ذره‌ای که بتواند یک زوج الکترون بدهد، باز است.



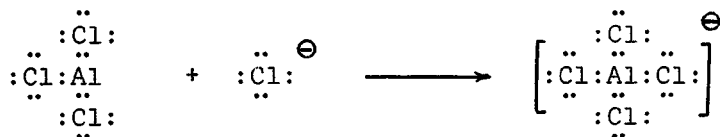
اسید باز

اسید لوئیس H^{\oplus} در یک زوج الکترون که بوسیله باز لوئیس NH_3 در

اختیارش قرار میگیرد، شریک میشود. با این تعریف ترکیبات زیادی بعنوان اسید و باز لوئیس عمل میکنند.



اسید باز



اسید باز

چون اسید لوئیس در جستجوی الکترون است به آن الکتروفیل گویند و چون باز لوئیس در جستجوی اتم‌هایی است که الکترون قبول کنند به آن‌ها نوکلئوفیل گویند.

۰۸۰۱۰. خنثی شدن

این واقعیت که آب خیلی کم تفکیک میشود (بطور متوسط از هر ۵۰۰ میلیون مولکول، یک مولکول به H^{\oplus} و OH^{\ominus} تفکیک میشود)، نشان میدهد که یون‌های H^{\oplus} و OH^{\ominus} ، میل ترکیبی زیادی برای یکدیگر، در محلول‌های آبی دارند. بهمین جهت تعجب آور نیست که اگر H^{\oplus} و OH^{\ominus} از دو منبع جداگانه به یکدیگر نزدیک شوند، با سرعت با یکدیگر ترکیب شده و H_2O تشکیل میگردد. این واکنش‌ها به خنثی شدن معروف است، با وجودی که این کلمه را با احتیاط باید بکار برد، چون فقط در صورتی که قدرت

اسیدوبا زعمل کرده یکسان باشد، محلول کاملاً "خنثی تشکیل میشود، مثلاً" وقتی یک مول اسیدکلرئیدریک با یک مول هیدروکسیدسدیم عمل کند، محصول حاصله خنثی است. ولی هنگامی که یک مول اسیداستیک با یک مول هیدروکسیدسدیم عمل کند محلول حاصله اسیدی نبوده بلکه تا حدودی بازی است.

درواکتشن بین اسیدها و بازها چهار امکان مختلف وجود دارد:

۱. اسیدقوی - بازقوی،

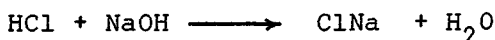
۲. اسیدضعیف - بازقوی،

۳. اسیدقوی - بازضعیف،

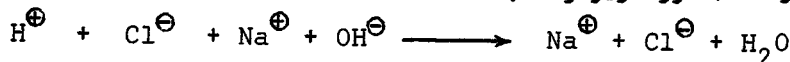
۴. اسیدضعیف - بازضعیف، فقط در مورد ۱ و ۴، صحیح است که لفظ خنثی

شدن بکار رود.

۱. اسیدقوی - بازقوی، خنثی شدن HCl با NaOH، چون HCl، NaOH



و NaCl الکترولیت های قوی هستند، در محلول به صورت یون، وجود دارند و معادله را بهتر است به صورت زیر نوشت:

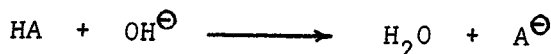


و چون Na^{\oplus} و Cl^{\ominus} در هر دو طرف معادله وجود دارند، میتوان آنها را حذف نمود و معادله خالص را به صورت زیر نوشت:



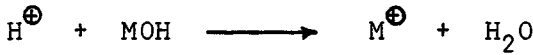
۲. اسیدضعیف - بازقوی، چون اسیدضعیف HA بطور جزئی تفکیک میشود،

محلول قبل از واکنش حاوی مولکول های HA است و درواکنش مولکول های HA هستند که نا پدید میشوند.

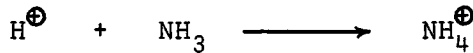


۳. اسیدقوی - بازضعیف، واکنش بین یک بازضعیف و اسیدقوی را میتوان به

صورت زیر نشان داد.



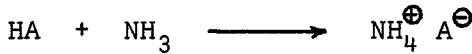
در واقع بازهای ضعیف بیشتر شبیه NH_3 هستند و تعداد کمی به فرم MOH میباشند.



۴. اسید ضعیف - باز ضعیف ،



اگر باز ضعیف NH_3 باشد ،



۸.۱۱. اسیدهای چند پروتونی

هر مولکول گرم از این اسیدها، بیشتر از یک پروتون تولید مینمایند، H_2SO_4 و H_3PO_4 از این گروه هستند. در تفکیک اسیدهای چند پروتونی، معمولاً "در هر زمان فقط یک پروتون تفکیک میشود، مثلاً" اگر H_2SO_4 در آب قرار بگیرد، H^{\oplus} و SO_4H^{\ominus} تولید میشود، این واکنش کامل است و اسید سولفوریک، یک الکترو لیت قوی است. هنگامی که محلول یک مول هیدروکسید سدیم، با محلول یک مول اسید - سولفوریک مخلوط گردد، یک مول H^{\oplus} با یک مول OH^{\ominus} اثر کرده و از تبخیر محلول حاصله، یک مول $NaHSO_4$ بدست میآید. یون HSO_4^{\ominus} نیز یک اسید نسبتاً ضعیف است و میتواند به H^{\oplus} و SO_4^{\ominus} تفکیک شود، ولی این مرحله - تفکیک یک اسید دو پروتونی مثل H_2SO_4 وقتی صورت میگیرد که H^{\oplus} مورد نیاز باشد، مثلاً "وقتی که یک مول H_2SO_4 با ۲ مول $NaOH$ مخلوط شود، ۲ مول OH^{\ominus} ، ۲ مول H^{\oplus} را خنثی میکند و از تبخیر محلول Na_2SO_4 بدست میآید.

۸.۱۲. اکی ولان اسیدها و بازها

خنثی شدن اسیدها و بازها به تعداد مساوی یون های H^{\oplus} و OH^{\ominus} نیاز

دارد. مثلاً "برای خنثی شدن کامل $Ca(OH)_2$ با H_3PO_4 واکنش را میتوان به

صورت زیرنوشت :



چون هر مول Ca(OH)_2 ، ۲ مول OH^\ominus و هر مول H_3PO_4 ، ۳ مول H^\oplus تولید میکند ، خنثی شدن کامل وقتی صورت میگیرد که سه مول Ca(OH)_2 با ۲ مول H_3PO_4 بکار رود .

درواکنش های خنثی شدن ، راحت تر است که فقط به یونهای هیدروژن و هیدروکسید ، توجه نمائیم ، به همین منظور اکی ولان مورد استفاده قرار میگیرد ، یکاکی ولان از هر اسید ، مقدار اسیدی است که یک مول H^\oplus تولید نماید و یکاکی ولان از هر باز ، مقدار بازی است که یک مول OH^\ominus تولید نماید و یکاکی ولان از هر اسید فقط با یکاکی ولان از هر باز عمل میکند .

یکی از ساده ترین اسیدها HCl است . یک مول از این اسید (۳۶/۵ g) میتواند یک مول H^\oplus تولید نماید . بنابراین یکاکی ولان از این اسید ۳۶/۵ گرم وزن دارد . برای تمام اسیدهای یک پروتونی ، یک مول درست یکاکی ولان اسید است . در این محلول ها مولاریته با نرمالیه مساوی است .

برای اسیدهای دو پروتونی ، مثل H_2SO_4 ، یک مول از این اسید ، در موارد لزوم ، ۲ مول H^\oplus تولید میکند ، بنابراین یک مول (۹۸ g) دو مول H^\oplus تولید نموده و برابر ۲ اکی ولان است و یکاکی ولان H_2SO_4 ، ۴۹ گرم وزن دارد . بنابراین این محلول یک مول آن ، محلول ۲ N میباشد .

در مورد بازها نیز همینطور است ، مثلاً یک مول NaOH ، یک مول OH^\ominus تولید میکند و برابر یکاکی ولان است و نرمالیه آن مساوی مولاریته آن است . ولی برای Ca(OH)_2 ، چون هر مول آن ، ۲ مول OH^\ominus تولید میکند ، ۲ اکی ولان است و نرمالیه آن ۲ برابر مولاریته آن است .

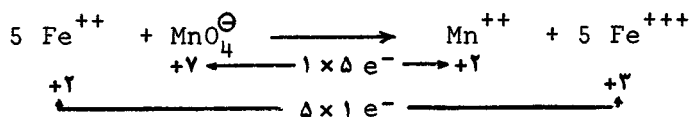
در واکنش های اکسیداسیون و احیاء ، باید تعداد الکترون ها ئی که بوسیله ماده احیاء کننده داده میشود ، دقیقا مساوی تعداد الکترونی باشد که ماده اکسیدکننده میگیرد . و این مطلب با نوشتن معادله موازنه بیان میشود . غالباً در چنین واکنشها ئی تمام مواد ترکیب شونده و محصولات حاصله از آنها ، داده نمیشود ، بلکه فقط عامل اکسیدکننده و عامل احیاء کننده و محصولات حاصله از واکنش آنها و محیط عمل (اسیدی یا بازی) داده میشود و قرار دادن H^{\oplus} یا OH^{\ominus} و H_2O یکی از مراحل موازنه معادلات در محلول های آبی است .

به عنوان مثال ، واکنش Fe^{++} را با MnO_4^{\ominus} در محیط اسیدی در نظر بگیرید ، که نتیجه عمل تشکیل Fe^{+++} و Mn^{++} است . مراحل عمل ، مانند روشی است که قبلاً توضیح داده شد .

۱. تعیین اعداد اکسیداسیون :



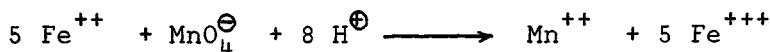
۲. موازنه الکترون های داده شده و الکترون های گرفته شده برای اتم ها ئی که عدد اکسیداسیون آنها تغییر کرده است .



هر اتم منگنز ۵ الکترون گرفته است ، در حالی که هر اتم آهن یک الکترون از دست داده پس باید یک ضریب ۵ جلوی آهن درست راست و چپ معادله قرار داد . و چون یک اتم منگنز در طرف چپ معادله داریم یک اتم منگنز نیز در طرف راست با بداشته باشیم .

۳. موازنه بارها با قرار دادن H^{\oplus} در هر طرف که مورد نیاز است . روی هم بیاورد

طرف راست (+۱۷) است ($5 \text{Fe}^{+++} + 1 \text{Mn}^{++}$) برای این کدها موازنه
 باشد باید +۱۷ بار مثبت هم در سمت چپ داشته باشیم . با موجود در سمت چپ
 ($5 \text{Fe}^{++} + \text{MnO}_4^-$) +۹ است ، پس باید 8H^+ در سمت چپ داشته باشیم .



نهایتاً برای بقاء جرم باید ۴ مولکول H_2O در طرف راست داشته باشیم .



درواقع ، مراحل موازنه این معادله یونی که اطلاعات داده شده عبارت بودند
 از: اکسیداسیون Fe^{++} بوسیله MnO_4^- در محیط اسیدی برای تشکیل Fe^{+++} و
 Mn^{++} ، به قرار زیر است :

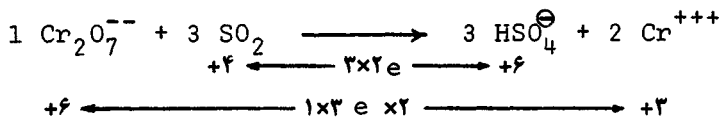
۱. موازنه انتقال الکترون ها ،

۲. موازنه بارها با قراردادن H^+ در هر جا که نیاز است ،

۳. قراردادن آب برای موازنه اکسیژن .

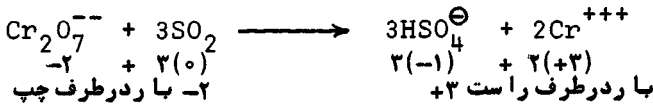
برتری بزرگ این روش در این است که فقط باید مواد اکسید شده و احیا شده را
 به خاطر سپرد و دانست که از اکسیداسیون و احیا آنها چه محصولاتی تولید میشوند . بقیه
 مواد خود بخود بدست می آیند .

درواقع بین $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ و SO_2 در محیط اسیدی Cr^{+++} و SO_4H^-
 تشکیل میشود مراحل موازنه معادله به قرار زیر است .



۱. موازنه انتقال الکترون ها : دقت کنید که چون $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ حاوی دو اتم
 کروم است ، گرفتن ۳ الکترون توسط هر اتم کروم را باید ابتدا دو برابر کرد تا
 الکترون های گرفته شده توسط یون دی کرومات به دست آید ، چون این الکترون های
 گرفته شده است که باید با الکترون های داده شده از طرف گوگرد مقایسه گردد .

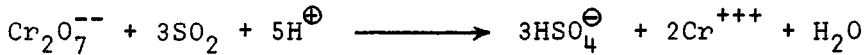
۰۲ موازنه بارها :



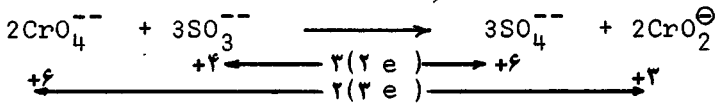
برای اینکه بارهای دو طرف معادله موازنه باشند باید +۵ بار مثبت درست چپ بگذاریم .



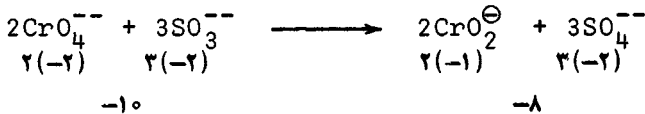
۰۳ موازنه اکسیژن ها : برای موازنه اکسیژن ها ، یک مولکول H_2O درست راست با پیدا شد .



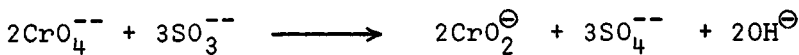
این روش موازنه ، برای محلول های بازی نیز بکار میرود ، با این تفاوت که در محلول های بازی یون هیدروژن وجود ندارد و موازنه بارها با پیدا بر اساس قراردادن یون هیدروکسید صورت بگیرد . واکنش زیر را در نظر بگیرید .



برای موازنه بارها با باید ۲ بار مثبت درست چپ داشته باشیم و یا ۲ بار منفی درست راست .



چون شرایط داده شده بازی است ، بنا بر این نمی توانیم H^{\oplus} درست چپ بگذاریم ، به این ترتیب با قراردادن ۲ بار منفی درست راست بارها در دو طرف معادله موازنه میشود .



برای برقراری موازنه اکسیژن ها با یک مولکول H_2O درست چپ قرارداد .



از معادلات موازنه، میتوان برای محاسبات مربوط به ارتباطات وزنی، استفاده نمود.

۸.۱۴. محاسبات محلول ها

برچسب روی شیشه محلول ها، نشان میدهد که محلول از چه موادی ساخته شده است، ولی الزاماً مواد موجود در محلول را نشان نمیدهد. مثلاً برچسب $M \ 0/5$ HCl، نشان میدهد که محلول از $0/5$ مول HCl و مقدار کافی آب، تا حجم نهائی محلول به یک لیتر برسد، بدست آمده است. علیرغم برچسب، هیچ مولکول HCl در محلول وجود ندارد چون HCl یک الکترولیت قوی است و ۱۰۰٪ تفکیک می شود در محلول H^{\oplus} و Cl^{\ominus} وجود دارد. در حالیکه در محلول $M \ 0/5$ اسید استیک، مقدار جزئی H^{\oplus} و CH_3COO^{\ominus} وجود دارد و بیشتر مولکول های اسید استیک در محلول هستند.

در استفاده از محلول ها برای دنبال کردن، ارتباطات وزنی، باید فرقی بین تعداد مول های جسم حل شده در یک محلول و غلظت آن را بدانیم. فرض کنید $g \ 15/8$ پرمنگنات پتاسیم وزن کرده و یک محلول $M \ 0/1$ ساخته ایم. این محلول حاوی $0/1$ مولکول گرم پرمنگنات در یک لیتر محلول است. چه یک قطره از این محلول برداریم، چه 200 میلی لیتر، در هر دو حالت غلظت $0/1$ مول است.

ولی تعداد مول هائی که بر میداریم به حجم بستگی دارد. اگر حجم و غلظت یک محلول معلوم باشد میتوان تعداد مول ها را محاسبه نمود. مثلاً در 200 میلی لیتر محلول پرمنگنات $0/1$ مول، $0/02$ مول پرمنگنات وجود دارد. کار کردن با محلول ها خیلی راحت است، چون مقدار جسم حل شده را میتوان از روی حجم محلول، با محاسبه به دست آورد. فرض کنید یک واکنش شیمیائی، احتیاج به $0/01$ مول $KMnO_4$ دارد این مقدار را میتوان با وزن کردن $g \ 1/58$ $KMnO_4$ و یا با 100 میلی لیتر محلول $M \ 0/1$ پرمنگنات عرضه نمود. بطور خلاصه:

تعداد مول های جسم حل شده در نمونه = مولاریته × حجم نمونه بر حسب لیتر
 اکی ولان جسم حل شده در نمونه = نرمالیه × حجم نمونه بر حسب لیتر

+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

مثال ۲:

۵۰ میلی لیتر H_2SO_4 M ۳/۵ را تا چه حجمی رقیق کنیم تا محلول M ۲
 H_2SO_4 به دست آید؟

از آنجاکه ۵۰ میلی لیتر M ۳/۵ حاوی $0/175 = 0/050 \times 3/5$ مول H_2SO_4
 است، بنا بر این باید حساب کنیم که چه حجمی از محلول M ۲ این تعداد مول
 ($0/175$ مول) را دارد.

$$(x \text{ liters}) (2 \text{ mole/liter}) = 0/175$$

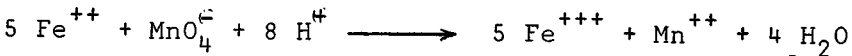
$$x = 0/0875 \text{ liter} \quad \text{یا} \quad 87/5 \text{ میلی لیتر}$$

+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

مثال ۳:

برای اکسید کردن ۲۵ میلی لیتر محلول M ۰/۴ SO_4Fe در محلول اسیدی
 چه حجمی پرمنگنات پتاسیم M ۰/۲ لازم است؟ در این واکنش Fe^{++} بوسیله
 MnO_4^- اکسید شده و Fe^{+++} و Mn^{++} تشکیل میگردد.



در ۲۵ میلی لیتر محلول M ۰/۴ SO_4Fe ۰/۰۱ مول Fe^{++} وجود دارد.

$$(0/025) (0/4 \text{ مول / لیتر}) = 0/01 \text{ mole}$$

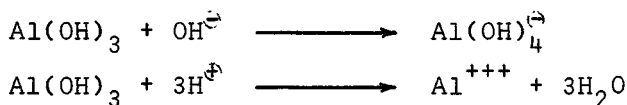
از معادله موازنه بالا مشاهده میکنید که ۵ مول Fe^{++} برای هر مول MnO_4^-
 لازم است. بنا بر این برای ۰/۰۱ مول Fe^{++} به ۰/۰۰۲ مول MnO_4^- نیاز
 است. حال باید ببینیم چند لیتر $KMnO_4$ M ۰/۲ مول حاوی ۰/۰۰۲ مول
 MnO_4^- است.

$$(x \text{ لیتر}) (0/2 \text{ مول / لیتر}) = 0/002$$

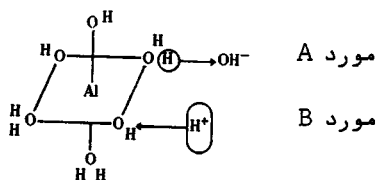
$$x = 0/01 \quad \text{یا} \quad 10 \text{ ml}$$

+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

اگر به محلول نیترا آلومینیوم، قطره قطره محلول هیدروکسید سدیم اضافه
نمائیم، رسوب سفید رنگ هیدروکسید آلومینیوم تشکیل میگردد. با افزایش مقدار
بیشتر، بازو یا اسید این رسوب حل میشود.

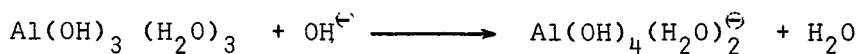


این دو واکنش نشان میدهد که Al(OH)_3 یک آفوتراست، چون قابلیت
خنثی کردن اسید و باز دارد، بعبارت دیگر هم بعنوان اسید و هم بعنوان باز عمل میکند.
این پدیده را چگونه میتوان توضیح داد؟ با توجه به ساختمان Al(OH)_3 ، شکل
۱۰-۸ مشاهده میکنید که Al^{+++} در مرکز یک ۸ وجهی قرار دارد و درش گوشه آن، شش
گروه OH^{\ominus} و OH_2 وجود دارد. برای هر مجموعه کلا "تعداد اکسیژن ها ۶ عدد است.



ش. ۱۰-۸ نمایش خاصیت آفوتری Al(OH)_3

درواکنش با باز، یک پروتون از فرمول خارج شده و به طرف OH^{\ominus} که از خارج
آمده است میرود، این پروتون از یک مولکول آب که به Al^{+++} مرکز وصل بوده است،
به طرف OH^{\ominus} میرود (A)



درواکنش با اسید، یک پروتون از خارج، به طرف OH^{\ominus} که به Al^{+++} متصل است میرود B



در مورد A، هیدروکسید آلومینیوم، بعنوان دهنده پروتون و در مورد B، بعنوان
گیرنده پروتون عمل نموده است.

8.1- غلظت هریک از داده‌های زیر را محاسبه نماید.

(a) 9.2 گرم C_2H_5OH در یک لیتر محلول.

(b) 9.2 گرم C_2H_5OH در 250 میلی لیتر محلول.

(c) 1×10^{-3} مول C_2H_5OH در 2 میلی لیتر محلول.

* 8.2- نقطه انجماد و نقطه جوش نرمال یک محلول آبی حاوی 0.1 مول گلوکز در

250 میلی لیتر محلول را محاسبه نماید.

8.3- کدامیک از محلولهای زیر محلول 0.1M سود را بیشتر خنثی میکنند.

100 میلی لیتر محلول 0.1M از HCl ، یا 100 میلی لیتر محلول 0.1M از

CH_3COOH ؟

8.4- کدامیک از محلولهای زیر محلول 0.1M اسید کلریدیک را بیشتر خنثی

میکند. 100 میلی لیتر محلول 0.1M از $Ca(OH)_2$ ، یا 100 میلی لیتر

محلول 0.1M از $Ca(OH)_2$ ؟

* 8.5- برای خنثی کردن هریک از داده‌های زیر چند رسو 0.1M مورد نیاز است ؟

(a) 100 میلی لیتر محلول 0.05 مولار HCl

(b) 200 میلی لیتر محلول 0.2 مولار H_2SO_4

(c) 20 میلی لیتر محلول 0.2 نرمال H_2SO_4

* 8.6- در هریک از داده‌های زیر چند اکی والان وجود دارد ؟

(a) 0.2 مول H_2SO_4 (b) 4.9 گرم H_2SO_4

(c) 100 میلی لیتر محلول 0.1M H_2SO_4 (d) 100 میلی لیتر محلول

0.1 نرمال H_2SO_4

8.7-20 میلی لیتر محلول 6M از HCl را تا چه حجمی رقیق کنیم تا محلول 0.1M

بدست آوریم؟

*8.8- چند میلی لیتر محلول 0.1M سود برای خنثی کردن 25 میلی لیتر محلول

HCl که از رقیق کردن 25 میلی لیتر محلول 2N HCl به حجم 100 میلی

لیتر بدست آمده لازم است؟

*8.9- از مخلوط کردن 2 مول NaNO_3 و 3.5 مول K_2SO_4 و 250 گرم آب

محلولی تهیه کرده ایم. درصد وزنی هریک از اجزاء چقدر است؟

8.10- مولاریته هریک از محلولهای زیر را محاسبه نمایید.

(a) 2 گرم KCl که در مقدار کافی آب 100 میلی لیتر محلول تهیه شود.

(b) 2 گرم Ca(OH)_2 در مقدار کافی آب که 100 میلی لیتر محلول تهیه شود.

(c) 2 گرم LiBr در مقدار کافی آب که 100 میلی لیتر محلول تهیه شود.

*8.11- یک بشرکه حاوی 250 میلی لیتر محلول آبی می باشد، در 2.21- درجه

سانتی گراد منجمد میشود. دانسیته محلول $1.379/\text{ml}$ می باشد. اگر

محلول 72.1% وزنی آب داشته باشد. جرم ملکولی جسم حل شده چقدر است؟

*8.12- واکنش زیر را که در محیط اسیدی انجام پذیر است کامل نموده و موازنه

کنید.

برای اکسیداسیون 5 گرم روی چه حجم محلول 0.25 M از HNO_3 لازم است؟



8.13 واکنش زیر را موازنه کنید. محیط اسیدی است.



در یک اتمسفر فشار 25 درجه سانتی گراد از 15.2 گرم H_2O_2 و 60 گرم

$Li_2Cr_2O_7$ چند لیتر اکسیژن بدست میاید؟

* 8.14- مقدار زیادی Mg با 500 میلی لیتر عمل کرده و 3.05 لیتر گاز H_2 جمع

آوری شده است. این گاز که در 25 درجه سانتی گراد روی آب جمع آوری

شده است دارای فشار 753 میلی متر جیوه است. نرمالیتة محلول HCl

را تعیین کنید.

* 8.15- وزن اکی والان داده های زیر چقدر است. H_3AsO_4 ، $T_h(OH)_4$

* 8.16- مولاریته و مولالیتة محلولی که 20% وزنی اسید استیک دارد و دانسیته آن

$1.028 \frac{g}{ml}$ است حساب کنید.

* 8.17- 100 میلی لیتر محلول که حاوی 0.5 مول اسید HY میباشد در 13.9 - درجه

سانتی گراد منجمد میشود. درصد تفکیک اسید در محلول را محاسبه نماید.

* 8.18- محلول 3m اسید HCl در آب 23% تفکیک میشود. نقطه انجماد این محلول

چقدر است؟

* 8.19- 10 میلی لیتر محلول 0.2M از NaCl را با 15 میلی لیتر محلول 0.4M از

$CaCl_2$ مخلوط کرده و 25 میلی لیتر محلول بدست آورده ایم. بفرض این

که تمام اکترولیت ها بطور کامل تفکیک شود و هیچ واکنش شیمیائی صورت

نگیرد. غلظت هر ذره یونی را در محلول نهائی محاسبه نماید.

* 8.20- 36.2 گرم KCl در 28 درجه سانتی گراد دقیقاً "معادل وزنی از NaCl

است که میتواند در 100 میلی لیتر آب حل شود. مولالیتة هر یک از محلول-

های اشباع را حساب کنید. برای دانستن مولاریته چه اطلاعات دیگری مورد نیاز است؟

* 8.21- 20 میلی لیتر محلول 0.2M از HCl را با 30 میلی لیتر محلول 0.3 M از NaOH مخلوط کرده و حجم را با آب به 400 میلی لیتر رسانده ایم. غلظت مولی هریون را در محلول نهائی حساب کنید.



ترمودینامیک در شیمی

۹ در فصل محلول ها به این موضوع برخوردیم که با وجودی که عمل انحلال NaCl در آب ، از نظر انرژی مساعد نمی باشد (770 KJ برای درهم شکستن شبکه فضائی لازم است در حالیکه زهیدراته شدن یون ها فقط 667 KJ انرژی بدست می آید)، ولی NaCl در آب حل میشود . چرا ؟ معلوم میشود که برای تعیین جهت تغییرات خود بخود ، به غیر از انرژی ، عامل دیگری نیز موثر می باشد ، این عامل entropy یعنی تمایل سیستم برای داشتن آرایش نامنظم است . مطالعه گرما ، بعنوان انرژی و دما بعنوان عامل کنترل کننده تغییرات انرژی ، "ترمودینامیک" نامیده میشود .

۹۰۱ enthalpy یا محتوای گرمائی

هما نظیر که در منحنی گرم کردن ، شکل ۶-۷ نشان داده شد ، افزایش گرما بیک جسم ، الزاما ، دمای جسم را با لانی برود . در نقطه ذوب ، حرارت اضافی باعث بالا رفتن دمای جسم نشده ، بلکه آنتالپی یا محتوای گرمائی جسم را با لامی برود . معمولا " آنتالپی را با ΔH نشان میدهند . در واقع تغییر آنتالپی است که اهمیت دارد و آنرا

$$\Delta H = H_{\text{حالت نهائی}} - H_{\text{حالت اولیه}}$$

مثلا" هنگامی که یک مول H_2O جا مدبه ما بعب تبدیل میشود $6/01 \text{ KJ}$ انرژی لازم دارد . بعبارت دیگر محتوای گرمائی H_2O به میزان $6/01 \text{ KJ}$ اضافه شده است $\Delta H = 6/01 \text{ KJ/mole}$ و به آن گرمای ذوب یخ گویند .

گرمای ذوب مولی هر جسم جامد ، یکی از خصوصیات اختصاصی اجسام است ، مثلا" برای NaCl ΔH ذوب $3/30 \text{ KJ/mole}$ است . بطور کلی گرمای ذوب برای جامدات یونی ، بیشتر از جامدات مولکولی است . چون نیروهای جاذبه در جامدات یونی خیلی قوی تر است ، بنابراین انرژی بیشتری برای درهم شکستن این ساختمان لازم است و

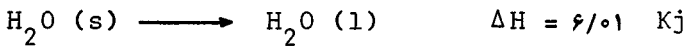
بهر حال برای برقرار کردن یک رابطه مستقیم ، بین گرمای داده شده به یک

جسم و با لافتن انرژی جسم ، باید عوامل دیگری را نیز در نظر گرفت . مثلاً "وقتی NaCl ذوب میشود ، منبسط میشود ، بنا بر این باید کار انجام دهد . این کار عقب زدن اتمسفر برای تامین جابجایی حجم اضافی است . در این حالت ، گرمای اضافه شده نه فقط انرژی داخلی ذرات را با لایتره است ، بلکه در مقابل اتمسفر نیز کار انجام داده است اگر از دید انرژی داخلی را با ΔE و حجم اضافه شده را با ΔV نشان دهیم ، خواهیم داشت :

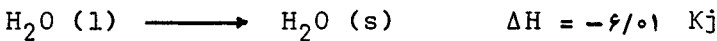
$$\Delta H = \Delta E + P \Delta V$$

این درموردی است که کار فقط در مقابل فشار اتمسفر باشد ، برای عمل ذوب ، تغییر حجم بطور کلی کم است و در نتیجه $P \Delta V$ در مقایسه با ΔE کوچک است . در این موارد از دید محتوای گرمایی (ΔH) ، معیار خوبی از انرژی داخلی است (ΔE)

دیدیم که برای تبدیل یک مول H_2O جامد به مایع $6/01 \text{ KJ}$ انرژی لازم بود

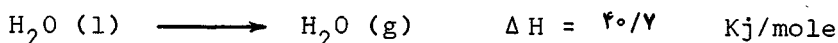


برای عمل معکوس یعنی تبدیل یک مول $\text{H}_2\text{O} (\text{l})$ به جامد $6/01 \text{ KJ}$ انرژی به صورت حرارت به محیط اطراف پس داده میشود .



بنا بر این ΔH منفی با تغییر exothermic یا گرما زا همراه است و یک ΔH مثبت با تغییر endothermic یا گرما گیر مطابقت دارد . در یک تغییر exothermic حرارت آزاد میشود ، در نتیجه محتوای گرمایی جسم کاهش پیدا میکند . حالت انتهایی کوچک تراز H حالت اولیه میشود ، در نتیجه $\Delta H < 0$. در تغییر endothermic حرارت از محیط اطراف گرفته میشود ، در نتیجه محتوای گرمایی جسم افزایش پیدا میکند ، حالت انتهایی بزرگ تراز H حالت اولیه میشود ، در نتیجه $\Delta H > 0$.

درست هما نظور که محتوای گرمائی در ذوب شدن با لامیرود، در تبخیر نیز بسا لا میرود. افزایش محتوای گرمائی هنگامی که یک مول از جسم از حالت مایع بحالت جامد تبدیل شود، به گرمای مولی تبخیر معروف است. برای H_2O ΔH تبخیر $40/7 \text{ KJ/mole}$ است.



و در عمل معکوس، یعنی تراکم یک مول H_2O گازی به مایع $\Delta H = -40/7 \text{ KJ/mole}$ میباشد. با دانستن ΔH دو مرحله پشت سرهم، میتوان ΔH ترکیب دو عمل را محاسبه نمود. مثلاً با دانستن ΔH ذوب و ΔH تبخیر، میتوان ΔH تصعید را محاسبه نمود.

۹۰۲. آنتروپی (entropy)، انرژی آزاد و تغییرات خودبخود

تغییر حالت همراه با تغییر انرژی بررسی شد، حال میخواهیم بدانیم که اصولاً چرا تغییرات صورت میگیرند. چنانچه خواهیم دید، اصول ترمودینامیک که زیربنای تغییرات فاز را تشکیل میدهد، تا حد زیادی در مورد تغییرات شیمیائی نیز یکا ربرده میشود.

برای این که پیشگویی نمود که در یک شرایط معین، یک تغییر معین صورت میگیرد یا خیر، بنظر میرسد که باید این موضوع در نظر گرفته شود که با این تغییر، سیستم به یک حالت با انرژی پائین تر میرود یا خیر. ولی این تنها، کافی نیست، چون گاهی اوقات تغییرات در جهت رفتن به یک حالت با انرژی بالاتر، صورت میگیرند. بنا بر این معلوم میشود که به غیر از انرژی، عامل دیگری نیز در تعیین جهت تغییرات خودبخود، موثر است و باید در نظر گرفته شود.

این عامل، تمایل سیستم به داشتن آرایش بیشترین آرایش مولکولی ممکن است، بعبارت دیگر سیستمها تمایل به بی نظمی دارند. دلیل این تمایل این است

که برای بوجود آوردن آرایش های نامنظم، درمقا یسه با آرایش منظم، راه های زیاده دتری وجود دارد. بطورکمی، بی نظمی را با خصوصیتی بنام "آنتروپی" توضیح میدهند. آنتروپی یک سیستم نامنظم مثل H_2O مایع (مجموعه ای از آرایش های مولکولی مختلف) بیشتر از آنتروپی یک سیستم منظم مثل H_2O جامد (فقط یک آرایش منظم) می باشد.

چرا حالتی که آنتروپی بیشتر دارد، احتمالش بیشتر از حالتی است که آنتروپی پائین تر دارد؟ در ساختمان یخ، یک الگوی مشخص تکراری وجود دارد در حالی که در H_2O مایع، مولکول ها آرایش اختصاصی نداشته و آرایش های مولکولی مختلفی وجود دارد و احتمال بوجود آمدن هر یک از این آرایش ها، درست به اندازه احتمال به وجود آمدن ساختمان یخ است. به همین دلیل مجموع آرایش های مولکولی H_2O مایع احتمالش بیشتر از یخ است.

همانطور که تغییراتی که نتیجه آنها کاهش انرژی است، مسا عدم می باشد. تغییراتی که نتیجه آنها، زیاد شدن آنتروپی باشد، نیز مسا عده هستند. دما عاملی است که روی اهمیت زیاد شدن آنتروپی نسبت به تغییر انرژی، نفوذ دارد. در صفر مطلق، آنتروپی در تعیین جهت تغییر خود بخود، هیچگونه سهمی ندارد. به همین دلیل پایداری در حالت، حالتی است که انرژی کمتری داشته باشد. هر قدر دما بالا می رود، حرکت مولکول ها زیاد می شود، و تمایل به بی نظمی، در تعیین جهت تغییر، موثرتر می شود. در دما های بالا، عامل آنتروپی، آنقدر زیاد می شود که میتواند یک تغییر را که از نظر انرژی نامساعد است، بوجود بیاورد.

از نظر کمی، تاثیر متقابل، انرژی و آنتروپی را با نظریه ای بنام انرژی آزاد توضیح میدهد. H محتوای حرارتی یا انتالپی، S آنتروپی و T دمای مطلق است $(TS) = H - G$ در یک تغییر، از پایداری انرژی آزاد با فرمول زیر نشان داده میشود:

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$$

تغییر انرژی آزاد، معادل، تغییر محتوای حرارتی منهای تغییر در حاصل ضرب دما در انتروپی است. G را انرژی قابل دسترس گویند و نشان می‌دهد که ایسنتروپی از محتوای حرارتی به اندازه مقدار TS کمتر است. به این حاصل ضربگاهی انرژی غیر قابل دسترس گویند.

برای تغییراتی که در دمای ثابت T ، انجام می‌گیرد، $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ بنا بر این، در دما و فشار ثابت، تغییراتی خود بخود، صورت می‌گیرند، که همراه با کاهش انرژی آزاد سیستم باشد. $\Delta G < 0$ باشد. یعنی انرژی آزاد سیستم نهایی، کمتر از انرژی آزاد سیستم اولیه باشد. برای این که $\Delta G < 0$ باشد، یا باید ΔH کوچک تر از صفر باشد و یا ΔS بزرگ باشد. در مواردی که $\Delta H < 0$ است، تغییر از نظر انرژی مساعد است. در مواردی که $\Delta S > 0$ است، تغییر از نظر افزایش بی‌نظمی مساعد است. برای بسیاری از عملیات ΔH و ΔS هم علامت هستند. در چنین مواردی است که T عامل موثر در تعیین جهت تغییر است. مثلاً در مورد ذوب یک جسم جامد، هم محتوای حرارتی زیاد می‌شود، هم انتروپی زیاد می‌شود. به همین جهت چون ΔH مثبت است. در دماهای پائین $T \Delta S$ کوچک بوده و در نتیجه ΔG مثبت می‌شود. به همین دلیل ذوب شدن صورت نمی‌گیرد. ولی در دماهای بالاتر حاصل ضرب $T \Delta S$ یک عدد بزرگ می‌شود و چون از ΔH کم می‌شود به همین جهت ΔG منفی می‌شود، بنا بر این ذوب صورت می‌گیرد.

در دمائی که دقیقاً $T \Delta S$ مساوی ΔH باشد، $\Delta G = 0$ می‌شود و در این حالت است که جامد و مایع با هم در حال تعادل وجود دارند. این دما، نقطه ذوب یا نقطه انجماد است. باید توجه داشت که در حالت تعادل، انرژی آزاد هر دو حالت یکسان است، $\Delta G = 0$

+++++

مثال ۱:

حرارت مورد نیاز برای ذوب NaCl $30/3 \text{ KJ/mole}$ است. از دید انتروپی $28/2$ درجه، مول/ژول است. نقطه ذوب را محاسبه کنید.

$$\Delta G = 0 = \Delta H - T_{mp} \Delta S \quad \text{در نقطه ذوب}$$

$$\Delta H = T_{mp} \Delta S$$

$$T_{mp} = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{30300 \text{ J/mole}}{28/2 \text{ J/deg.mole}} = \frac{30300}{14} = 2164.3 \text{ K}$$

+x+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

اصول ترمودینامیک، حاکم بر تغییرات فاز، در مورد انحلال نیز صادق است. میدانید که وقتی الکل در آب حل میشود، حرارت به محیط اطراف پس میدهد، بعبارت دیگر، سیستم به یک حالت با محتوای حرارتی پائین تر، یا انرژی پائین ترمیرود، ولی تصور غلطی که معمول است، این است که فرض شود، فقط در صورتی انحلال صورت میگیرد که سیستم به یک حالت با انرژی پائین تر برود. در حالی که بسیاری از نمک ها در آب حل میشوند، در حالی که به یک سطح انرژی بالاتر میروند.

مثلاً KCl که حل شدن آن در آب یک عمل آندوترمیک است، یعنی حرارت از محیط اطراف میگیرد و محتوای حرارتی سیستم با لامیرود، در آب حل میشود. پس حل شدن، KCl در آب را چگونه میتوان توضیح داد؟ در اینجا نیز عامل موثر از پدید آنتروپی است.

بطور کلی، آنتروپی در حالت محلول، بالاتر از آنتروپی اجزاء به صورت مجزا و غیر مخلوط است. چون در حالت محلول آرایش های مولکولی بیشتری امکان دارد. این موضوع را از شکل b-1-8 نیز میتوان درک نمود. اگر جای دودا بیره با رنگ های مختلف را با هم عوض کنیم، برای محلول، یک آرایش جدید بوجود میآید، در حالی که اگر جای دودا بیره یک رنگ را با هم عوض کنیم، آرایش جدیدی بوجود نمی آید. به هر حال مخلوط کردن باعث بالارفتن تعداد آرایش های ممکن گشته و همواره با ازدیاد آنتروپی همراه است. در مواقعی که تغییر انرژی خیلی نامساعد باشد، ازدیاد آنتروپی نمیتواند غلبه نماید و انحلال صورت نمی گیرد.

بر اساس نظریه انرژی آزاد، برای این که عمل انحلال صورت گیرد، باید

$\Delta G < 0$ باشد. (انرژی آزاد سیستم کاهش یابد) و چون $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ برای این که $\Delta G < 0$ شود، یا باید $\Delta H < 0$ باشد و یا $\Delta S > 0$ باشد و چون ΔS برای تمام عملیات انحلال مثبت است. بنابراین اگر $\Delta H < 0$ باشد، حتماً " انحلال صورت میگیرد. اگر $\Delta H = 0$ باشد، باز هم انحلال صورت میگیرد. اگر ΔH مثبت و بزرگ باشد، با وجودی که ΔS مثبت است و $-T \Delta S$ منفی میشود، ولی ممکن است این مقدار نتواند بر ΔH مثبت غلبه نماید و باعث منفی شدن ΔG گردد مگر این که دما آنقدر بالا رود تا حاصل ضرب $T \Delta S$ بتواند بر ΔH غلبه نماید.

+x+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

مثال ۲:

برای حل کردن یک بلور KCl در آب در $\Delta H = ۸/۴ \text{ KJ/mole}$ و $\Delta S = ۹۶ \text{ J/mole}$ است. با محاسبه نشان دهید که در ۲۵ درجه سانتیگراد، تغییر انرژی آزاد برای انحلال KCl مساعد است.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\Delta G = ۸۴۰۰ \text{ J/mole} - (۲۷۳ + ۲۵) (۹۶ \text{ J/mole})$$

$$\Delta G = ۸۴۰۰ - ۲۸۶۰۴ = -۲۰۲۰۸ \text{ J/mole}$$

چون $\Delta G < 0$ است، بنابراین انحلال صورت میگیرد.

+x+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

*9.1- فرض کنید که یک قطره آب در 20 درجه سانتی گراد 0.05 گرم وزن دارد.

برای بدست آوردن نتایج زیر چند ژول گرما باید اضافه یا کم شود.

(a) آب تا 100 درجه سانتی گراد گرم شود

(b) قطره آب در 100 درجه بجوشد

(c) بخار حالت b کا ملا"به یخ صفر درجه تبدیل شود.

ظرفیت حرارتی آب $\frac{\text{ژول}}{\text{گرم} \cdot \text{درجه}}$ 4.18 ، گرمای ذوب مولی 6.01 کیلوژول و گرمای تبخیر مولی 40/74 کیلوژول است.

*9.2- گرمای ذوب الکل اتیلیک در 114- درجه سانتی گراد برابر $\frac{\text{ژول}}{\text{گرم}}$ 104

میشود. تغییرات انتالپی در اثر ذوب یک مول الکل اتیلیک چقدر

است؟

*9.3- اگر برای تبخیر یک گرم 4 CCl₄ مایع به 225 ژول انرژی نیاز باشد و برای

ذوب یک گرم 4 CCl₄ جامد به 21.3 ژول انرژی نیاز باشد در تبدیل زیر ΔH

مولی را محاسبه نماید.

*9.4- برای تبدیل 1H₂O زجاجا مدبه مایع ، $\Delta H = 6.02$ $\frac{\text{کیلوژول}}{\text{مول} \cdot \text{درجه}}$ و

است . $\Delta S = 22$ $\frac{\text{ژول}}{\text{مول} \cdot \text{درجه}}$

(a) ΔG را برای تبدیل یا لا در 220 و 290 درجه کلوین محاسبه نماید.

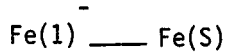
(b) درجه دمائی عمل خودبخود پیش میرود؟

*9.5- وقتی فلز آهن ذوب میشود ، عمل ذوب آندوترمیک بوده و با جذب 266 ژول

حرارت با زاء هر گرم آهن همراه است . برای تبدیل زیر ΔH مولی چقدر

است؟ $\text{Fe (l)} \rightarrow \text{Fe (s)}$

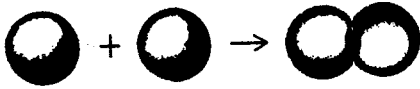
*۹۰۵- وقتی فلز آهن ذوب میشود ، عمل ذوب آندوترمیک بوده و با جذب ۲۶۶ ژول حرارت با زاء هر گرم آهن همراه است . برای تبدیل زیر ΔH مولی چقدر است ؟



۹۰۶- ۱۰/۵ گرم ترکیب A که دارای وزن مولکولی ۸۴ گرم است یک عملیات دو مرحله‌ای انجام میدهد . ΔH مرحله اول ۵۶ کیلوژول و برای مرحله دوم $\frac{۳۷}{۶}$ ژول است . تغییرات کل انتالپی را محاسبه نماید .
گرم مول

۲۶

سرعت واکنش‌های شیمیائی



۱۰ سرعت یا درجه یک واکنش شیمیائی، نشان میدهد که غلظت مواد ترکیب شونده با چه سرعتی، با گذشت زمان، تغییر میکنند و کمایسم واکنش نشان میدهد که یک واکنش از چه مرحله میگذرد. در بسیاری از واکنش‌ها، تغییرناشی در واقع از چندین واکنش متوالی، که هر یک، یک مرحله از تشکیل محصول ناشی است، تشکیل میشود. در این نوع واکنش‌ها احتمالاً "مواد حد واسطی تشکیل میگردد که ممکن است نتوان آنها را جدا نمود، چون بلافاصله در مرحله بعدی، بکار برده میشوند. اما با تحقیقاتی که در مورد تاثیر عوامل مختلف روی سرعت واکنش‌های انجام گرفته است، امکان دارد که بتوان محصولات حد واسطی که طی یک واکنش شیمیائی بوجود می‌آیند و نحوه دخالت آنها در مکانیسم واکنش را توضیح داد. تجربه نشان داده که چهار عامل در سرعت واکنش‌ها موثر است:

۰۱ ماهیت واکنش دهنده‌ها یا مواد ترکیب شونده

۰۲ غلظت مواد ترکیب شونده

۰۳ دما

۰۴ کاتالیزور.

۱۰۱. ماهیت مواد ترکیب شونده

در یک واکنش شیمیائی، بعضی از پیوندهای شکند و پیوندهای جدیدی تشکیل میشود، بنا بر این باید سرعت واکنش به پیوندهای درگیر، بستگی داشته باشد، تجربه نشان داده است که سرعت واکنش به خصوصیات موادی که برای انجام واکنش به یکدیگر نزدیک میشوند، بستگی دارد. مثلاً "احیاء پرمنگنات بوسیله یون فرود محیط اسیدی عملاً" لحظه‌ای است. MnO_4^- به همان سرعتی که محلول فرواضافه شود، ناپدید میگردد.

در این واکنش، فاکتور محدودکننده، سرعت مخلوط کردن این دو مخلوط است درحالیکه واکنش پرمنگنات با اسید اگزالیک در محیط اسیدی، لحظه‌ای نیست، رنگ بنفش پرمنگنات پس از مخلوط کردن مخلوط‌ها، تا مدت‌ها باقی میماند. در این دو واکنش به غیر از ماهیت جسم حیا، کننده بقیه چیزها یکسان است. ولی مشاهده میکنید که سرعت دو واکنش چقدر تفاوت دارد.

سرعت واکنش‌های مختلف، خیلی متفاوت است. واکنش‌های بسیار سریع مثل خنثی شدن اسید- باز، در زمانی کمتر از یک میکروثانیه انجام میگیرد و اندازه‌گیری سرعت این واکنش‌ها بسیار مشکل است. از طرف دیگر، واکنش‌های بسیار کند نیز وجود دارد، مثل واکنش‌هایی که در عملیات زمین‌شناسی انجام میگیرد، که ممکن است در عرض چندین میلیون سال نیز کاملاً نشود و تغییراتی که در یک دوره زندگی صورت میگیرد، ممکن است آنقدر کم باشد، که اصلاً نتوان تشخیص داد. بیشتر اطلاعات جمع‌آوری شده، در مورد واکنش‌هایی است که با سرعت متوسط انجام میگیرد.

۱۰۰۲. غلظت مواد ترکیب شونده

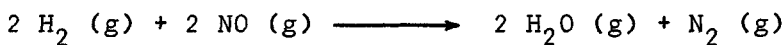
تجربه نشان داده است که سرعت یک واکنش شیمیایی هموزن، به غلظت مواد ترکیب شونده، بستگی دارد. واکنش هموزن، واکنشی است که فقط در یک فاز صورت میگیرد، واکنش هتروژن، با بیشتر از یک فاز صورت میگیرد.

در مورد واکنش‌های هتروژن، سرعت واکنش، به سطح تماس دوفاز بستگی دارد. یک مثال از واکنش‌های هتروژن، زنگ زدن آهن است که از دوفاز تشکیل شده است. فاز جامد، شامل آهن و فاز گازی، اکسیژن است. اگر سطح تماس کوچک باشد، زنگ زدن کند است. مثلاً "زنگ زدن یک میل آهنی خیلی کندتر از حالتی است که سطح تماس بیشتر باشد. مثلاً" میل آهنی بصورت پودر ساکن شده شود.

برای واکنش‌های هموزن، سرعت واکنش به غلظت واکنش دهنده‌ها در مخلوط،

بستگی دارد. محلول ممکن است مایع و یا گاز باشد. غلظت مواد ترکیب شونده را میتوان با افزایش آن ماده، یا کاهش آن و یا با تغییر حجم سیستم، تغییر داد. (مثلاً با بسط یک گاز و یا با افزایش حلال به سیستم مایع). تا شیر غلظت روی سرعت واکنش با پدیده طریق تجربی تعیین شود. ممکن است در واکنش جسم A با جسم B، افزایش A باعث افزایش سرعت یا کاهش سرعت شود و یا هیچگونه تغییری در سرعت واکنش ندهد. و این فقط به نوع واکنش بستگی دارد و برای هر واکنش بخصوص، با پدید بطریق تجربی تعیین شود. این کار مشکل است، روش معمول این است که همه چیز را ثابت نگه میدارند و فقط غلظت یکی از مواد ترکیب شونده را تغییر میدهند و سرعت نا پدید شدن مواد ترکیب شونده و یا سرعت تشکیل محصول حاصله را مشاهده میکنند. قسمت مشکل کار، تعیین غلظت لحظه ای یک ترکیبی است که دائماً غلظت آن تغییر میکند.

واکنش بین H_2 و NO یک واکنش هموزن است که سرعت این واکنش را میتوان از روی تغییر فشار مخلوط گازها در حین پیشرفت واکنش، تحقیق نمود.



چون ۴ مول گاز، به ۳ مول گاز تبدیل میشود، فشار کاهش پیدا میکند. اطلاعات زیر که از چندین تجربه که در $800^\circ C$ انجام گرفته، بدست آمده، در شکل ۱-۱۰ نشان داده شده است.

غلظت مولی در ابتدا

تجربه	NO	H_2	سرعت atm/min
۱	۰/۰۰۶	۰/۰۰۱	۰/۰۲۵
۲	۰/۰۰۶	۰/۰۰۲	۰/۰۵۰
۳	۰/۰۰۶	۰/۰۰۳	۰/۰۷۵
۴	۰/۰۰۱	۰/۰۰۹	۰/۰۰۶۳
۵	۰/۰۰۲	۰/۰۰۹	۰/۰۲۵
۶	۰/۰۰۳	۰/۰۰۹	۰/۰۵۶

ش. ۱-۱۰ سرعت واکنش H_2 و NO .

در تجربه‌های ۱ و ۲ و ۳، غلظت NO را ثابت نگهداشته و غلظت H₂ را به ترتیب ۲ برابر و ۳ برابر کرده‌اند. ملاحظه شده، که سرعت واکنش‌ها نیز ۲ برابر و ۳ برابر شده‌است، بنابراین سرعت این واکنش با غلظت H₂ نسبت مستقیم دارد.

در تجربه‌های ۴ و ۵ و ۶، غلظت H₂ را ثابت نگهداشته و غلظت NO را به ترتیب ۲ برابر و ۳ برابر نموده‌اند، تجربه نشان داده که سرعت واکنش‌ها به ترتیب ۴ برابر و ۹ برابر شده‌است. بنا بر این سرعت واکنش با مجذور غلظت NO متناسب است، به طور کمی این اطلاعات را می‌توان به صورت زیر خلاصه نمود، سرعت واکنش متناسب است با (غلظت H₂) × (غلظت NO)^۲، و بطریق ریاضی می‌توان بصورت زیر نوشت:

$$\text{سرعت واکنش} = K [H_2] [NO]^2$$

این معادله را قانون سرعت گویند، غلظت‌ها بر حسب مول در لیتر است و K که ثابت ویژه سرعت معروف است، برای هر واکنش مقدار بخصوصی دارد. فرمول کلی قانون سرعت به قرار زیر است:

$$\text{سرعت} = K [A]^x [B]^y$$

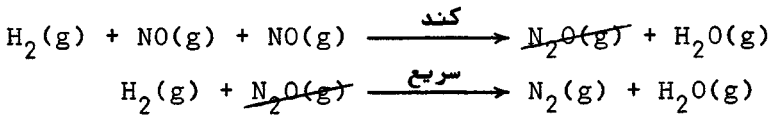
x توانی است که غلظت A باید به آن توان برسد و y توان مناسبی است که غلظت B باید به آن برسد. نکته قابل توجه این است که قانون سرعت با تجربه به دست آمده است و معمولاً این تصور غلط پیش می‌آید که این توان‌ها، ضرایب مواد در معادله موازنه هستند در صورتی که این اشتباه است و در همین واکنش ذکر شده ضرایب H₂ و NO یکسان است در حالی که توان H₂ و NO در معادله سرعت یکسان نیست. تنها راهی که با اطمینان می‌توان توان‌ها را بدست آورد تجربه است.

گاهی، تغییر شیمیائی نهائی، معمولاً در چندین مرحله متوالی صورت می‌گیرد و دانستن یک معادله موازنه نهائی نمی‌تواند جوابگوی قانون سرعت بدست آمده به طریق تجربی باشد. در این موارد باید، مراحل مختلف واکنش را دانست و کندترین مرحله، مرحله تعیین کننده سرعت واکنش است. در مورد واکنش ذکر شده، قانون سرعت

تجربی نشان میدهد که :

$$\text{سرعت} = K [\text{H}_2] [\text{NO}]^2$$

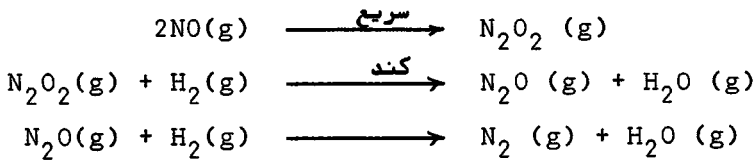
این واکنش باید در مراحل مختلفی صورت بگیرد . میتوان مراحل مختلف واکنش را به صورت زیر فرض نمود :



و چون مرحله کند ، تعیین کننده سرعت واکنش است ، بنا بر این قانون سرعت برای آن مرحله نوشته میشود :

$$\text{سرعت} = K [\text{H}_2] [\text{NO}] [\text{NO}] = K [\text{H}_2] [\text{NO}]^2$$

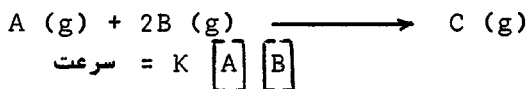
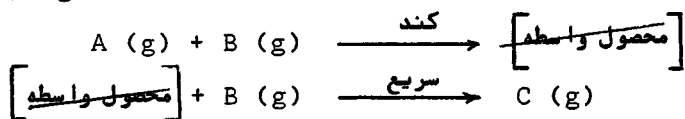
ولی بسیاری از شیمیست ها به این مکانیسم ایراد میکنند ، چون برای انجام این واکنش یک برخورد سه تایی لازم است و برخورد سه جزء به یکدیگر ، تقریباً "غیر محتمل" است . پس باید مکانیسم دیگری را تصور نمود .



مرحله وسط ، تعیین کننده سرعت واکنش است . چون N_2O_2 "سریعاً" از برخورد ۲ مولکول NO بوجود میآید ، بنا بر این غلظت N_2O_2 متناسب با مجذور غلظت NO است . بنا بر این سرعت مرحله دوم به حاصل ضرب غلظت H_2 در مجذور غلظت NO بستگی دارد .

بطور کلی ، برای جوابگویی به قانون سرعت تجربی ، تئوری برخورد فرض میکند که بسیاری از واکنش ها در طی مراحل مختلفی صورت میگیرند . مثلاً یک واکنش دو مرحله ای را در نظر بگیرید که در مرحله اول ، یک مولکول A با یک مولکول B

برخورد کرده و یک محصول واسطه با عمر کوتاه بوجود میآورد. این محصول در مرحله دوم با یک مولکول B دیگر برخورد نموده و مولکول C را تشکیل میدهد. اگر مرحله اول کند و مرحله دوم سریع باشد، سرعت تولید محصول C فقط به سرعت تشکیل محصول واسطه بستگی دارد و محصول واسطه به محض ظهور، در واکنش دوم، مصرف میشود. به همین دلیل سرعت واکنش در این مورد فقط به غلظت ترکیب A و ترکیب B بستگی دارد.



۱۰۰۳. دما

تجربه نشان داده است که با افزایش دما همواره باعث بیشتر شدن سرعت واکنش میشود و کاهش دما باعث کاهش سرعت واکنش میگردد. این مطلب در مورد واکنش های گرمازا و گرماگیر صادق است. با افزایش دما سرعت واکنش با دما با افزایش دما ثابت سرعت بیان میشود. این ثابت، K، از یک واکنش به واکنش دیگر، و از یک دما به دمای دیگر متغیر است و باید برای هر واکنش، به طریق تجربی، اشرکمی، با افزایش دما را تعیین نمود.

۱۰۰۴. کاتالیزور

تجربه نشان داده است که بعضی از واکنش ها در حضور بعضی مواد سریعتر انجام میشوند و این مواد پس از اتمام واکنش، بدون تغییر باقی میمانند. این مواد را کاتالیزور گویند و اغلب یک بلور کوچک از آنها، برای تسریع واکنش کافی است.

مثلاً $KClO_3$ در اثر حرارت به KCl و اکسیژن تجزیه میشود، مشاهده گردیده که یک ذره اکسید منگنز (MnO_2) سرعت این واکنش را بطور قابل ملاحظه ای بیشتر میکند، در پایان واکنش $KClO_3$ کاملاً از بین رفته است ولی MnO_2

به همان مقدار اولیه باقی مانده است. ظاهراً "بنظر میرسد که کاتالیزور در واکنش درگیر نشده است ولی به هر حال باید به طریقی در واکنش شرکت نماید، چون باعث تغییر سرعت واکنش گردیده است.

آنزیمها، در سیستمهای بیولوژیکی، بعنوان کاتالیزور عملیات بیوشیمیایی عمل میکنند. مثلاً "پتیلین بزاز" عمل تبدیل نشاسته به قند را تسریع میکند. تبدیل نشاسته به قند، بدون حضور کاتالیزور، هفتهها وقت لازم دارد ولی با حضور مقدار کمی پتیلین، این عمل با سرعت بیولوژیکی مناسب انجام میگردد.

یک نوع بخصوص عمل کاتالیزوری، کاتالیزوری خودبخود autocatalysis است، که یکی از محصولات حاصله بعنوان کاتالیزور واکنش عمل میکند. مثلاً در واکنش پرمنگنات با اسیدازالیک Mn^{++} که محصول عمل است، واکنش را تسریع میکند. این عمل را میتوان با آزمایش مشاهده کرد. هنگامیکه اسیدازالیک، اسید سولفوریک و پرمنگنات پتاسیم را مخلوط کنید، هیچ تغییری مشاهده نمیشود، ولی اگر یک بلور خیلی کوچک سولفات منگنز $MnSO_4$ را در محلول بیندازیم، رنگ پرمنگنات به سرعت از بین میرود.

یک نوع عمل کاتالیزوری جالب توجه در مورد آب اکسیژنه مشاهده میشود. آب اکسیژنه ناپایدار است و به اکسیژن و آب تجزیه میشود و سرعت واکنش بعدی است که آب اکسیژنه را نمیتوان به مدت طولانی، بدون این که تجزیه صورت گیرد، نگهداشت. ولی مشاهده شده است که مواد بخصوصی مثل فسفاتها، به مقدار جزئی اگر به آب اکسیژنه اضافه شود، از سرعت تجزیه میکاهد و به نظر میرسد که کاتالیزور معکوس است. در واقع موادی را که باعث کاهش سرعت واکنش میشوند، کاتالیزور منفی گویند، ولی این اسم گمراه کننده است چون احتمالاً عمل فسفات، جلوگیری از عمل کاتالیزوری است که در محلول وجود دارد. معمولاً Fe^{+++} کاتالیزور واکنش تجزیه آب اکسیژنه است و احتمالاً فسفات به نحوی Fe^{+++} را درگیر کرده و مانع از عمل کاتالیزوری آن میگردد.

بوسیله تئوری برخورد، بسیاری از مشاهدات مربوط به سرعت واکنش‌های شیمیایی را میتوان تفسیر نمود. براساس تئوری برخورد، برای انجام هر واکنش شیمیایی ذرات واکنش دهنده باید با یکدیگر برخورد نمایند. مثلاً "برای این که جسم A با جسم B عمل نماید، لازم است که ذره A که ممکن است به صورت مولکول، یون یا اتم باشد، با ذره B برخورد نماید. در اثر برخورد، اتم‌ها و الکترون‌ها تغییر آرایش میدهند. پیوندهای شیمیایی دیگری بوجود می‌آید که منجر به تولید ذرات جدیدی میشود.

براساس تئوری برخورد، سرعت هر مرحله در یک واکنش مستقیماً متناسب است با: ۱. تعداد برخوردها، ذرات واکنش دهنده درگیر در آن مرحله، در یک ثانیه. ۲. تعداد برخوردهای موثر.

این موضوع که سرعت واکنش به تعداد برخوردها در ثانیه، بستگی دارد واضح است. بطور مثال، جعبه‌ای را در نظر بگیرید که در آن مولکول‌های A و مولکول‌های B قرار دارند. و مولکول‌های A و B با فرکانس خاصی برخورد می‌نمایند. اگر تعداد مولکول‌های A را در جعبه زیادتر کنیم، فرکانس برخورد بین مولکول‌های A و مولکول‌های B زیاد میشود. و با برخورد بیشتر مولکول‌های واکنش دهنده، واکنش بین A و B سریع‌تر پیش میرود. ولی زیاد شدن تعداد برخوردها تنها کافی نیست، چون محاسبات مربوط به تعداد برخوردها نشان میدهد که فرکانس برخورد خیلی زیاد است. مثلاً "در مخلوطی که حاوی یک مول مولکول A گازی شکل و یک مول مولکول B گازی است در شرایط STP تعداد برخوردها بیش از ۱۰۰۰ برخورد در ثانیه است و اگر هر برخورد منجر به انجام واکنش گردد، واکنش با یک لحظه تمام شود و با ایدتما واکنش‌ها به سرعت انجام گیرند. ولی در عمل چنین چیزی دیده نمیشود با اینطور باشد که فقط بعضی از برخوردها، منجر به انجام واکنش شوند.

ممکن است. برخورد مولکول های A و B آنقدر ملایم باشد که این برخورد هیچگونه شغییری در ماهیت مولکول ها ندهد و ذراتی که با یکدیگر برخورد کرده اند، با حفظ ماهیت اصلی خود از یکدیگر دور شوند. ولی در مواردی که انرژی جنبشی مولکول A یا مولکول B و یا هر دو، قبل از برخورد، زیاد باشد. ممکن است در اثر برخورد، به قدر کافی در یکدیگر نفوذ نموده و در نتیجه تغییر آرایش الکترونی صورت گیرد. در نتیجه یک یا چند ذره جدید تشکیل میشود.

مقدار انرژی اضافی، که برای ایجاد یک واکنش شیمیائی لازم است، به انرژی اکتیواسیون معروف است. مقدار انرژی اکتیواسیون به ماهیت واکنش دهنده ها بستگی دارد. برای بعضی از واکنش ها، انرژی اکتیواسیون زیاد است. این واکنش ها به کندی انجام میگیرند. چون فقط تعداد کمی از مولکول ها، انرژی جنبشی کافی برای تامین این مقدار انرژی اکتیواسیون را دارا میباشند. ولی برای بعضی از واکنش ها، انرژی اکتیواسیون کم است، این واکنش ها، سریع انجام میگیرند، چون تعداد زیادی از مولکول ها، انرژی جنبشی کافی، برای تامین انرژی اکتیواسیون مورد نیاز دارند. به همین ترتیب، تعداد برخوردهای موثر بیشتر است.

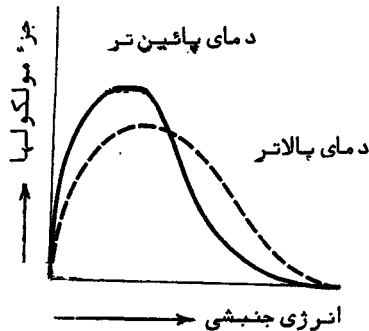
از نظر کیفی، تئوری برخورد بطور موفقیت آمیزی جوابگوی چهار عامل موثر در سرعت واکنش میباشد.

۱. سرعت یک واکنش شیمیائی به ماهیت واکنش دهنده ها بستگی دارد. چون انرژی اکتیواسیون از یک واکنش به واکنش دیگر، متفاوت است.

۲. سرعت واکنش به غلظت واکنش دهنده ها بستگی دارد، چون هر قدر غلظت زیاد شود، تعداد برخوردها زیادتر میشود.

۳. سرعت واکنش به دما بستگی دارد، چون از دما، باعث میشود که مولکول ها با سرعت بیشتری حرکت کنند و برخوردها آنها بیشتر شده و مهمترین که برخوردها

با شدت بیشتری صورت میگیرد و احتمال انجام واکنش بیشتر است. در هر مجموعه، از مولکول ها، توزیع انرژی بین مولکول ها بصورت شکل ۱-۲ است.



ش. ۱-۲. توزیع انرژی مولکول ها در دماهای مختلف

بر اساس تئوری برخورد، فقط مولکول های پر انرژی، انرژی کافی برای انجام واکنش را دارند. با لایردن دما باعث میشود که تعداد بیشتری از مولکول ها، انرژی کافی برای انجام واکنش بدست بیاورند. بنا بر این در دماهای بالاتر، تعداد برخوردهای موثر بیشتر است.

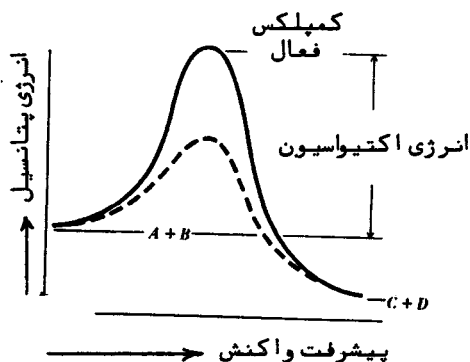
۵. سرعت واکنش به حضور کاتالیزور بستگی دارد، چون حضور کاتالیزور به نحوی باعث میشود که برخوردها موثر تر شوند. ممکن است کاتالیزور با یکی از واکنش دهنده ها، واکنش انجام داده و یک ذره جدیدی بوجود آید که با سرعت بیشتری واکنش دهد.

۱۰۰۶. دیاگرام انرژی برای واکنش های شیمیایی - تئوری حالت عبور

تئوری برخورد، پایه تئوری حالت عبور است، که مسیر واکنش را در حین عبور از مواد واکنش دهنده به محصولات حاصله، در نظر میگیرد. برای بررسی سرعت واکنش های شیمیایی، تغییرات انرژی پتانسیل را در طی عبور واکنش دهنده ها به محصولات حاصله، مطالعه میکنیم. واکنش زیر را در نظر بگیرید.



فرض کنید که مولکول A با مولکول B برخورد کرده و یک مولکول بنام کمپلکس عبور تشکیل می‌دهند. این کمپلکس که کمپلکس فعال نیز نامیده می‌شود می‌تواند تجزیه شده و دوباره مولکول های A و B را تشکیل دهد، یا این که به نحو دیگری تجزیه شده و مولکول های جدید C و D را بوجود بیاورد. شکل ۳-۱۰ تغییرات انرژی پتانسیل سیستم را در اثر نزدیک شدن مولکول های A و B به یکدیگر، برای تشکیل کمپلکس فعال، و سپس تجزیه کمپلکس فعال و تبدیل آن به مولکول های C و D را نشان می‌دهد.



ش. ۳-۱۰ تغییرات انرژی پتانسیل در طی یک واکنش خطوط شکسته، واکنش را در حضور کاتالیزور نشان می‌دهد.

چنانچه مشاهده می‌کنید، محور افقی پیشرفت واکنش، و محور عمودی انرژی پتانسیل را نشان می‌دهد. مشاهده می‌کنید که انرژی سیستم از یک قله عبور می‌کند. در ابتدا، مولکول های A و B آنقدر از هم دور هستند که بر یکدیگر اثر ندارند و انرژی پتانسیل سیستم، مجموع انرژی پتانسیل مولکول های A به اضافه انرژی پتانسیل مولکول های B میباشد. در اثر نزدیک شدن مولکول های A و B به یکدیگر، نیروی دافعه الکترون ها موثر می‌شود. و برای این که این مولکول ها به هم نزدیک

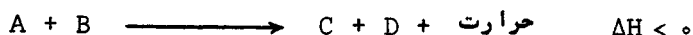
بمانند، باید کارانجام شود تا نیروی دافعه الکترون ها را خنثی نماید. یعنی انرژی پتانسیل کل باید افزایش یابد. از دید انرژی پتانسیل، در نتیجه تبدیل مقداری از انرژی جنبشی ذرات به انرژی پتانسیل میباید. هنگامیکه انرژی پتانسیل به ما کزیم رسید، کمپلکس فعال تشکیل میشود. کمپلکس تشکیل شده بعداً به مولکول های D و C تقسیم میشود و با جدا شدن مولکول های C و D، انرژی پتانسیل سیستم پائین میآید.

اختلاف بین انرژی پتانسیل حالت اولیه ($A + B$) و انرژی پتانسیل کمپلکس فعال، مقدار انرژی است که باید به ذرات داده شود، تا بتوانند عمل نمایند و این انرژی را انرژی اکتیواسیون گویند، و از تبدیل مقداری از انرژی جنبشی ذرات به انرژی پتانسیل، تا مین میشود.

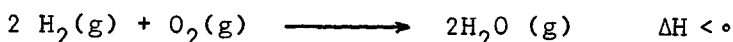
اگر مولکول های A و B بقدر کافی انرژی جنبشی نداشته باشند، با تبدیل تمام انرژی جنبشی خود به انرژی پتانسیل، با زهم نمی توانند سیستم را تا کمپلکس فعال بالا ببرند. در چنین حالتی A و B دوباره بر میگردند به طرف پائین و بدون تغییر از هم جدا میشوند. این درست شبیه آن است که فرض کنید شخصی میخواهد گلوله ای را به بالای یک تپه شیب دار برساند. اگر به گلوله، انرژی کافی داده نشود، قبل از رسیدن به بالای تپه، باز میگردد. ولی اگر گلوله با سرعت کافی فرستاده شود، به بالای تپه رسیده و از طرف دیگر تپه، سرازیر میشود. به همین ترتیب، اگر مولکول های A و B انرژی جنبشی کافی داشته باشند، میتوانند کمپلکس فعال را تشکیل داده و از قله عبور نمایند، و به C و D تبدیل شوند. اگر ما بالاتر رود، تعداد مولکول هایی که دروا حد زمان، میتوانند از قله انرژی پتانسیل عبور نمایند، بیشتر میشود.

نکته قابل توجه دیگری که در شکل ۳-۱۰ نشان داده شده است، این است که سطح انرژی پتانسیل محصولات حاصله C و D، پائین تر از سطح انرژی مواد اولیه

A و B میباشد. بنا براین با پیشرفت واکنش، انرژی پتانسیل سیستم کاهش پیدا کرده است. این کاهش انرژی، معمولاً بصورت گرما، ظاهر میشود. بنا بر این واکنش گرمازا یا exothermic است.



نکته قابل توجه دیگر این است که چون انرژی اکتیواسیون تقریباً زیاد است، واکنش به کندی صورت میگیرد. واکنش های کند را میتوان بوسیله کاتالیزور مناسب تسریع نمود. با حضور کاتالیزور معمولاً مسیر کم انرژی واکنش تغییر میکند. چون واکنش سریع تر میشود، پس باید در این مسیر جدید، انرژی اکتیواسیون کمتر از مسیر قبلی باشد، منحنی خط چین، مسیر احتمالی واکنش در حضور کاتالیزور را نشان میدهد و چون شیب این منحنی کمتر است، ذرات بیشتری در واحد زمان از قله عبور مینمایند یک مثال از واکنش های کند گرمازا، واکنش زیر است:



که در حضور کاتالیزور پلاتین واکنش سریع تر انجام میگیرد. اگر عیل کاتالیزوری پلاتین را ترکیب با مولکول های H_2 و تولید اتم های H بدانیم، مولکول های اکسیژن بجای برخورد با مولکول های H_2 با اتم های H برخورد میکنند. در نتیجه واکنش با سرعت بیشتری انجام میشود. اگر به شکل ۱-۳ از راست به چپ نگاه کنیم، مشاهده میکنیم که واکنش معکوس گرماگیر است.



در این واکنش مقدار انرژی اکتیواسیون، بیشتر از واکنش قبلی است. وسط انرژی محصولات حاصله، بالاتر از سطح انرژی مواد اولیه است. در این واکنش ها $\Delta H > 0$ است و واکنش را گرماگیر یا endothermic گویند.

* 10.1- کمپلکس A در اثر از دست دادن 2 اتم تغییر آرایش داده و به ملکول B تبدیل میشود. درجه تجزیه مولی (تجزیه ملکول A بر حسب مول در لیتر در ثانیه) با غلظت مولی ترکیب A متناسب است. قانون سرعت را برای این واکنش بنویسید.
اگر محلول 0.5 M از A بعد از 10 ثانیه به محلول 0.49 M تبدیل شود. مقدار K را محاسبه نمایید.

10.2- در تجزیه PCl_5 و تبدیل آن به PCl_3 و Cl_2 در محلول بنزن، غلظت ابتدائی $\text{PCl}_5 = 0.5 \text{ M}$ و سرعت آن برابر $\frac{\text{مول}}{\text{لیتر ثانیه}} = 7.5 \times 10^{-4}$ می باشد. با غلظت ابتدائی 1 M سرعت واکنش $\frac{\text{مول}}{\text{لیتر ثانیه}} = 3 \times 10^{-3}$ میشود. درجه واکنش را تعیین کنید.

* 10.3- واکنش بین H_2 و NO را که در میحث 10.2 داده شده است در نظر بگیرید سرعت ابتدائی هر یک از تغییرات داده شده در تجربه 1 را محاسبه نمایید.
(a) 6×10^{-3} مول در لیتر گاز NO اضافه شده.
(b) 6×10^{-3} مول در لیتر گاز H_2 اضافه شده.
(c) غلظت هر دو ماده نصف شده است.
(d) حجم محفظه نصف شده است.
(e) 7×10^{-3} مول در لیتر گاز بی اثر اضافه شده است.

تعادل های شیمیائی

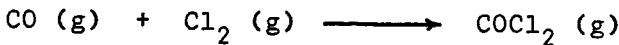


۱۱

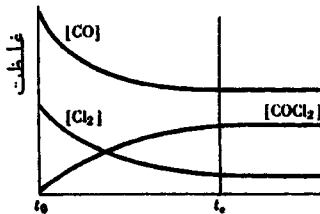
مشاهده شده است که غالباً، واکنش های شیمیائی غیرکامل بوده و مواد شرکت کننده در واکنش تماماً به محصولات حاصله، تبدیل نمی شوند. تجربه نشان داده است که تبدیل غیرکامل، به مدت زمان واکنش، بستگی ندارد. در ابتدای عمل، غلظت واکنش دهنده ها مشخص است، با شروع واکنش، غلظت آنها کم می شود، ولی دیر یا زود، حالتی میرسد که دیگر غلظت واکنش دهنده ها کمتر نمی شود و غلظت آنها ثابت میماند. این حالت، حالت تعادل شیمیائی گویند. در این فصل، حالت تعادل شیمیائی و اصول عمومی حاکم بر این حالت مورد بحث قرار میگیرد.

۱۱.۱. حالت تعادل

یک مثال از تعادل های شیمیائی، واکنش بین گازهای زیر است:



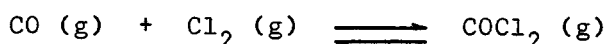
در این واکنش، یک مولکول CO با یک مولکول Cl_2 عمل کرده و یک مولکول فسژن تشکیل میگردد. در این تجربه، ابتدا غلظت معینی از گازهای CO و Cl_2 را در یک محفظه مخلوط کرده و با گذشت زمان، غلظت CO و Cl_2 اندازه گیری میشود نتایج بدست آمده در شکل ۱۱-۱ نشان داده شده است. محور عمودی، غلظت و محور افقی زمان را نشان میدهد.



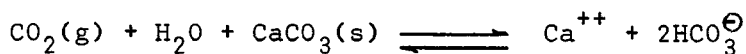
ش. ۱۱-۱ رسیدن به تعادل.

غلظت ابتدائی CO بستگی به تعداد مولکول های CO و حجم ظرف دارد، با گذشت زمان، غلظت CO کم میشود، این کاهش ابتدا سریع تر و سپس کندتر میشود تا این که نهایتاً "غلظت CO به یک مقدار ثابت میرسد. تغییر غلظت Cl₂ نیز مشابه است. در حالیکه غلظت Cl₂ و CO در ابتدا متفاوت است. غلظت COCl₂ در ابتدا صفر است و با گذشت زمان COCl₂ تشکیل میشود. غلظت COCl₂ ابتدا به سرعت زیاد میشود ولیکن نهایتاً وقتی حالت تعادل بوجود میآید، به میزان ثابتی میرسد.

هنگامیکه، حالت تعادل بوجود آمد، تا بی نهایت ادامه پیدا میکنند و اگر این تعادل بهم ریخته نشود، برای ابد باقی میماند. در مبحث فشار بخار تعادل، دیدیم که عملیات مخالف با سرعت یکسان صورت میگیرد، بطور مشابه در حالت تعادل شیمیائی نیز، سرعت واکنش های مخالف، یکسان است. به این ترتیب که مولکول های CO و Cl₂ بریکدیگر اثر کرده و مولکول های COCl₂ تشکیل میگردد، ولیکن وقتی که تعداد مولکول های COCl₂ قابل ملاحظه شد، COCl₂ تجزیه شده و CO و Cl₂ بوجود میآورد. در حالت تعادل، هر دو واکنش سرعت یکسان دارند. ایـــــن یکسانی سرعت واکنش های مخالف با معادله زیر نشان داده میشود:



یک تعادل شیمیائی حیاتی مهم برای ادامه زندگی در روی زمین، تعادل بین CO₂ اتمسفر، آب و سنگ آهک است. این تعادل، غلظت CO₂ اتمسفر را در حدی که:



برای زندگی حیوانات و گیاهان مناسب است، ثابت نگه میدارد. ولی بتدریج با استفاده بشر از نفت میزان CO₂ اتمسفر، بیشتر از آن شده است که بوسیله این تعادل ژئوشیمیائی، بتواند غلظت آن در حد مناسب باقی بماند.

تجربه نشان داده است که هرواکنش، حالت تعادل مخصوص بخود دارد و در حالت تعادل، ارتباط مشخصی بین غلظت اجزاء وجود دارد. برای نشان دادن این ارتباط واکنش بین CO و Cl_2 را در نظر بگیرید. در یک سری آزمایش با غلظت های متفاوت از CO و Cl_2 ولی در یک دمای یکسان، نتایج زیر بدست آمده است. شکل ۲-۱۱.

غلظت ها بر حسب مول در لیتر			
تجربه	CO	$+$	$\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{COCl}_2$
I	۱/۲۱		۰/۷۹
II	۱		۳/۱
III	۰/۴۳		۰/۵۷
IV	۰/۶۶		۳/۳۴

ش. ۲-۱۱ غلظت اجزاء در حالت تعادل، با شرایط اولیه متفاوت.

غلظت اجزاء در حالت تعادل، به غلظت های تعادل معروف است و با وجودی که این غلظت ها از هر تجربه به تجربه دیگر، متفاوت است ولی یک ارتباط ساده بین غلظت های تعادل در تمام تجربه ها وجود دارد.

اگر غلظت COCl_2 را به حاصل ضرب غلظت CO در غلظت Cl_2 تقسیم کنید، در تمام موارد عدد ۳/۱ نتیجه میشود، این عدد که به ثابت تعادل معروف است، مخصوص این واکنش بخصوص در دمای معین است. هر وقت CO و Cl_2 و COCl_2 بحالت تعادل باشند، غلظت آنها باید طوری باشد که شرایط زیر را ایجاب نماید.

$$\frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]} = 3/1$$

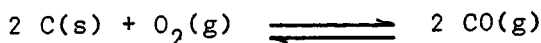
این رابطه را بطور کلی، میتوان به صورت زیر نشان داد :



$$\frac{[C]^p [D]^q \dots}{[A]^n [B]^m} = K$$

غلظت ها بر حسب mole/ litre هستند. به این رابطه، معادله اثر جرم گویند. در هر سیستم که به حالت تعادل شیمیائی است، غلظت اجزاء شرکت کننده در واکنش با بدطوری باشد که ثابت بودن معادله اثر جرم را برآورده نماید و هیچ محدودیتی برای غلظت اجزاء جداگانه وجود ندارد.

در مواردی که غلظت یکی از اجزاء نتواند تغییر کند، مثل تعادل های هتروژن که با بیش از یک فاز سروکار داریم، معادله اثر جرم را میتوان ساده نمود :



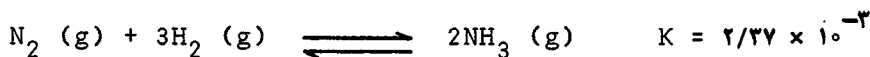
در این تعادل، هم فاز جامد و هم فاز گازی وجود دارد. فاز جامد، کربن خالص است و فاز گازی مخلوط اکسیژن و مونواکسید کربن. غلظت کربن جامد، در فاز جامد ثابت است چون اگر مقدار کربن جامد اضافه گردد، بهمان نسبت حجم کربن نیز زیاد میشود. به همین جهت غلظت کربن جامد از معادله اثر جرم حذف میشود.

$$K = \frac{[CO]^2}{[O_2]}$$

۱۱.۳. ثابت تعادل

اعدادی که برای ثابت تعادل، بدست میآید، از بسیار بزرگ تا بسیار کوچک است و این اعداد بستگی به هر واکنش بخصوص دارد. اگر ثابت تعادل کوچک باشد، $(K < 1)$ ، در معادله اثر جرم، صورت کسر، کوچک تر از مخرج آن است و این نشان میدهد که در حالت تعادل حداقل، غلظت یکی از مواد سمت راست در معادله شیمیائی، کوچک

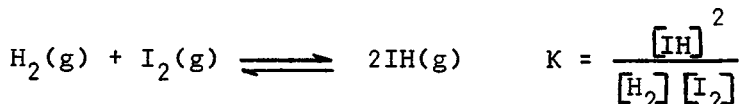
است . بنابراین یک ثابت تعادل کوچک ترا زیگ نشان میدهد که واکنش در جهت تشکیل مواد حاصله ، خیلی به پیش نمی رود .



بنابراین از واکنش بین گاز هیدروژن و گاز نیتروژن ، آمونیاک قابل توجهی ، تشکیل نمیشود . اگر $K > 1$ باشد ، در معادله اشرحیم ، صورت کسر ، بزرگ تر از مخرج آن است و این نشان میدهد که در حالت تعادل ، حداقل ، غلظت یکی از مواد موجود در سمت چپ ، کوچک است . به همین جهت ثابت های تعادل خیلی بزرگ ، نشان میدهد که واکنش در جهت کامل شدن از چپ به راست پیش میرود .



بنابراین ، واکنش گاز NO با گاز اکسیژن ، عملاً " در جهت تبدیل کامل به NO_2 پیش میرود . مقادیر ثابت تعادل ، از طریق تجربی بدست آمده است . مثلاً" ، در مورد واکنش زیر :



غلظت هر سه جزء در 490°C ، در حالت تعادل ، اندازه گیری شده و نتایج زیر بدست آمده است :

$$[\text{H}_2] = 0/0862 \text{ mole/litre}$$

$$[\text{I}_2] = 0/263 \quad " \quad "$$

$$[\text{IH}] = 1/02 \quad " \quad " \quad K = \frac{(1/02)^2}{(0/0862)(0/263)} = 45/9$$

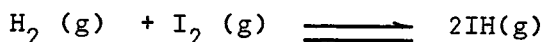
برای هر سیستم متعادل که حاوی H_2 ، I_2 و IH است ، در 490°C ، معادله اشرحیم باید مساوی 45/9 باشد . اگر اینطور نیست معلوم میشود که سیستم هنوز به حالت تعادل نرسیده است .

وقتی مقدار K تعیین شد، مثلاً $۴۵/۹$ برای واکنش بالا، میتوان از آن برای هرسیستم تعادل شیمیائی حاوی H_2 ، I_2 و IH در $۴۹۰^{\circ}C$ استفاده نمود.

مثال ۱:

اگر یک مول I_2 و یک مول H_2 در یک محفظه یک لیتری در $۴۹۰^{\circ}C$ وارد شود، غلظت نهائی اجزاء در حالت تعادل چقدر است؟

ابتدا، هیچ IH وجود ندارد و سیستم در حالت تعادل نیست و معادله اثر جرم بجای این که مساوی $۴۵/۹$ باشد، صفر است. برای رسیدن به حالت تعادل باید تغییراتی صورت بگیرد. باید H_2 و I_2 واکنش انجام داده و IH تشکیل گردد، این واکنش تا جایی پیش میرود که شرایط تعادل را مساعد نماید فرض کنید که برای رسیدن به حالت تعادل، n مولکول هیدروژن باید ناپدید شود. چون هر مرتبه که یک مولکول H_2 ناپدید میشود، همزمان یک مولکول I_2 نیز ناپدید میشود. بنابراین n تعداد مولکول های ناپدید شده برای برقراری تعادل است. بر اساس معادله موازنه، هرگاه یک مول H_2 ناپدید شود، ۲ مول IH تشکیل میشود. بنابراین اگر n مول هیدروژن ناپدید شود، $۲n$ مول IH باید تشکیل شود. چون ثابت تعادل برای این واکنش معین است، غلظت هر یک از اجزاء در حالت تعادل بدست میآید.



ابتدا

در حالت تعادل

$$[H_2] = 1 \text{ mole/litre} \quad [H_2] = (1-n) \text{ mole/litre}$$

$$[I_2] = 1 \text{ " " } \quad [I_2] = (1-n) \text{ " "}$$

$$[HI] = 0 \text{ " " } \quad [HI] = 2n \text{ " "}$$

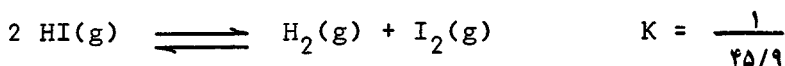
چون حجم محفظه یک لیتر بوده است، غلظت هر یک از اجزاء با تعداد مول های هر جزء مساوی است. در حالت تعادل، غلظت های تعادل باید در معادله زیر صدق نماید.

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(2n)^2}{(1-n)(1-n)} = 45/9$$

$$n = 0/772 \quad [H_2] = [I_2] = 1-n = 1-0/772 = 0/228 \text{ mole/litre}$$

$$[HI] = 2n = 2 \times 0/772 = 1/544 \text{ mole/litre}$$

برای این که نشان دهیم تفاتی در مسیر رسیدن به حالت تعادل وجود ندارد. اتفاقی را که از قرارداد HI در یک محفظه با دمای 490°C میافتد، بررسی میکنیم. چون در ابتدا، هیچ هیدروژن و هیچ یدوژن ندارد، بنا بر این باید HI تجزیه شود، تا تعادل برقرار شود:



+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

مثال ۲:

هرگاه ۲ مول HI در یک محفظه یک لیتری در دمای 490°C وارد شود، غلظت نهایی هر یک از اجزاء در حالت تعادل چیست؟



فرض کنید که x مول HI باید تجزیه شود تا تعادل برقرار شود، بنا بر این غلظت HI در حالت تعادل $(2 - x)$ خواهد بود. و بابت هر ۲ مول HI که نابدید میشود، یک مول H_2 و یک مول I_2 تشکیل میشود. پس اگر x مول HI تجزیه شود x مول H_2 و x مول I تشکیل میشود.

$$\begin{aligned} [\text{H}_2] &= 0 & [\text{H}_2] &= \left(\frac{x}{2}\right) \text{ mole/litre} \\ [\text{I}_2] &= 0 & [\text{I}_2] &= \left(\frac{x}{2}\right) \text{ " " } \\ [\text{HI}] &= 2 \text{ mole/litre} & [\text{HI}] &= (2-x) \text{ " " } \end{aligned}$$

$$\frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{\left(\frac{x}{2}\right)\left(\frac{x}{2}\right)}{(2-x)^2} = \frac{1}{45/9} \quad x = 0.456 \text{ mole/lit}$$

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = \frac{x}{2} = \frac{0.456}{2} = 0.228 \text{ mole/litre}$$

$$[\text{HI}] = 2 - x = 2 - 0.456 = 1.544 \text{ mole/litre}$$

+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

این دو مثال نشان میدهد که برای رسیدن به حالت تعادل، هیچ تفاوتی نمیکند که از مواد واکنش دهنده سبب چه معادله شروع کنیم یا از مواد سمت راست. در هر صورت، تغییرات طوری صورت میگیرد که موادی را که موجود نیستند، با غلظتی که برای برقراری تعادل لازم است، تولید نمایند.

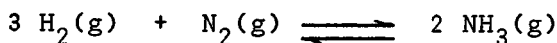
هنگامی که یک سیستم متعادل، آشفته شود، واکنش شیمیایی صورت میگیرد و تعادل دوباره برقرار میشود. بعنوان مثال سیستم متعادل H_2 ، I_2 و HI را در یک محفظه بسته در $490^\circ C$ در نظر بگیرید. در این شرایط $K = 45/9$ است و غلظت اجزاء تغییر نمیکنند مگر آن که شرایط تغییر کنند. چندین نوع تغییر را باید در نظر گرفت.

چه تغییراتی در افزایش غلظت یکی از اجزاء صورت میگیرد؟ فرض کنید که مقداری گاز H_2 در محفظه وارد نمائیم. بنا بر این غلظت گاز هیدروژن در محفظه تغییر میکند. این تغییر چه اثری روی غلظت سایر اجزاء در حالت تعادل دارد؟ با وجودی که این تغییر و سایر تغییرات ممکن را میتوان با معادله ارجح توضیح داد، ولی از نظر کیفی نیز با اصل لوشا تلیه میتوان آن را بیان نمود.

بنا بر اصل لوشا تلیه، اگر هر سیستم متعادل را تحت فشار قرار دهیم، سیستم تغییراتی میدهد تا آن فشار را از بین ببرد. برای یک سیستم که در حالت تعادل شیمیایی است، تغییر غلظت یکی از اجزاء، فشاری بر سیستم وارد میکند. مثلاً در این شرایط هیدروژن اضافه شده در محفظه، به سیستم متعادل فشار وارد میآورد، سیستم این فشار را با ترکیب هیدروژن اضافه شده با مولکول های ید و تشکیل HI از بین میبرد. در نتیجه غلظت HI زیاد میشود و غلظت I_2 کاهش مییابد.

اثر کم کردن حجم محفظه چگونه است؟ اصل لوشا تلیه پیشگویی میکند که اگر حجم محفظه کم شود، فشاری که در اثر تراکم مولکول ها و نزدیک تر شدن آنها به هم دیگر ایجاد میشود، میتواند با کاهش تعداد مولکول ها از بین برود. در این واکنش چون با از بین رفتن یک مولکول هیدروژن و یک مولکول ید (روبه هم ۲ مولکول) ۲ مولکول HI تشکیل میشود، بنا بر این هیچ تغییری در تعداد کل مولکول ها داده نمیشود. تعداد مولکول های H_2 ، I_2 و HI ثابت میماند. البته چون حجم کاهش یافته، غلظت اجزاء زیادتر شده است، ولی این تغییر غلظت نیز بطور یکسان برای تمام اجزاء

پیش آمده است ، بنا براین تغییری در تعادل دیده نمی شود . ولی در تعادل های دیگر مانند تعادل ، ازن ، هیدروژن و آمونیاک وضع فرق میکند .



از اثر یک مول N_2 با ۳ مول H_2 ، ۲ مول NH_3 بوجود می آید . به همین جهت اگر حجم محفظه کاهش یابد ، تعادل در جهت کاهش تعداد مولکول ها پیش می رود و تشکیل آمونیاک مساعده می گردد . در صنعت آمونیاک سازی ، تولید را با این روش زیاد میکنند .

اثر با لبردن دما چگونه است ؟ فشار وارده در افزایش حرارت را میتوان با پیش بردن واکنش درجهتی که گرمای اضافی مصرف شود ، از بین برد و این بسته به هر واکنش است .



این واکنش تعادلی گرمازا است ، یعنی وقتی H_2 و I_2 ترکیب میشوند ، HI تشکیل شده و حرارت آزاد میشود . واکنش معکوس حرارت را جذب میکند . بنا بر این اگر دما بالا رود ، سیستم سعی میکند با پیش بردن واکنش در جهت مصرف حرارت اضافی ، فشار را از بین ببرد . بنا بر این چون واکنش معکوس حرارت گیر است ، غلظت HI کاهش یافته و غلظت H_2 و I_2 زیاد میشود .

اثر کاتالیزور روی یک سیستم متعادل چیست ؟ چون کاتالیزور در معادله ظاهر نمیشود ، وجود آن در معادله اثر جرم ، نادیده گرفته میشود . تجربه نشان داده است که کاتالیزور هیچ اثری در غلظت های تعادل نداشته و فقط باعث میشود که سیستم سریع تر به حالت تعادل برسد .

بحث قبلی منحصر به گازه‌ها بود، اما در مورد محلول‌های آبی نیز، اصول مشابهی حکم فرماست. اگر تعادل برقرار باشد، غلظت اجزاء در محلول‌های آبی، طبق معادله اشرجم، باید مقدار ثابتی باشد. آب را در نظر بگیرید، آب یک الکترولیت ضعیف است که طبق معادله زیر تفکیک می‌شود:



در حالت تعادل، غلظت اجزاء باید در برابر هم برابری داشته باشد:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

در عمل، این معادله را با استفاده از این واقعیت که غلظت H_2O در آب خالص و در محلول‌های رقیق آبی ثابت است (حدود ۵۵ مول در لیتر)، می‌توان ساده نمود. با قراردادن $[\text{H}_2\text{O}] = 55 \text{ mole/liter}$ در معادله بالا، به یک K جدید بنام K_w می‌رسیم، که به آن ثابت تفکیک گویند و برای آب در 25°C این ثابت $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$ است. در آب خالص تمام یون‌های H^+ و OH^- از تفکیک مولکول‌های H_2O نتیجه می‌شود و اگر x مول H^+ در یک لیتر وجود بیاید، x مول OH^- نیز تولید می‌شود.

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} \quad (x)(x) = 1 \times 10^{-14} \quad x = 1 \times 10^{-7}$$

بنابراین در آب خالص، غلظت یون‌های H^{\oplus} و OH^{\ominus} معادل 1×10^{-7} مول در لیتر است و مقایسه این غلظت کوچک یون‌ها با غلظت مولکول‌های H_2O که 55 mole/liter است، نشان می‌دهد که از هر ۵۵ میلیون مولکول آب یک مولکول به یون‌های H^{\oplus} و OH^{\ominus} تفکیک می‌شود. اگر اسید اضافه شود، غلظت یون هیدروژن بیشتر از 1×10^{-7} می‌شود و چون حاصل ضرب یون‌ها باید مساوی 1×10^{-14} باشد، به همین دلیل، غلظت یون‌های OH^{\ominus} ، کمتر از 1×10^{-7} M می‌گردد. بطور مشابه اگر بازه آب اضافه شود، غلظت یون‌های OH^{\ominus} از 1×10^{-7} M زیادتر شده و

غلظت یون های H^{\oplus} از $M \times 10^{-7}$ کمتر میشود.

برای این که با این مقادیر بسیار کوچک غلظت ، بتوان آسانتر کار کرد ، مقیاس pH را برای بیان غلظت یون های هیدروژن بکار میبرند ، لگاریتم منفی غلظت یون هیدروژن است .

$$pH = -\log [H^+] \quad [H^+] = 10^{-pH}$$

در آب خالص که غلظت یون هیدروژن $M \times 10^{-7}$ است ،

$$pH = -\log 1 \times 10^{-7} = -(-7) = +7$$

pH تمام محلول های خنثی ۷ ، pH محلول های اسیدی کمتر از ۷ و pH محلول های بازی بیشتر از ۷ میباشد .

+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

مثال ۳:

pH محلول ۰/۱ M HCl چقدر است ؟

چون HCl یک الکترولیت قوی است ، صد درصد تفکیک میشود و تمام HCl به H^+ و Cl^- تبدیل میشود .

$$[H^+] = 0/1 M = 1 \times 10^{-1} M$$

$$pH = -\log (1 \times 10^{-1}) = -\log 1 - \log 10^{-1} = 0 + 1 = +1$$

+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

مثال ۴:

pH محلول ۰/۱ M NaOH چقدر است ؟

NaOH یک الکترولیت قوی است و صد درصد تفکیک میشود و تمام NaOH به OH^- و Na^+ تبدیل میشود .

$$[OH^-] = 0/1 M = 10^{-1} M$$

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1 \times 10^{-14}}{10^{-1}} = 1 \times 10^{-13} M$$

$$pH = -\log (1 \times 10^{-13}) = 13$$

+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

باید به خاطر داشت که از زیاد pH به معنی کاهش در اسیدیته است .

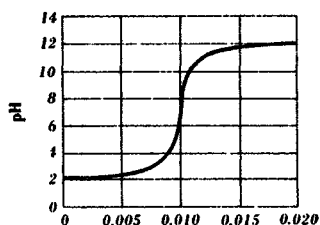
تا به حال، روی تفکیک آب و تشکیل یون ها تاکید شد، از آنجا که میتوان از طرف راست یک معادله یا از طرف چپ آن، بحالت تعادل رسید، به همین جهت، ثابت تعادل که تفکیک آب را توضیح میدهد، برای توصیف پیوستگی یون های H^{\oplus} و OH^{\ominus} و تشکیل آب نیز، بکار میرود.

$$K_{\text{پیوستگی}} = \frac{1}{K_{\text{تفکیک}}}$$

چنین پیوستگی، در واکنش های خنثی شدن صورت میگیرد و اساس عمل تیتراسیون، یعنی افزایش تدریجی یک اسید به یک باز یا بعکس، را تشکیل میدهد. در هر مرحله تیتراسیون، غلظت یون های H^{\oplus} و OH^{\ominus} در محلول باید در رابطه بر صدق کند.

شکل ۳-۱۱ نشان میدهد که pH یک محلول $0.01 M$ HCl ، با افزایش مقدار جزئی $NaOH$ جا مدجه تغییراتی میکند.

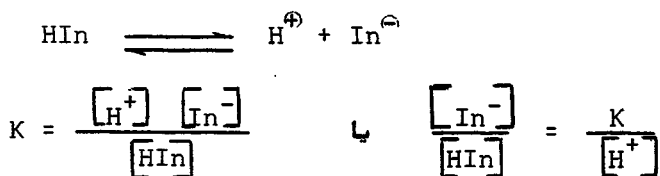
$$[H^+] [OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$



شکل ۳-۱۱ منحنی تیتراسیون یک لیتر $0.01 M$ HCl می بینیم که pH محلول اصلی از اسیدی به بازی تغییر میکند، ابتدای تغییر pH کندتر است ولی در حدود نقطه خنثی شدن تغییر pH سریع است، ولی دوباره وقتی pH محلول به بازی رسید، تغییر pH کند میشود. منحنی تیتراسیون هر اسیدقوی، با هر بازقوی به همین صورت است. نکته مهم و قابل توجه این است که وقتی محلول به نقطه خنثی شدن میرسد، تغییر pH سریع است، در این نقطه حتی یک ذره کوچک $NaOH$ ، pH را تا حد زیادی بالا میبرد. هر متدی که بتواند نقطه ای را که

در آن تغییر pH سریع است ، مشخص نماید ، برای پیدا کردن نقطه‌ای ولان یک تیتراسیون ، بکار میرود . نقطه‌ای ولان ، نقطه‌ای است که یک مقدار مشخص‌اکی ولان اسید و با مخلوط شده‌اند .

یکم از روش‌های اندازه‌گیری نقطه‌ای ولان ، از این واقعیت استفاده میکنند ، که بسیاری از رنگ ها ، رنگشان نسبت به غلظت یون هیدروژن حساس است ، از این رنگها بعنوان معرف استفاده میشود . معرف ها ، اطلاعاتی در مورد pH محلول ها میدهند . معرف ها اسیدهای ضعیفی هستند که در اثر تفکیک H^{+} تولید مینمایند . بطور کلی میتوان آنها را به HIn نشان داد .



مشاهده میشود که غلظت $[In^{-}]$ به $[HIn]$ با غلظت یون هیدروژن نسبت معکوس دارد . اگر رنگ In^{-} با رنگ HIn متفاوت باشد ، رنگ محلول بسته به این که کدام یک از این ذره‌ها غلظت بیشتر است ، همان رنگ میشود . در مورد فنل فتالین HIn بی رنگ است ، در حالیکه In^{-} قرمز رنگ است . در غلظت های زیاد یون هیدروژن نسبت $\frac{[In^{-}]}{[HIn]}$ کوچک است و رنگ ذره HIn رنگ محلول است . (بیرنگ) و برعکس وقتی $[H^{+}]$ کوچک باشد ، $\frac{[In^{-}]}{[HIn]}$ بزرگ است و رنگ محلول ، رنگ In^{-} (قرمز) میشود . شکل ۴-۱۱ رنگ های مشخصه چند معرف رنگین را که معمولاً مورد استفاده قرار میگیرند ، نشان میدهد .

رنگ در pH های بالاتر	رنگ در pH های پائین تر	pH تغییر رنگ	متیل اورانژ
زرد	قرمز	۴	متیل اورانژ
زرد	قرمز	۵	متیل رد
آبی	قرمز	۷	لیتموس
قرمز	بیرنگ	۹	فنل فتالین
قرمز	زرد	۱۱	الیزارین زرد

ش . ۴-۱۱ معرف های رنگی .

دیدیم که تفکیک اسیدهای قوی کامل است، ولی تفکیک اسیدهای ضعیف کامل نبوده و با رسیدن به حالت تعادل، محدود میشود. مثلاً:



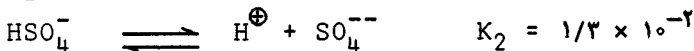
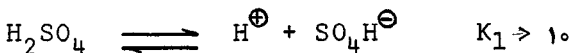
مقدار K که ثابت تفکیک است برای HF در 25°C برابر 6.7×10^{-4} است. شکل ۵-۱۱ ثابت تفکیک چند اسید را نشان میدهد.

اسید	واکنش	K (25°C)
استیک	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}^{\oplus} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^{\ominus}$	$1/8 \times 10^{-5}$
نیترو	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^{\oplus} + \text{NO}_2^{\ominus}$	$4/5 \times 10^{-4}$
هیدروسیانیک	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^{\oplus} + \text{CN}^{\ominus}$	4×10^{-10}
سولفورو	$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^{\oplus} + \text{HSO}_3^{\ominus}$	$1/3 \times 10^{-2}$
	$\text{HSO}_3^{\ominus} \rightleftharpoons \text{H}^{\oplus} + \text{SO}_3^{\ominus\ominus}$	$5/6 \times 10^{-8}$

ش. ۵-۱۱ تفکیک اسیدهای ضعیف.

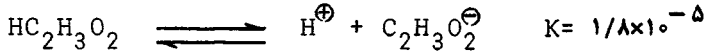
هر قدر K کوچک تر باشد، اسید ضعیف تر است. بنا بر این HCN نسبت به HF اسید ضعیف تری است و در یک غلظت معین، کمتر تفکیک میشود. $K \geq 10$ اسید خیلی قوی است و ۱۰۰٪ تفکیک میشود (به جز محلول های خیلی غلیظ). مثلاً اسید - پرکلریک، یکی از قوی ترین اسیدهاست و K آن بزرگ تر از ۱۰ است.

HCl ، HNO_3 ، H_2SO_4 نیز اسیدهای با ثابت تفکیک بالا هستند. برای H_2SO_4 ، یکی از پروتون ها کاملاً "تفکیک میشود ولی ثابت تفکیک پروتون دومی $1/3 \times 10^{-2}$ است.

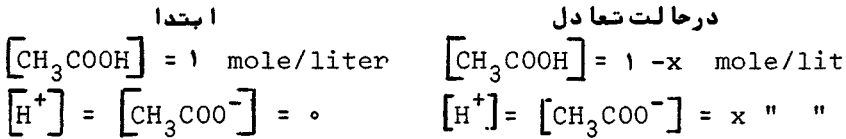


اگر $K \geq 1$ باشد، اسید تا حد زیادی تفکیک میشود و بعنوان اسید با قدرت متوسط دسته بندی میشود.

غلظت هریک از اجزاء حل شده، در محلول ۱ M $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ چقدر است؟



فرض کنید که x مول CH_3COOH با یدتفکیک شود، تا تعادل برقرار گردد. بر اساس معادله تفکیک هریک مول CH_3COOH که تفکیک میشود، یک مول H^{\oplus} و یک مول $\text{CH}_3\text{COO}^{\ominus}$ تشکیل میشود. اگر x مول تفکیک شود، بنابراین x مول H^{\oplus} و x مول $\text{CH}_3\text{COO}^{\ominus}$ تشکیل میشود



در حالت تعادل غلظت اجزاء باید در رابطه زیر صدق نماید:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^{\ominus}][\text{H}^{\oplus}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1/8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(x)}{(1-x)} = 1/8 \times 10^{-5}$$

با حل این معادله درجه دوم ۲ جواب برای x بدست میآید که فقط یکی از آنها قابل قبول است. در واقع جواب قابل قبول باید کمتر از یک مول باشد. ولی بدون حل ریاضی این معادله میتوان با توجه به این نکته که چون اسید -استیک، اسید ضعیف است و فقط جزء خیلی کوچکی از آن تفکیک میشود، بنابراین x در مقابل یک خیلی کوچک است و میتوان $1 - x \approx 1$ فرض نمود، ساده کرد.

$$\frac{x^2}{1-x} = 1/8 \times 10^{-5} \quad \frac{x^2}{1} \approx 1/8 \times 10^{-5}$$

از اینجا هم معلوم میشود که x در مقابل ۱ چقدر $1/8 \times 10^{-5} = 0/00042$ کوچک است.

$$[\text{H}^{\oplus}] = [\text{CH}_3\text{COO}^{\ominus}] = 0/00042 \text{ M}$$

درصد تفکیک، تعداد مول های تفکیک شده به تعداد کل مول های موجودا ولیه ضربدر ۱۰۰ است.

mole مول تفکیک شده

$$\frac{0/00042}{100} \times 100 = \frac{0/00042}{1} \times 100 = 0/42 \%$$

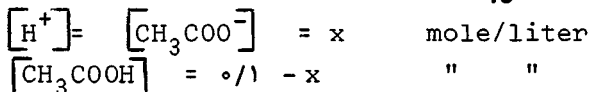
+x+x+x+x+x+x+x+x+x

حال اگر محلول ۱ M اسید استیک را ۱۰ مرتبه رقیق نمایم تا محلول ۰/۱ مول بدست آید، ببینیم درصد تفکیک چه تغییری مینماید. مثال ۶ این اثر را نشان میدهد.

+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

مثال ۶:

غلظت اجزاء موجود در درصد تفکیک محلول ۰/۱ M اسید استیک چقدر است؟ فرض کنید که x مول CH_3COOH در یک لیتر تفکیک شود. بنا بر این غلظت اجزاء در حالت تعادل:



چون x در مقابل ۰/۱ نیز کوچک است، میتوان از آن در مقابل ۰/۱ صرف نظر کرد.

$$\begin{aligned} K &= \frac{(x)(x)}{(0.1 - x)} = 1/8 \times 10^{-5} \\ \frac{x^2}{0.1} &\approx 1/8 \times 10^{-5} \\ x &\approx 1/3 \times 10^{-3} \approx 0.0013 \\ [\text{H}^+] &= [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.0013 \quad \text{mole/liter} \\ [\text{CH}_3\text{COOH}] &= 0.1 - 0.0013 \approx 0.1 \quad \text{mole/liter} \\ \% \text{ تفکیک} &= \frac{0.0013}{0.1} \times 100 = 1/3 \% \end{aligned}$$

+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

این دو مثال نشان میدهد که وقتی یک الکترولیت ضعیف، رقیق شود، با وجودی که غلظت هر یک از اجزاء کاهش پیدا میکند ولی درصد تفکیک زیادتر میشود. با وجودی که غلظت اسید ۱۰ مرتبه کمتر شده، غلظت یون H^+ ۱۰ مرتبه کمتر نشده است فقط از ۰/۰۰۴۲ M به ۰/۰۰۱۳ رسیده است.

+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

مثال ۷:

فرض کنید که یک مول HCl و یک مول NaCH_3COO را در آب مخلوط کرده و به حجم یک لیتر رسانده ایم، غلظت اجزاء مختلف در محلول نهائی چقدر است؟

چون HCl و NaCH_3COO هر دو الکترولیت قوی هستند، ۱۰۰ %

تفکیک میشوند. Na^{\oplus} و Cl^{\ominus} بهم نمی پیوندند ولی یون های H^{\oplus} و $\text{CH}_3\text{COO}^{\ominus}$ بهم پیوسته و HCH_3COO تشکیل میدهند. اگر y مول H^{\oplus} و $\text{CH}_3\text{COO}^{\ominus}$ بهم پیوندند، y مول HCH_3COO تشکیل میشود.

M ، غلظت اجزاء در حالت تعادل ، غلظت اجزاء در ابتدا

$$\begin{array}{l} [\text{H}^+] = 1 \\ [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1 \\ [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0 \end{array} \quad \begin{array}{l} [\text{H}^+] = 1 - y \\ [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1 - y \\ [\text{HCH}_3\text{COO}] = y \end{array}$$

در حالت تعادل، غلظت اجزاء باید در معادله $K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ صدق کند $K = 1/8 \times 10^{-5}$ از حل این معادله $y = 0.996$ بدست میآید.

$$1/8 \times 10^{-5} = \frac{(1-y)(1-y)}{y}$$

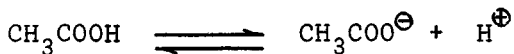
چون y در مقایسه با ۱ کوچک نیست، به همین دلیل نمیتوان آنرا نادیده گرفت.

+++++

۱۱۰۸. محلول های با فسفر

عملاً برای تمام عملیات بیولوژیکی، و بسیاری از تغییرات شیمیائی، مهم است که pH در حد معینی ثابت بماند. مثلاً برای انتقال اکسیژن به سلول ها لازم است که pH خون خیلی نزدیک به ۷/۴ باشد. و علیرغم تعداد بیشمار واکنشهایی که در سلول ها اسیدوباز تولید مینمایند، اختلاف pH خون وریدی و خون سرخرگی حدود ۰/۰۲ است.

ثابت بودن pH در نتیجه عمل بافری یک تعادل اسیدوباز است. یک بافر حاوی اسیدوباز است و میتواند نسبت به افزایش هر یک از آنها عکس العمل نشان دهد. برای مثال، محلول حاوی اسید استیک و یون های استات را در نظر بگیرید. واکنش تعادل به قرار ذیل است:



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \text{یا} \quad [\text{H}^+] = K \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

این رابطه نشان میدهد که غلظت یون هیدروژن به K و به نسبت غلظت اسید تجزیه نشده به یون های استات دارد. اگر از دو طرف رابطه، لگاریتم منفی گرفته شود،

$$-\log [\text{H}^+] = -\log K - \log \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{pK} - \log \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad -\log K = \text{pK}$$

اگر در یک محلول تعداد مول های CH_3COOH و CH_3COONa مساوی باشد، در نتیجه $1 = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$ و لگاریتم آن صفر میشود، در این حالت بخصوص $\text{pH} = \text{pK}$ اگر نسبت غلظت اسید به نمک خیلی از یک دور نباشد، در این صورت pH با pK تفاوت چندانی ندارد. بنا بر این مخلوط اسید استیک و یون استات برای $\text{pH} = 4.74$ ، $\text{pH} = -\log (1/8 \times 10^{-5})$ یک بافر است. اگر مقدار جزئی از باز قوی به این محلول اضافه شود تعدادی از مولکول های اسید استیک با آن عمل کرده و به یون استات تبدیل میشوند، به همین ترتیب اگر مقدار جزئی اسید قوی به این محلول اضافه شود، تعدادی از یون های استات به اسید استیک تبدیل میشوند، در هر دو حالت $\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$ خیلی کم از یک، تغییر میکند و تغییر pH خیلی کمتر است. در حالی که در غیاب بافر تغییر pH خیلی زیاد است.

+++++

مثال ۸:

به ۱۰۰ میلی لیتر محلول که ۰/۵ M CH_3COOH ، ۰/۵ M CH_3COONa ، ۰/۵ M است، مول ۰/۰۰۱ NaOH اضافه شده است. pH این محلول را محاسبه نمایید.

در ۱۰۰ میلی لیتر محلول اولیه ۰/۰۵ مول CH_3COOH و ۰/۰۵ مول

وجود دارد. فرض میکنیم که ۰/۰۰۱ مول OH^- با ۰/۰۰۱ مول CH_3COONa وجود دارد. بنا بر این در محلول نهائی ۰/۰۴۹ مول CH_3COOH و ۰/۰۵۱ مول CH_3COO^- وجود دارد. چون حجم ۰/۱۰۰ لیتر باقی مانده است، غلظت این اجزاء به ترتیب ۰/۴۹ و ۰/۵۱ M میباشد.

$$\text{pH} = -\log (1/8 \times 10^{-5}) - \log \frac{0/49}{0/51} = 4/74 + 0/017 \quad \text{pH} = 4/76$$

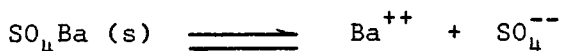
مشاهده میشود که تغییر pH حدود ۰/۰۲ واحد است، در حالی که افزایش ۰/۰۰۱ مول NaOH به ۱۰۰ میلی لیتر آب، pH را از ۷ به ۱۲ تغییر میدهد.

+xxxxxx+xxxxxx+xxxxx+

بطور کلی، هر محلول اسید ضعیف به اضافه نمک آن اسید، بعنوان یک بافر عمل میکند. ناحیه بافر که در آن ناحیه، تغییرات pH خیلی کم است، حدود pK اسید است. بطور مشابه، محلول یک بافر ضعیف به اضافه نمک آن باز، میتواند نامتناهی بافری برای ثابت نگهداشتن غلظت یون OH^- تقریباً "نزدیک به K تفکیک باز، عمل نماید.

۱۱.۹. تعادل های آبی مربوط به حلالیت جامدهای یونی

وقتی یک جامدیونی در آب قرار گیرد، بین یون های حل شده در محلول اشباع و فاضل جامد اضافی یک تعادل برقرار میشود. مثلاً "سولفات باریم اضافی در تماس با محلول اشباع سولفات باریم را در نظر بگیرید.



در حالت تعادل، شرایط به قرار زیر است:

$$K = \frac{[\text{Ba}^{++}][\text{SO}_4^{--}]}{[\text{SO}_4\text{Ba(s)}]}$$

در این حالت که دو فاضل مختلف، جامد و ما بعد داریم، تعادل را هتروژن گویند. باید توجه داشت که غلظت هر جزء فقط به غلظت آن جزء در فاضل که آن جزء وجود دارد، مربوط میشود. بنا بر این $[\text{Ba}^{++}]$ و $[\text{SO}_4^{--}]$ ، غلظت های مولی فاز

آبی و $[SO_4Ba (s)]$ غلظت مولی سولفات باریم در فاجا مداست و چون غلظت SO_4Ba در SO_4Ba جا مداست است و هر چند مولی که از آن گرفته شود، باز هم تعداد مول های SO_4Ba در یک لیتر ثابت است، بنا بر این، این غلظت را میتوان در K ادغام نموده و یک K_{sp} جدید دست آورد. K_{sp} را حاصل ضرب انحلالی گویند.

$$[Ba^{++}] [SO_4^{--}] = K [SO_4Ba (s)] = K_{sp}$$

$[SO_4^{--}] [Ba^{++}]$ را حاصل ضرب یونی گویند. این معادله بیان میکند که وقتی محلول اشباع در حال تعادل با مقدار جا مداضافی باشد، حاصل ضرب یون ها باید مساوی K_{sp} گردد.

باید توجه داشت که هیچگونه محدودیتی برای غلظت یون ها وجود ندارد. یون های SO_4^{--} و Ba^{++} هر غلظتی را میتوان نندداشته باشند، فقط حاصل ضرب آنها باید مساوی K_{sp} گردد.

مقدار عددی K_{sp} را به طریق تجربی میتوان به دست آورد. K_{sp} از میزان حلالیت هر جسم در آب به دست می آید. مثلاً در مورد سولفات باریم، سولفات باریم جا مدرا خوب سا شده و با یک لیتر آب $25^\circ C$ ، مخلوط میکنیم، تا این که محلول اشباع بدست آید. محلول را صاف کرده و برای جدا کردن حلال، آنرا تبخیر می کنیم. رسوب سولفات باریم به دست آمده را خشک کرده، وزن میکنیم، نتیجه میشود که در یک لیتر آب $25^\circ C$ ، $3/9 \times 10^{-5}$ مول سولفات باریم حل شده است. چون این نمک نیز ما نندا کثر نمک ها، الکترو لیت قوی است و صد درصد به یون ها تفکیک می شود، بنا بر این در محلول $3/9 \times 10^{-5}$ مول یون Ba^{++} و به همین اندازه یون SO_4^{--} وجود دارد.

$$K_{sp} = [Ba^{++}] [SO_4^{--}] = 3/9 \times 10^{-5} \times 3/9 \times 10^{-5} = 1/5 \times 10^{-9}$$

این نشان میدهد که حاصل ضرب غلظت این دو یون در هر محلولی که در حالت

تبادل با SO_4Ba جامد است، باید معادل $10^{-9} \times 1/5$ باشد. اگر حاصل ضرب غلظت این دویون، کمتر از این مقدار است، محلول اشباع نیست و باید مقدار بیشتری SO_4Ba را در آب حل شود تا غلظت یون ها افزایش یابد. اگر حاصل ضرب غلظت یون ها بیشتر از این مقدار است، باید SO_4Ba رسوب نماید، تا غلظت یون ها، کاهش یابد.

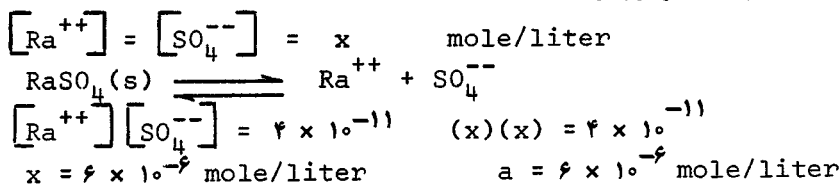
فقط در صورتی که SO_4Ba در آب خالص قرار بگیرد، غلظت یون ها یکسان است. ولی مواردی وجود دارد که غلظت های متفاوت Ba^{++} و SO_4^{--} در حالت تبادل با SO_4Ba جامد هستند. مثلاً اگر مقادیر مختلف SO_4Na_2 و $BaCl_2$ در آب قرار بگیرد، اگر حاصل ضرب غلظت یون های Ba^{++} و SO_4^{--} از K_{sp} زیادتر باشد، رسوب سولفات باریم تشکیل میشود. و چون این دویون ازدو منبع مختلف تامین شده است، هیچ لزومی ندارد که غلظت آنها مساوی باشد. از طرف دیگر، میتوان مقداری سولفات باریم را در محلول سولفات سدیم اضافه نمود، یک مقدار سولفات باریم را در محلول نهائی غلظت یون های SO_4^{--} خیلی بیشتر از Ba^{++} است.

+++++

مثال ۹:

برای $RaSO_4$ ، $K_{sp} = 4 \times 10^{-11}$ است. حلالیت سولفات رادیوم را (a) در آب خالص، (b) در محلول ۰/۱ مولار Na_2SO_4 محاسبه نماید.

اگر x مول $RaSO_4$ در یک لیتر آب حل شود، بنا بر این در محلول اشباع غلظت اجزاء به قرار زیر است:



فرض کنید که y مول $RaSO_4$ در یک لیتر محلول ۰/۱ M Na_2SO_4 حل شود، این عمل، y مول Ra^{++} و y مول SO_4^{--} تولید میکند. محلول ۰/۱ M سولفات سدیم خود حاوی ۰/۱ M یون SO_4^{--} میباشد. بنا بر این غلظت اجزاء در این محلول نهائی عبارت است از:

$$\begin{aligned} [\text{Ra}^{++}] &= y \quad \text{mole/liter} \\ [\text{SO}_4^{--}] &= 0.1 + y \quad \text{mole/liter} \\ [\text{Ra}^{++}][\text{SO}_4^{--}] &= y(0.1 + y) = K_{sp} = 4 \times 10^{-11} \end{aligned}$$

چون K_{sp} خیلی کوچک است، به همین جهت y در مقایسه با 0.1 کوچک است و میتوان آنرا نادیده گرفت.

$$y + 0.1 \quad 0.1$$

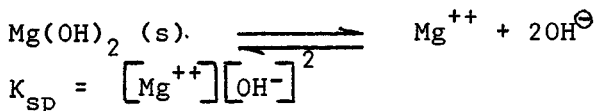
$$0.1y \quad 4 \times 10^{-11}$$

$$y \frac{4 \times 10^{-11}}{0.1} = 4 \times 10^{-10} \quad \text{mole/liter}$$

از مقایسه تعداد مول های حل شده SO_4Ra در یک لیتر آب خالص (6×10^{-6})

و یک لیتر محلول Na_2SO_4 (4×10^{-10}) معلوم میشود که جلالت RaSO_4 در محلول Na_2SO_4 که دارای یون مشترک SO_4^{--} است، چقدر پائین آمده است. این مثال تا شیریون مشترک را بخوبی نشان داده است.

همانطور که در معادله اشرچرم، غلظت اجزاء بتوان ضرایب آنها میرسید، حاصل ضرب یونی هم‌ها نظراً است. و غلظت هریون در حاصل ضرب یونی، باید بتوان ضریب آن یون در معادله حل شدن برسد.



+x+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

مثال ۱۰:

هیدروکسید منیزیم یک الکترو لیت قوی است و حاصل ضرب انحلالی آن $8/9 \times 10^{-12}$ است، جلالت آنرا در آب محاسبه نمائید.

$$[\text{Mg}^{++}][\text{OH}^-]^2 = 8/9 \times 10^{-12}$$

فرض کنید که x مول هیدروکسید منیزیم در یک لیتر آب حل شود، در نتیجه x مول Mg^{++} و $2x$ مول OH^- بوجود میآید.

$$(x)(2x)^2 = 8/9 \times 10^{-12}$$

$$4x^3 = 8/9 \times 10^{-12}$$

$$x = 1/3 \times 10^{-4} \quad \text{mole/liter}$$

+x+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

توان هر غلظت، در حاصل ضرب یونی، مربوط به غلظت یون داخل گروه است و هیچ تفاوتی نمیکنند که این یون از چه منایمی تا مین شده است. با مثال زیر این مطلب روشن تر میشود.

+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

مثال ۱۱:

حلالیت $Mg(OH)_2$ را در محلول ۰/۰۵ M سود، محاسبه کنید.
 فرض کنید x مول هیدروکسید منیزیم در یک لیتر محلول ۰/۰۵ مول سود حل شود. در نتیجه x مول Mg^{++} و $2x$ مول OH^- تولید میشود. محلول ۰/۰۵ مول سود، خود حاوی ۰/۰۵ مول OH^- میباشد. بنا بر این غلظت یون ها در محلول نهائی به قرار زیر است:

$$\begin{aligned} [Mg^{++}] &= x \text{ mole/liter} \\ [OH^-] &= 2x + 0.05 \text{ mole/liter} \\ K_{sp} &= [Mg^{++}] [OH^-]^2 = 8/9 \times 10^{-12} \\ (x)(2x + 0.05)^2 &= 8/9 \times 10^{-12} \end{aligned}$$

چون x خیلی کوچک است از $2x$ میتوان در مقابل ۰/۰۵ صرف نظر کرد

$$\begin{aligned} x(0.05)^2 &= 8/9 \times 10^{-12} \\ x &= 3/6 \times 10^{-9} \text{ mole/liter} \end{aligned}$$

+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

از مقایسه حلالیت $Mg(OH)_2$ در آب $10^{-4} \times 1/3$ و در محلول ۰/۰۵ مول سود، که دارای یون مشترک OH^- است، $3/6 \times 10^{-9}$ می بینیم که تا شیریون مشترک، باعث کاهش حلالیت است.

۱۱۰۱۰. تشکیل رسوب در محلول های آبی

هنگامیکه دو محلول را مخلوط نمائیم، از روی حاصل ضرب انحلالی، میتوان پیشگویی نمود که آیا رسوب تشکیل میشود یا خیر و این یکی از مفیدترین کاربردهای حاصل ضرب انحلالی است. اگر پس از مخلوط شدن، حاصل ضرب یونی بیشتر از K_{sp} باشد، حتماً رسوب تشکیل میشود.

مثال ۱۲:

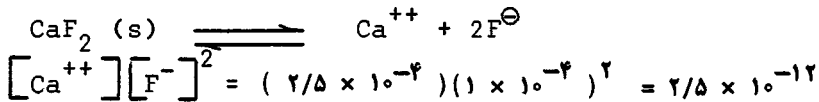
اگر ۵۰ میلی لیتر محلول $5 \times 10^{-4} \text{ M Ca(NO}_3)_2$ را با ۵۰ میلی لیتر محلول $2 \times 10^{-4} \text{ M NaF}^-$ مخلوط کنیم، آیا رسوب تشکیل میشود؟ حجم نهائی را ۱۰۰ میلی لیتر فرض نمائید.

$$K_{sp} \text{ CaF}_2 = 1.7 \times 10^{-10}$$

برای حل این مسئله، ابتدا باید غلظت یون ها را در مخلوط محاسبه نمود. بنابراین Ca^{++} که از محلول $\text{Ca(NO}_3)_2$ با غلظت $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ وجود میآید. چون محلول ها در آن مخلوط شدن $\frac{1}{2}$ رقیق شده اند (حجم از ۵۰ میلی لیتر به ۱۰۰ میلی لیتر رسیده است). غلظت F^- نیز $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ میشود.

$$[\text{Ca}^{++}] = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}, \quad [\text{F}^-] = 1 \times 10^{-4}$$

برای اینکه بگوئیم رسوب تشکیل میشود یا خیر باید حاصل ضرب یونی را برای تعادل زیر محاسبه نموده و با $K_{sp} \text{ CaF}_2$ مقایسه نمود.



چون حاصل ضرب یون ها کوچک تر از K_{sp} است، به همین دلیل محلول نهائی از نظر رسوب CaF_2 ، غیر اشباع است.

+++++

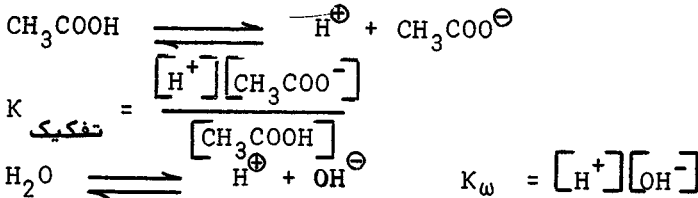
برای این که یک نمک رسوب کند، حاصل ضرب یون ها باید از K_{sp} بزرگ تر باشد و این یک روش مناسب برای خارج کردن یون ها از محلول است، مثلاً در یک محلول RaCl_2 ، با اضافه کردن Na_2SO_4 ، میتوان تمام Ra^{++} را بصورت RaSO_4 رسوب داد. هر قدر غلظت SO_4^{--} در محلول اضافه شود، غلظت Ra^{++} در محلول پائین میآید.

۱۱.۱۱. تعادل های همزمان

در بحث های قبلی، فقط یک تعادل در نظر گرفته میشد و این یک وضعیت ایده آل

است، چون معمولاً در محلول های آبی، همزمان، بیش از یک تعادل وجود دارد. مثلاً

در محلول اسیداستیک در آب ، دو تعادل تفکیکی وجود دارد .

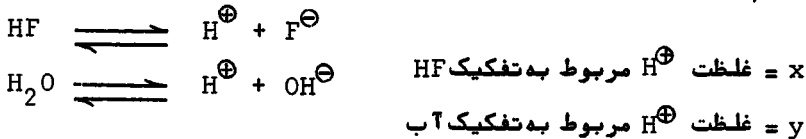


در محلول غلظت یون هیدروژن ، یک مقدار مشخص است ، قسمتی از H^{\oplus} از تفکیک CH_3COOH و قسمتی از تفکیک آب به دست آمده . ولی چون آب خیلی کم تفکیک میشود ، فرض میگیریم که تمام H^{\oplus} از تفکیک اسیداستیک آمده است و این فرض در محاسبات قبلی ، بدون اعتراض بکار رفت . ولی در هر حال غلظت یون H^{\oplus} در محلول باید در هر دو معادله تفکیکی K و K_w صدق نماید .

+x+x+x+x+x+x+x+x+x+x

مثال ۱۳ :

K تفکیک برای $\text{HF} = 10^{-4} \times 6/7$ است . غلظت H^{\oplus} و OH^{\ominus} را در محلول HF ، $M = 0.1$ محاسبه نمایید .



در حالت تعادل غلظت اجزاء به قرار زیر است :

$[\text{H}^{\oplus}] = x + y$	mole/liter	$K_{\text{تفکیک}} = \frac{[\text{H}^{\oplus}][\text{F}^{\ominus}]}{[\text{HF}]}$
$[\text{F}^{\ominus}] = x$	" "	
$[\text{OH}^{\ominus}] = y$	" "	
$[\text{HF}] = 0.1 - x$		$K_{\text{تفکیک}} = \frac{(x+y)(x)}{0.1-x} = 6/7 \times 10^{-4}$
		$K_w = [\text{H}^{\oplus}][\text{OH}^{\ominus}] = (x+y)(y)$
		$K_w = 1 \times 10^{-14} = (x+y)(y)$

از حل این دو معادله x و y به دست میآید ولیکن وقتی x و y مقادیر نزدیک به هم داشته باشند ، حل این مسئله ساده نیست . ولی خوشبختانه همیشه یکی از این دو (x یا y) خیلی بزرگ تر از دیگری است . برای این که

بفهمیم x برنده است یا y ، هر یک از تعادل ها را در غیاب دیگری بررسی کرده و غلظت یون هیدروژن را محاسبه میکنیم .



اگر x مول HF تفکیک شود ، x مول H^{\oplus} تولید میکند و در محلول 0.1 M HF $(0.1 - x)$ مول HF باقی میماند .

$$6/7 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0.1 - x}$$

$$x = 7/7 \times 10^{-3} \text{ M} \quad [\text{H}^+] = 7/7 \times 10^{-3} \text{ M}$$

در حالتیکه در آب خالص $[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-7}$ است ، در مقایسه می بینیم که $[\text{H}^+]$ که از هیدرولیز HF نتیجه میشود ، خیلی بیشتر از $[\text{H}^+]$ که از تفکیک آب بدست میآید ، میباشد . یک قاعده کلی این است که ، هر قدر ثابت تفکیک بزرگ تر باشد ، در حالت تعادل نهائی آن یون برنده است . در این مورد که معلوم شد $[\text{H}^+]$ حاصله از HF بیشتر است ، محاسبات خیلی آسانتر میشود

$$K_w = (x + y)(y) = 10^{-14}$$

$$x + y = x$$

$$x = 7/7 \times 10^{-3}$$

$$(x)(y) = 10^{-14}$$

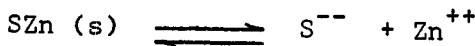
$$(7/7 \times 10^{-3})(y) = 10^{-14}$$

مشاهده می کنید که y چقدر کوچک تر از x است .

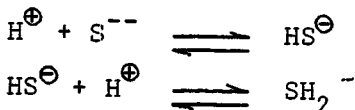
$$y = 1/7 \times 10^{-12}$$

+++++

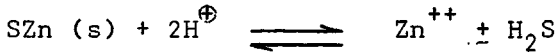
حال ببینیم حلالیت یک جامدیونی ، چطور در اثر تغییر غلظت یون هیدروژن تغییر میکند . مثلاً " SZn در آب نامحلول است ولیکن با افزایش اسید میتوان آن را حل نمود . وقتی SZn جامد در آب خالص قرار بگیرد ، تعادل زیر برقرار میشود :



با افزایش اسید ، تعادل های دیگری بوجود میآید .



همچنانکه S^{--} پائین میآید، مقدار بیشتری SZn حل میشود تا این کاهش، جبران گردد. بنا براین واکنش حل شدن، مجموعاً این سه واکنش است.

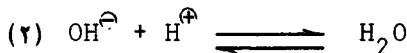
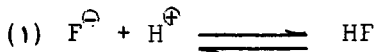


۱۱۰۱۲. هیدرولیز

یکی از مهمترین کاربردهای تعادل های همزمان، تفسیر کمی هیدرولیز است میدانید که اگر NaCl در آب قرار بگیرد، محلول حاصله خنثی است، غلظت یون های H^+ و OH^- هریک برابر $M \times 10^{-7}$ میباشد، یعنی درست مانند غلظت این یون ها در آب خالص، ولی هنگامیکه NaF در آب حل شود، مشاهده میشود که محلول حاصله کمی بازی است و نمک های دیگر مثل کلرورس و یاسولفات آلومینیوم محلول های کمی اسیدی، تولید میکنند. تا شير متقابل آب روی نمک ها را هیدرولیز گویند. محلول NaF را در نظر بگیرید:



اگر F^- در آب قرار بگیرد، مقدار خیلی کمی از آن به HF تبدیل می شود. این موضوع را با تعادل های همزمان بهتر میتوان درک نمود.



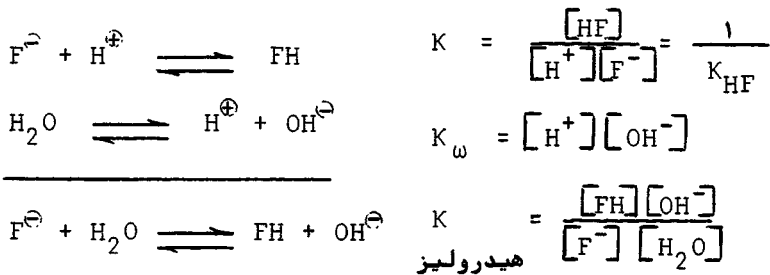
این دو واکنش، واکنش های تفکیک هستند که برعکس نوشته شده اند. چسبون K_{HF} و K_{H_2O} هر دو بسیار کوچک هستند، به همین جهت ثابت های تعادل برای واکنش های معکوس بسیار بزرگ است. چون معکوس کردن معادله باعث معکوس شدن معادله اثر جرم و در نتیجه معکوس شدن K میشود بنا براین:

$$K_{\text{پیوستگی}} = \frac{1}{K_{\text{تفکیک}}}$$

$$(1) K_{\text{پیوستگی}} = \frac{1}{K_{HF}} = \frac{1}{6.7 \times 10^{-4}} = 1.5 \times 10^3$$

$$(2) K_{\text{پیوستگی}} = \frac{1}{K_{\omega}} = \frac{1}{1 \times 10^{-14}} = 1 \times 10^{14}$$

در مقایسه می بینیم که ضریب پیوستگی H_2O خیلی بزرگ تر از HF است و این نشان میدهد که تمایل OH^{\ominus} برای گرفتن H^{\oplus} خیلی بیشتر از تمایل F^{\ominus} به گرفتن H^{\oplus} است. برای محاسبات کمی، ثابت تعادل هیدرولیز از ترکیب ثابت های تفکیک HF و H_2O بدست می آید.



اگر $[H_2O]$ را حذف کنیم، (چون ثابت است) و $\frac{[HF]}{[F^-]}$ را از رابطه ۱ بگیریم،

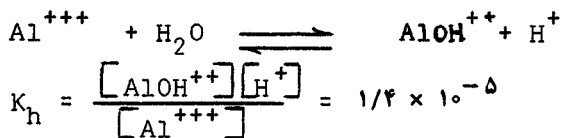
$$\frac{[HF]}{[F^-]} = \frac{[H^+]}{K_{HF}} \quad K_h = \frac{[H^+][OH^-]}{K_{HF}} = \frac{K_{\omega}}{K_{HF}}$$

به این ترتیب مشاهده میکنید که ثابت هیدرولیز، نسبت ثابت تفکیک آب به ثابت تفکیک اسید ضعیف است.

+++++

مثال ۱۴:

غلظت یون هیدروژن در محلول $AlCl_3$ ۰/۱ M چقدر است؟ ثابت هیدرولیز K_h $Al^{+++} = 1/4 \times 10^{-5}$ میباشد.



اگر x مول Al^{+++} هیدرولیز شود، تا تعادل برقرار شود،
در حالت تعادل غلظت اجزاء به قرار زیر است :

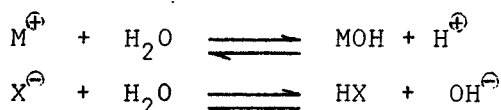
$$\begin{aligned} [\text{Al}^{+++}] &= 0/1 - x \quad \text{mole/liter} \\ [\text{AlOH}^{++}] &= x \quad \text{" " } \\ [\text{H}^+] &= x \quad \text{" " } \end{aligned} \quad K_h = \frac{(x)(x)}{0/1-x} = 1/4 \times 10^{-5}$$

$$x = 1/2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

بنابراین غلظت یون H^{\oplus} در محلول برابر $1/2 \times 10^{-3} \text{ M}$ میباشد.

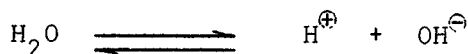
+x+x+x+x+x+x+x+x+x+x+

بطور کلی، معادله هیدرولیز یک یون مثبت و یک یون منفی، به قرار زیر است:



در مورد یون مثبت، محیط اسیدی میشود و در مورد یون منفی، محیط بازی میشود

در هیدرولیز، نمک اضافه شده میتواند در تعادل H_2O اختلال ایجاد نماید. این اختلال را ترکیب، با H^{\oplus} و یا OH^{\ominus} بوجود میآید.



اگر M^{\oplus} اضافه شده، با OH^{\ominus} ترکیب شود، در نتیجه غلظت یون OH^{\ominus}

کم میشود و سیستم با تفکیک مقدار بیشتری آب، دوباره غلظت OH^{\ominus} را تا مین میکند.

در این حالت H^{\oplus} در محلول بیشتر میشود، و محلول اسیدی میشود. بطور مشابه

اگر X^{\ominus} با H^{\oplus} پیوسته شود، غلظت یون H^{\oplus} کاهش یافته و برای جبران این

موضوع، تعادل از چپ به راست پیش میرود تا غلظت H^{\oplus} را تا مین نماید، در

نتیجه OH^{\ominus} بیشتری تولید شده و محیط بازی میشود.

References :

1. Sienko M.J., Plane R.A. Chemistry.
Tokyo, Mc Graw - Hill. c 1981
2. Sienko M.J., Plane R.A. Chemistry.
Principles and Applications,
Tokyo. Mc Graw - Hill. c 1979.
3. Masterton W.L., Slowinski, E.J.
Chemical Principles. Philadelphia.
W.B. Saunders Company. c 1977.

Logarithms

	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

لگا ریتمها ،

	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

ضمیمه شماره ۱. فشار بخار آب در دماهای مختلف

Temperature, °C	Pressure,		Temperature, °C	Pressure,	
	mmHg	atm		mmHg	atm
0	4.6	0.0061	23	21.1	0.0278
1	4.9	0.0065	24	22.4	0.0295
2	5.3	0.0070	25	23.8	0.0313
3	5.7	0.0075	26	25.2	0.0332
4	6.1	0.0080	27	26.7	0.0351
5	6.5	0.0086	28	28.3	0.0372
6	7.0	0.0092	29	30.0	0.0395
7	7.5	0.0099	30	31.8	0.0418
8	8.0	0.0105	35	42.2	0.0555
9	8.6	0.0113	40	55.3	0.0728
10	9.2	0.0121	45	71.9	0.0946
11	9.8	0.0129	50	92.5	0.1217
12	10.5	0.0138	55	118.0	0.1553
13	11.2	0.0147	60	149.4	0.1966
14	12.0	0.0158	65	187.5	0.2467
15	12.8	0.0168	70	233.7	0.3075
16	13.6	0.0179	75	289.1	0.3804
17	14.5	0.0191	80	355.1	0.4672
18	15.5	0.0204	85	433.6	0.5705
19	16.5	0.0217	90	525.8	0.6918
20	17.5	0.0230	95	633.9	0.8341
21	18.7	0.0246	100	760.0	1.0000
22	19.8	0.0261	105	906.1	1.1192

ضمیمه شماره ۲. ثابت تفکیک (اولین مرحله) در 25°C

H_3BO_3	6.0×10^{-10}	HPO_4^{2-}	10^{-12}
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	4.2×10^{-7}	H_2O	1.0×10^{-14}
HCO_3^-	4.8×10^{-11}	H_2S	1.1×10^{-7}
$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	1.8×10^{-5}	HS^-	1×10^{-14}
HCN	4.0×10^{-10}	H_2SO_3	1.3×10^{-2}
$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.8×10^{-5}	HSO_3^-	5.6×10^{-8}
HNO_2	4.5×10^{-4}	HSO_4^-	1.3×10^{-2}
H_3PO_3	1.6×10^{-2}	HF	6.7×10^{-4}
H_2PO_3^-	7×10^{-7}	HOCl	3.2×10^{-8}
H_3PO_4	7.5×10^{-3}	HClO_2	1.1×10^{-2}
H_2PO_4^-	6.2×10^{-8}		

ضمیمه شماره ۳. حاصل ضرب انحلالی (K_{SP}) در $25^{\circ}C$

Mg(OH) ₂	8.9×10^{-12}	NiS	3×10^{-21}
MgF ₂	8×10^{-8}	PtS	8×10^{-73}
MgC ₂ O ₄	8.6×10^{-5}	Cu(OH) ₂	1.6×10^{-19}
Ca(OH) ₂	1.3×10^{-6}	CuS	8×10^{-37}
CaF ₂	1.7×10^{-10}	AgCl	1.7×10^{-10}
CaCO ₃	4.7×10^{-9}	AgBr	5.0×10^{-13}
CaSO ₄	2.4×10^{-5}	AgI	8.5×10^{-17}
CaC ₂ O ₄	1.3×10^{-9}	AgCN	1.6×10^{-14}
Sr(OH) ₂	3.2×10^{-4}	Ag ₂ S	5.5×10^{-51}
SrSO ₄	7.6×10^{-7}	ZnS	1×10^{-22}
SrCrO ₄	3.6×10^{-5}	CdS	1.0×10^{-28}
Ba(OH) ₂	5.0×10^{-3}	Hg ₂ Cl ₂	1.1×10^{-18}
BaSO ₄	1.5×10^{-9}	Hg ₂ Br ₂	1.3×10^{-22}
BaCrO ₄	8.5×10^{-11}	Hg ₂ I ₂	4.5×10^{-29}
Cr(OH) ₃	6.7×10^{-31}	HgS	1.6×10^{-54}
Mn(OH) ₂	2×10^{-13}	Al(OH) ₃	5×10^{-33}
MnS	7×10^{-16}	SnS	1×10^{-26}
FeS	4×10^{-19}	Pb(OH) ₂	4.2×10^{-15}
Fe(OH) ₃	6×10^{-38}	PbCl ₂	1.6×10^{-5}
CoS	5×10^{-22}	PbS	7×10^{-29}

ضمیمه شماره ۴. شعاع اتمی و شعاع یونی موثر

Ac ³⁺	0.112	C ⁰	0.077	Er ⁰	0.158	In ⁰	0.150
Ag ⁰	0.134	C ⁴⁺	0.016	Er ³⁺	0.089	In ³⁺	0.080
Ag ⁺	0.115	Ca ⁰	0.174	Eu ⁰	0.185	Ir ⁰	0.127
Ag ²⁺	0.094	Ca ²⁺	0.100	Eu ²⁺	0.117	Ir ⁴⁺	0.0625
Ag ³⁺	0.075	Cd ⁰	0.141	Eu ³⁺	0.0947	K ⁰	0.196
Al ⁰	0.130	Cd ²⁺	0.095	F ⁰	0.071	K ⁺	0.138
Al ³⁺	0.0535	Ce ⁰	0.165	F ⁻	0.133	La ⁰	0.169
Am ³⁺	0.0975	Ce ³⁺	0.101	Fe ⁰	0.117	La ³⁺	0.103
Am ⁴⁺	0.085	Ce ⁴⁺	0.087	Fe ²⁺	0.078	Li ⁰	0.134
As ⁰	0.122	Cf ³⁺	0.095	Fe ³⁺	0.0645	Li ⁺	0.076
As ³⁺	0.058	Cf ⁴⁺	0.0821	Ga ⁰	0.12	Lu ⁰	0.156
As ⁵⁺	0.046	Cl ⁰	0.099	Ga ³⁺	0.062	Lu ³⁺	0.086
Au ⁰	0.134	Cl ⁻¹	0.181	Gd ⁰	0.162	Mg ⁰	0.145
Au ⁺	0.137	Cl ⁷⁺	0.027	Gd ³⁺	0.0938	Mg ²⁺	0.072
Au ³⁺	0.085	Cm ³⁺	0.097	Ge ⁰	0.122	Mn ⁰	0.117
B ⁰	0.090	Cm ⁴⁺	0.085	Ge ²⁺	0.073	Mn ²⁺	0.083
B ³⁺	0.027	Co ⁰	0.116	Ge ⁴⁺	0.053	Mn ³⁺	0.065
Ba ⁰	0.198	Co ²⁺	0.065	H ⁰	0.037	Mn ⁴⁺	0.053
Ba ²⁺	0.135	Co ³⁺	0.0545	H ⁻	0.144	Mn ⁷⁺	0.046
Be ⁰	0.125	Cr ⁰	0.118	Hf ⁰	0.144	Mo ⁰	0.130
Be ²⁺	0.045	Cr ²⁺	0.080	Hf ⁴⁺	0.071	Mo ⁴⁺	0.065
Bi ⁰	0.15	Cr ³⁺	0.0615	Hg ⁰	0.144	Mo ⁶⁺	0.059
Bi ³⁺	0.103	Cr ⁶⁺	0.044	Hg ⁺	0.119	N ⁰	0.075
Bi ⁵⁺	0.076	Cs ⁰	0.235	Hg ²⁺	0.102	N ³⁻	0.146
Bk ³⁺	0.096	Cs ⁺	0.167	Ho ⁰	0.158	N ³⁺	0.016
Bk ⁴⁺	0.083	Cu ⁰	0.117	Ho ³⁺	0.0901	N ⁵⁺	0.013
Br ⁰	0.114	Cu ⁺	0.077	I ⁰	0.133	Na ⁰	0.154
Br ⁻	0.196	Cu ²⁺	0.073	I ⁻	0.220	Na ⁺	0.102
Br ³⁺	0.059	Dy ⁰	0.160	I ⁵⁺	0.095	Nb ⁰	0.134
Br ⁵⁺	0.031	Dy ³⁺	0.0912	I ⁷⁺	0.053	Nb ³⁺	0.072
Br ⁷⁺	0.025						

ضمیمہ شماره ۴. شعاع اتمی وشعاع یونی موثر

Nb ⁴⁺	0.068	Pt ⁰	0.130	Si ⁰	0.118	Tl ³⁺	0.089
Nb ⁵⁺	0.064	Pt ²⁺	0.080	Si ⁴⁺	0.040	Tm ⁰	0.158
Nd ⁰	0.164	Pt ⁴⁺	0.0625	Sm ⁰	0.162	Tm ³⁺	0.088
Nd ³⁺	0.0983	Pu ³⁺	0.100	Sm ²⁺	0.117	U ⁰	0.142
Ni ⁰	0.115	Pu ⁴⁺	0.086	Sm ³⁺	0.0958	U ³⁺	0.103
Ni ²⁺	0.069	Ra ²⁺	0.126	Sn ⁰	0.140	U ⁴⁺	0.089
Np ³⁺	0.101	Rb ⁰	0.216	Sn ⁴⁺	0.069	U ⁶⁺	0.073
Np ⁴⁺	0.087	Rb ⁺	0.152	Sr ⁰	0.191	V ⁰	0.122
Np ⁵⁺	0.075	Re ⁰	0.128	Sr ²⁺	0.118	V ²⁺	0.079
O ⁰	0.073	Re ⁴⁺	0.063	Ta ⁰	0.134	V ³⁺	0.064
O ²⁻	0.140	Re ⁶⁺	0.055	Ta ³⁺	0.072	V ⁴⁺	0.058
Os ⁰	0.126	Re ⁷⁺	0.053	Ta ⁴⁺	0.068	V ⁵⁺	0.054
Os ⁴⁺	0.063	Rh ⁰	0.125	Ta ⁵⁺	0.064	W ⁰	0.130
P ⁰	0.110	Rh ³⁺	0.0665	Tb ⁰	0.161	W ⁴⁺	0.066
P ³⁺	0.044	Rh ⁴⁺	0.060	Tb ³⁺	0.0923	W ⁵⁺	0.062
P ⁵⁺	0.038	Ru ⁰	0.125	Tb ⁴⁺	0.076	W ⁶⁺	0.060
Pa ³⁺	0.104	Ru ³⁺	0.068	Tc ⁰	0.127	Y ⁰	0.162
Pb ⁰	0.154	Ru ⁴⁺	0.062	Tc ⁴⁺	0.0645	Y ³⁺	0.090
Pb ²⁺	0.119	S ⁰	0.102	Tc ⁷⁺	0.056	Yb ⁰	0.170
Pb ⁴⁺	0.078	S ²⁻	0.184	Te ⁰	0.135	Yb ²⁺	0.102
Pd ⁰	0.128	S ⁴⁺	0.037	Te ²⁻	0.221	Yb ³⁺	0.0868
Pd ²⁺	0.086	S ⁸⁺	0.012	Te ⁴⁺	0.097	Zn ⁰	0.125
Pd ⁴⁺	0.062	Sb ⁰	0.143	Te ⁶⁺	0.056	Zn ²⁺	0.074
Pm ⁰	0.163	Sb ³⁺	0.076	Th ⁰	0.165	Zr ⁰	0.145
Pm ³⁺	0.097	Sb ⁵⁺	0.060	Th ⁴⁺	0.094	Zr ⁴⁺	0.072
Po ⁰	0.153	Sc ⁰	0.144	Ti ⁰	0.132		
Po ⁴⁺	0.094	Sc ³⁺	0.0745	Ti ²⁺	0.086		
Po ⁶⁺	0.067	Se ⁰	0.117	Ti ³⁺	0.067		
Pr ⁰	0.164	Se ²⁻	0.198	Ti ⁴⁺	0.061		
Pr ³⁺	0.099	Se ⁴⁺	0.050	Tl ⁰	0.155		
Pr ⁴⁺	0.085	Se ⁶⁺	0.042	Tl ⁺	0.150		

$(^{12}\text{C} = 12.0000 \text{ amu})$

اوزان اتمی عناصر

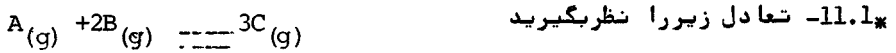
Element	Symbol	Atomic number	Atomic weight	Element	Symbol	Atomic number	Atomic weight
Actinium	Ac	89	(227)	Mendelevium	Md	101	(256)
Aluminum	Al	13	26.9815	Mercury	Hg	80	200.59
Americium	Am	95	(243)	Molybdenum	Mo	42	95.94
Antimony	Sb	51	121.75	Neodymium	Nd	60	144.24
Argon	Ar	18	39.948	Neon	Ne	10	20.179
Arsenic	As	33	74.9216	Neptunium	Np	93	237.0482
Astatine	At	85	(210)	Nickel	Ni	28	58.71
Barium	Ba	56	137.34	Niobium	Nb	41	92.9064
Berkelium	Bk	97	(249)	Nitrogen	N	7	14.0067
Beryllium	Be	4	9.01218	Nobelium	No	102	(254)
Bismuth	Bi	83	208.9806	Osmium	Os	76	190.2
Boron	B	5	10.81	Oxygen	O	8	15.9994
Bromine	Br	35	79.904	Palladium	Pd	46	106.4
Cadmium	Cd	48	112.40	Phosphorus	P	15	30.9738
Calcium	Ca	20	40.08	Platinum	Pt	78	195.09
Californium	Cf	98	(251)	Plutonium	Pu	94	(242)
Carbon	C	6	12.011	Polonium	Po	84	(210)
Cerium	Ce	58	140.12	Potassium	K	19	39.102
Cesium	Cs	55	132.9055	Praseodymium	Pr	59	140.9077
Chlorine	Cl	17	35.453	Promethium	Pm	61	(145)
Chromium	Cr	24	51.996	Protactinium	Pa	91	231.0359
Cobalt	Co	27	58.9332	Radium	Ra	88	226.0254
Copper	Cu	29	63.546	Radon	Rn	86	(222)
Curium	Cm	96	(247)	Rhenium	Re	75	186.2
Dysprosium	Cy	66	162.50	Rhodium	Rh	45	102.9055
Einsteinium	Es	99	(254)	Rubidium	Rb	37	85.4678
Erbium	Er	68	167.26	Ruthenium	Ru	44	101.07
Europium	Eu	63	151.96	Samarium	Sm	62	150.4
Fermium	Fm	100	(253)	Scandium	Sc	21	44.9559
Fluorine	F	9	18.9984	Selenium	Se	34	78.96
Francium	Fr	87	(223)	Silicon	Si	14	28.086
Gadolinium	Gd	64	157.25	Silver	Ag	47	107.868
Gallium	Ga	31	69.72	Sodium	Na	11	22.9898
Germanium	Ge	32	72.59	Strontium	Sr	38	87.62
Gold	Au	79	196.9665	Sulfur	S	16	32.06
Hafnium	Hf	72	178.49	Tantalum	Ta	73	180.9479
Hahnium	Ha	105	(260)	Technetium	Tc	43	98.9062
Helium	He	2	4.00260	Tellurium	Te	52	127.60
Holmium	Ho	67	164.9303	Terbium	Tb	65	158.9254
Hydrogen	H	1	1.0080	Thallium	Tl	81	204.37
Indium	In	49	114.82	Thorium	Th	90	232.0381
Iodine	I	53	126.9045	Thulium	Tm	69	168.9342
Iridium	Ir	77	192.22	Tin	Sn	50	118.69
Iron	Fe	26	55.847	Titanium	Ti	22	47.90
Krypton	Kr	36	83.80	Tungsten	W	74	183.85
Kurchatovium	Ku	104	(257)	Uranium	U	92	238.029
Lanthanum	La	57	138.9055	Vanadium	V	23	50.9414
Lawrencium	Lr	103	(257)	Xenon	Xe	54	131.30
Lead	Pb	82	207.2	Ytterbium	Yb	70	173.04
Lithium	Li	3	6.941	Yttrium	Y	39	88.9059
Lutetium	Lu	71	174.97	Zinc	Zn	30	65.37
Magnesium	Mg	12	24.305	Zirconium	Zr	40	91.22
Manganese	Mn	25	54.9380				

جدول تناوبی عناصر

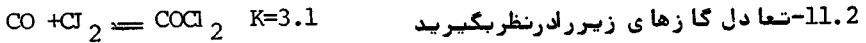
گروه
تناوب

	I	II											III	IV	V	VI	VII	0	
1	H 1																		He 2
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9		Ne 10
3	Na 11	Mg 12	عناصر واسطه										Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18	
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36	
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54	
6	Cs 55	Ba 56	* 57--71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86	
7	Fr 87	Ra 88	† 89-103	Ku 104	Ha 105														

*	La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
†	Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103



اگر در حالت تعادل $[A]=0.01$ و $[B]=0.02$ و $[C]=0.03$ باشد K چقدر است؟



اگر غلظت $COCl_2 = 0.1 M$ و غلظت $CO = 0.2 M$ باشد غلظت مولی Cl_2 چقدر است؟

11.3* - شیره معده انسان دارای $pH=1$ و $pH=3$ می باشد برای هر یک از این

شرایط غلظت یون OH^- را محاسبه نمایید.

11.4* - برای اسید ضعیف HCN ثابت تفکیک 4×10^{-10} است در هر یک از غلظت های

زیر، غلظت H^+ را محاسبه کنید.

(a) $0.1 M$ از HCN

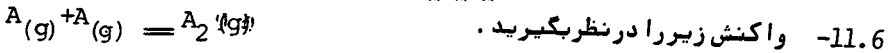
(b) $0.04 M$ از HCN

11.5* - جامدیونی کرومات استرونیسیم $Sr^{++}CrO_4^{--}$ دارای ضریب انحلالی

3.6×10^{-5} است. تعیین کنید:

(a) چندمول از آن در یک لیتر آب حل میشود.

(b) چندمول از آن در یک لیتر محلول $0.5 M Na_2CrO_4$ حل میشود.



اگر غلظت اولیه $A(g) = 0.1 M$ و غلظت تعادل آن $0.02 M$ باشد مقدار K را محاسبه نمایید.



ثابت تعادل مساوی 6.45×10^5 می باشد. تعیین کنیدکه:

(a) درجه غلظتی از O_2 غلظت NO مساوی غلظت NO_2 میشود.

(b) درجه غلظتی از O_2 غلظت NO_2 صدبرابر غلظت NO میشود.

* 11.8 - pH هریک از محلول های زیر را محاسبه نمائید .

(a) 0.1 M از HCl

(b) 0.01 M از NaOH

(c) 100 میلی لیتر محلولی که از مخلوط کردن 10 میلی لیتر محلول a و

90 میلی لیتر محلول b بدست آمده است .

* 11.9 - غلظت یون هیدروژن را در محلولی که از اضافه کردن 3×10^{-2} مول HCl به

100 میلی لیتر محلول با حاوی 1M HF و 1M NaF می باشد محاسبه کنید .

* 11.10 - pH یک محلول 0.25 M از HCN برابر 5 است . K تفکیک را محاسبه کنید .

* 11.11 - اگر محلول 0.5M اسید استیک را 20 مرتبه رقیق کنیم در مدت تفکیک چقدر فرق

میکنند؟

* 11.12 - pH هریک از محلول های زیر را محاسبه نمائید . فرض کنید که حجم نهایی

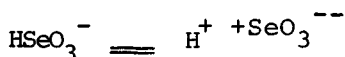
مجموع حجم های اضافه شده می باشد .

(a) 50 میلی لیتر 0.01M از HCl و 10 میلی لیتر 0.2M از KOH

(b) 120 میلی لیتر از HCl و 20 میلی لیتر 0.2M از NaOH

(c) 30 میلی لیتر 0.25 M از HCl و 15 میلی لیتر 0.05M از NaOH

* 11.13 - برای تعادل زیر $K = 2.5 \times 10^{-7}$ می باشد .



pH محلول 0.25 M از K_2SeO_3 را محاسبه کنید .

* 11.14 - یک محلول حاوی یونهای Zn^{++} و Cu^{++} و S^{--} است غلظت هریک از این

یون ها در محلول بقرا زیر است .

$$[\text{Cu}^{++}] = [\text{Zn}^{++}] = 0.02 \text{ M}$$

$$[\text{S}^{--}] = 1 \times 10^{-22} \text{ M}$$

آیا در این محلول رسوب تشکیل میشود؟

$$K_{sp} \text{S}_{\text{Zn}} = 1 \times 10^{-22}$$

$$K_{sp} \text{S}_{\text{Cu}} = 8 \times 10^{-37}$$

فصل اول:

1.2	(a) 7530 ڈول	(b) 1340 ڈول
1.6		1.34g/cm^3
1.8	0.701	ڈول
1.9	(a) انرژى جنبشى	گرم. درجہ (b) جہاز برابر
1.12	(a) 1160 گرام	(b) 293 گرم

فصل دوم:

2.4	55.9 گرم	
2.5	(a) 39.1' گرم	(b) 3762 مول, 2.26×10^{23} اتم
2.9	(a) 6.02×10^{25}	(b) 1.5×10^{25} (c) 25
2.10	(a) 8.07×10^{22}	(b) 2.53×10^{24} (c) 4.69×10^{23}
	(d) 9.03×10^{24}	
2.12	وزن اتمى 63.9 مس	
2.14	3.26×10^{19} اتم	

فصل سوم:

3.13	1740 کیلوژول	
3.21	(a) 490 کیلوژول (b) 82 کیلوژول (c) 346 کیلوژول	
3.23	4.04cm^3 حجم و دانسیته	13.8g/cm^3

فصل چہارم:

4.20	3.04 برابر
------	------------

فصل پنجم:

0.0625 (c)	1.66 (b)	5.55 (a)	5.4
27.2 (c) گرم	7.51 (b) گرم	20.4 (a) گرم	5.8
	37.5 (b) گرم	41.3 (a) گرم	5.11
4.20 (c)	8 (b) گرم	15.1 (a) گرم	5.13
	1.909 (b)	0.0907 (a)	5.15
		$C_7H_5NO_3$	5.16
27.9 گرم اکی والان اکسیژن 8 گرم	(b) اکی والان آهن	2 (a) اکی والان مول	5.18

فصل ششم:

-124^0C	(b)	174^0C	(a)	6.2
$1/2, 1/2$		$g/v=MP/RT$		6.3
		0.0227 مول		6.7
		5.9 لیتر		6.9
		8.2 لیتر		6.10
		C_4H_6	$n=4$	6.12
1.05×10^{24} (c)	3.13×10^{23} (b)	3.28×10^{23} (a)		6.13
		20.8 لیتر		6.14
C_5H_{12} مول 0.147, C_5H_8 مول 0.452	(b) C_5H_{12} , C_5H_8	(a)		6.16
		2 اتمسفر		6.17

فصل هفتم:

0.706 نانومتر	7.1
---------------	-----

			AB_3C		7.3
6.026×10^{23}	(c)	1.064×10^8	(b)	3cm	(a) 7.5
				0.087	7.7
				گرم 1200	7.8
5.89×10^4	(c)	6.13×10^3	(b)	cm^2	28.2 (a) 7.10
				6×10^{23}	7.11

فصل هشتم:

				100.21^0C	-0.744^0C	8.2
40ml	(c)	800ml	(b)	50ml	(a)	8.5
0.01(d)	, 0.02	(c)	, 0.1	(b)	, 0.4	(a) 8.6
				125 میلی لیتر		8.8
H_2O	%24.3	, K_2SO_4	%59.2	, $NaNO_3$	%16.5	8.9
				گرم 326		8.11
				765 میلی لیتر		8.12
				0.480 N		8.14
				گرم 75	, گرم 47.3	8.15
				4.16	, 3.42	8.16
				-6.86^0C		8.18
0.56M	Cl^-	,	0.24M Ca^{++}	,	0.08 M Na^+	8.19
			6.19M NaCl	,	4.85M KCl	8.20
0.0125M	OH^-	,	0.0225M Na^+	,	0.01M Cl^-	8.21

فصل نهم:

151 (c) زول	(b) 113 زول	(a) 16.7 زول	9.1
		4.78 کیلو زول	9.2
		37.9 کیلو زول	9.3
(b) بالاتراز 274 درجه کلمین	0.36 کیلو زول	(a) 1-18 کیلو زول	9.4
		-14.9 کیلو زول	9.5
		7.39 کیلو زول	9.6

فصل دهم:

		2×10^{-3}	s^{-1}	10.1
		واکنش از درجه دوم است		10.2
0.003 (c)	0.18 (b)	0.1	(a)	10.3
	0.025 (e)	0.2	(d)	

فصل یازدهم:

		6.75	11.1
	1×10^{-11}	, 1×10^{-13}	11.3
	7.2×10^{-5} (b)	6.10^{-3} (a)	11.5
		100	11.6
3 (c)	12 (b)	1 (a)	11.8
		1.2×10^{-3}	11.9
		4×10^{-10}	11.10
	از 0.6 به 2.7 درصد		11.11
		10	11.13